

І.М. Гасюк

## Складні шпінельні оксиди як перспективні матеріали електродів літійових джерел струму (огляд)

*Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м.Івано-Франківськ, email: [gasyukim@pu.if.ua](mailto:gasyukim@pu.if.ua), тел: +(0342) 59-60-00*

Проведено аналіз літературних даних щодо використання складних оксидних матеріалів із шпінельною структурою у ролі електродно-активних елементів літійових джерел струму. Окремо розглянуті анодні та катодні підсистеми пристроїв, зосереджено увагу на механізмах інтеркаляції-деінтеркаляції літію у кристалічну ґратку шпінелі з позицій фазових трансформацій. Описано як широко досліджені літій-марганцеві та літій-титанові оксиди-шпінеліди, так і новітні матеріали на основі літій-залізної шпінелі та оксиди-ванадати, окреслено перспективи їх вивчення. На прикладі проаналізованих систем обговорені можливі способи модифікації та подальшого вдосконалення шпінельних структур для їх електрохімічного застосування.

**Ключові слова:** літійове джерело струму, шпінель, електрод,

*Стаття постуила до редакції 12.12.2010; прийнята до друку 15.03.2011.*

### Зміст

#### Вступ

1. Літій-титанова шпінель
2. Літій-марганцева шпінель
3. Літій-кобальтова та літій-залізна шпінелі
4. Інші електродні матеріали із структурою шпінелі

#### Висновки

#### Література

### Вступ

Підвищення експлуатаційних характеристик літійових джерел струму (ЛДС) з моменту початку їх промислового виробництва та експлуатації (приблизно з 1992р.) становить 35-40 %. Це стало результатом проведених у всьому світі інтенсивних досліджень можливостей створення нових і удосконалення існуючих електродних матеріалів та електролітів. При цьому зусилля науковців спрямовані на вирішення ряду практичних задач [[1]]:

- підвищення питомих ємнісних і енергетичних характеристик ЛДС;
- зниження незворотної ємності літій-іонних акумуляторів (ЛІА) у першому циклі заряду-розряду;

- зниження деградації характеристик джерела у процесі циклювання і зберігання ЛІА, у першу чергу, в агресивних середовищах та за підвищених температур;
- покращення експлуатаційних параметрів ЛДС за понижених температур;
- зниження собівартості джерел струму;
- підвищення пожежо- і вибухобезпечності;
- зниження екологічної небезпеки.

Високі ємнісні та енергетичні характеристики ЛДС у порівнянні із традиційними хімічними джерелами струму забезпечуються, в першу чергу, процесом інтеркаляції (чи деінтеркаляції) іонів літію у кристалічну структуру матеріалу-“господаря”, яким може служити, у принципі, будь-яка твердотільна система, кристалічна ґратка якої передбачає існування зв’язаних порожніх – “гостьових” позицій для

впровадження літію без зміни просторової симетрії матеріалу-“господаря” [[2]]. Крім того, катод-анодна пара речовин повинна забезпечувати високу, чи принаймні, достатню різницю потенціалів, що забезпечує протікання електрохімічної реакції за участю перенесеного літію. Зважаючи на виключну складність теоретичного опису процесів інтеркаляції-деінтеркаляції літію у шаруваті, каналні чи тримірні структури, більшість робіт з підбору катод-електродної пари та апротонного електроліту, що забезпечує роботу первинного ЛДС чи ЛПА, залишаються суто емпіричними. Результати таких досліджень репрезентовані у сотнях статей, патентів, монографій і регулярних оглядів, наприклад [[1]-[7]]. У таких роботах, як правило, проводиться детальний аналіз існуючих систем, які вико-рстовуються чи мають перспективу використання у ролі анодів, катодів чи електролітів ЛДС, аналізуються шляхи вдосконалення цих систем, можливості їх модифікації. Біля 90% публікацій цієї тематики, що виходять щорічно, присвячені саме дослідженню електродних матеріалів ЛДС.

Основними мотивами відмови від використання у ролі аноду металічного літію та пошуку літійнасиченого інтеркалату з низьким потенціалом відносно  $\text{Li/Li}^+$  є пожежо- та вибухонебезпечність елементів із літєвим анодом [[8]] та зниження експлуатаційних характеристик пристрою за рахунок формування пасиваційних шарів на поверхні металічного літію у процесі експлуатації ЛПА [[9]]. Традиційно проблема у значній мірі вирішується шляхом використання літій-інтеркальованих вуглецевих та графітових матеріалів, літєвих сплавів, насичених літєм структур на основі олова  $\text{Au}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{FeSn}$ ,  $\text{SnSb}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  та ін. [[1]; [8]; [9]].

Теоретична ємність кремнію (для інтеркаляту  $\text{Si}_5\text{Li}_{22}$  вона складає 4199  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ ) робить перспективним використання цієї речовини у різних модифікаціях (мікро- та нанопорошки, диспергований кремній у активній чи неактивній матриці, тонкоплівочний кремній) [[10]]. Проте висока вартість виготовлення кремнієвих систем нівелює його потенційні експлуатаційні характеристики у плані комерційного виробництва таких анодів.

Підвищення робочої напруги елемента струму, його питомих ємнісних і енергетичних характеристик є причиною пошуку і вдосконалення матеріалів, що можуть служити катодом як первинних джерел, так і акумуляторів струму. В ролі активного матеріалу позитивного електроду за період розвитку ЛПА інтенсивно досліджувались  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ . Переваги та недоліки цих матеріалів, їх структура та властивості, методи синтезу детально розглянуті у багатьох статтях та оглядах, напр., [[11]]. Ці системи володіють високою номінальною напругою відносно  $\text{Li/Li}^+$ , достатньо пологою розрядною кривою, задовільною ефективністю заряд-розрядних процесів, доброю ємністю і цикльованістю [[12]]. Елементи та батареї на основі літійованих кобальтитів та нікелатів мають прийнятний саморозряд, а самі речовини легко синтезуються у промислових масштабах. Це пояснює

найбільш широке використання різними виробниками саме кобальтиту літію  $\text{LiCoO}_2$ , що забезпечує зворотну ємність додатних електродів 135-150  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  при циклюванні в діапазоні напруг 2,5-4,3 В. Сучасні дослідження  $\text{LiCoO}_2$ , спрямовані на покращення експлуатаційних характеристик, полягають у розробці різних методів синтезу, легування та мультилегування іонами, модифікацію шляхом нанесення поверхневих покриттів і т.п., що дозволило, поряд з кобальтитом літію, вико ристовувати і кобальт-заміщені літій-нікелеві оксиди [[13]]. Шарувата структура таких систем є основною причиною їх придатності для використання в літій-іонних електрохімічних системах.

Незважаючи на комерційний успіх, катоди на основі оксидів кобальту мають два суттєві недоліки [[3]]:

1) кобальт є дорогим і дуже токсичним, а отже, постає проблема високої вартості та безпечної утилізації джерела струму;

2) приблизно тільки половина іонів літію може бути деінтеркальована із оксиду кобальту без втрати кисню та окислення електроліту, що спричиняє небезпеку вибуху для батарей великих типорозмірів.

Активні пошуки способів стабілізації структури кобальтиту літію у процесах заряду-розряду елемента привели до певних суттєвих успіхів, але в цілому вони не вирішують всього кола окреслених проблем.

В останні кілька років увагу дослідників катодних і анодних матеріалів ЛПА привернули складні оксиди, які кристалізуються у структуру типу прямої (просторова група  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ) або оберненої ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ) шпінелі. Завдяки своїй будові та наявній сітці незаповнених октаедрично- та тетраедрично-скоординованих позицій (рис.1), високій стабільності при значних ступенях нестехіометрії ці речовини є

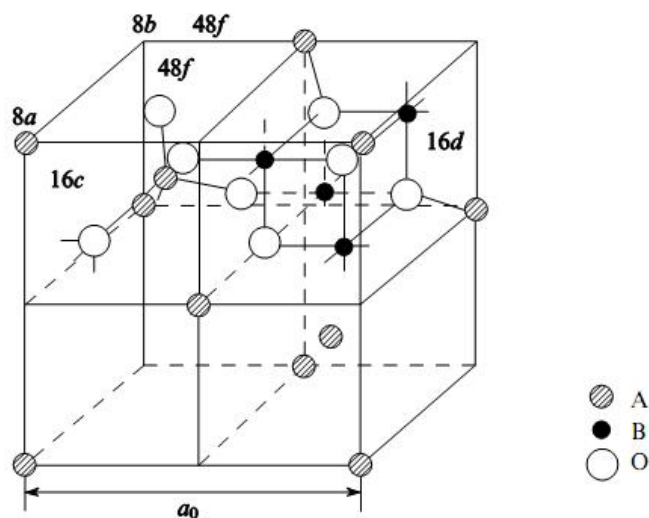


Рис. 1. Кристалографічні позиції оксидної шпінелі  $\text{AB}_2\text{O}_4$ .

перспективними матеріалами для інтеркаляції та деінтеркаляції літію, а незліченно можливі комбінації іонів заміщення (завдяки чому шпінельні оксиди

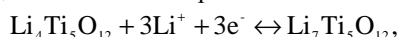
названо фазами змінного складу) дозволяють створити речовину з необхідним потенціалом відносно  $\text{Li}/\text{Li}^+$  та використовувати її як у катодній, так і у анодній підсистемі літій-іонного акумулятора.

У представленій оглядовій статті зроблено спробу аналізу використання складних шпінельних оксидів у ролі катодних та анодних матриць літєвих джерел струму.

## I. Літій-титанова шпінель

Однією з найбільш суттєвих переваг використання літій-титанової шпінелі  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  як анодної підсистеми ЛПА у порівнянні із широко-застосовуваними вуглецевими анодними матеріалами є її унікально високі швидкісні можливості при циклюванні та висока стабільність у процесах заряду-розряду [[14]-[17]]. У вихідному складі низька питома ємність і висока ціна не дозволяють цьому матеріалу повноцінно конкурувати з вуглецем при виробництві ЛПА, проте кількість літію в таких структурах може зворотно варіюватися у широких межах без суттєвої зміни кристалічної структури [[14]; [15]]. Особливості розподілу катіонів за підґратками, розміри каналів іонного переносу визначають величину високої літєвої провідності, а можливість впроваджувати іони різних металів або застосовувати різноманітні синтезні методи для керування морфологією частинок дозволяють оптимізувати склад і електрохімічні властивості літєвого титанату.

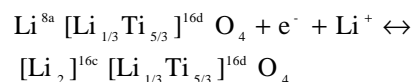
Електроодний потенціал  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  відносно  $\text{Li}/\text{Li}^+$  складає величину 1,55 В [[14]], що дозволяє реалізувати у парі з катодом  $\text{LiCoPO}_4$  електрохімічну систему з напругою відкритого кола 5 В [[15]], з катодом  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$  - 3,5 В [[16]; [17]]. Запропонований електрохімічний процес на аноді можна описати рівнянням



$$U = -1,5 \text{ V}.$$

Циклічні вольтамерометричні дослідження [[14]] показують наявність тільки одного електрохімічного піку, що свідчить про інтеркаляцію-деінтеркаляцію іонів літію у однорідні кристалографічні позиції. У роботі [[18]] запропоновано механізм впровадження літію, згідно якого у процесах інтеркаляції-деінтеркаляції задіяні незаповнені 8a- (тетраедричні) позиції з енергією активації іонної провідності 0,4 eВ.

Синтез за схемою золь-гель технології [[19]] дозволив отримати однофазну літій-титанову шпінель з майже рівномірним розподілом частинок за розміром, що визначає високу ( $10 \text{ м}^2/\text{г}$ ) питому поверхню матеріалу. На противагу [[18]], у роботі стверджується, що інтеркаляційна ємність матеріалу забезпечується кількістю незаповнених октаедричних позицій, при цьому коефіцієнт дифузії літію в матеріалі складає біля  $2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , а електрично стимульована інтеркаляція-деінтеркаляція літію здійснюється за схемою



де 8a-, 16d- та 16c- індексами позначено відповідно тетраедричні, заповнені октаедричні та вільні октаедричні позиції. У результаті впровадження максимально можливої кількості літію у титанову шпінель утворюється щільноупакована гратка типу кам'яної солі. Такий підхід дає змогу пояснити високу питому ємність матеріалу [[14]; [17]], що складає величину  $173 \text{ мА} \cdot \text{год}/\text{г}$  і є близькою до теоретичного значення.

Залежність електродних характеристик літій-титанової оксидної шпінелі від розміру та морфології частинок матеріалу [[20]] дозволяє зробити висновки про те, що участь у інтеркаляційних процесах бере тільки частина об'єму зерен на їх поверхні. Так, у [[21]] показано, що потенційна ємність майже монорозмірних (350 нм)  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  є вищою, ніж аналогічний параметр частинок розміром 700 нм ( $148 \text{ мА} \cdot \text{год}/\text{г}$  і  $133 \text{ мА} \cdot \text{год}/\text{г}$  відповідно) У поєднанні з катодом із  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  та твердим полімерним електролітом [[22]] вдалося отримати високоефективне джерело на основі механоактивованого аноду  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Ємність такої системи досягає значень  $150 \text{ мА} \cdot \text{год}/\text{г}$ . У роботі [[23]] для високооднорідних частинок літій-титанової шпінелі з розміром  $\sim 200 \text{ нм}$  спостерігали зменшення питомої ємності від  $171$  до  $150 \text{ мА} \cdot \text{год}/\text{г}$  у процесі перших 35 циклів розряду за густини струму  $0,5 \text{ мА}/\text{см}^2$ . Значна кількість досліджень [[24]; [25] та ін.] підтверджують значення робочої напруги  $\sim 1,8 \text{ В}$  комірок на основі літій-марганцевої та літій-титанової шпінелей та середню питому ємність  $\sim 150 \text{ мА} \cdot \text{год}/\text{г}$  анодного матеріалу. При цьому структурні дослідження інтеркальованої та деінтеркальованої шпінелі  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  свідчать про незначну ( $<1\%$ ) зміну об'єму гратки у процесах електрохімічного впровадження літію.

Значного підвищення ємності анодних підсистем літій-іонних акумуляторів вдалося досягнути шляхом створення композитного матеріалу  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} - \text{SnO}_2$  [[26]]. Поверхня частинок літєвого титанату покривалася  $\text{SnO}_2$  методом напилення. Розрядна ємність при цьому підвищувалась до аномального значення  $471 \text{ мА} \cdot \text{год}/\text{г}$ , а зворотна ємність складала  $236 \text{ мА} \cdot \text{год}/\text{г}$  після 16 циклів розряду. Кінетичні характеристики електродів ЛДС розглядалися авторами [[20]]. Для літій-титанової шпінелі електрохімічними, імпедансними та гальваностатичними методами було показано, що швидкість процесів заряд-розряду систем змішаної (іонної та електронної) провідності напряму залежить від ефективності електронного переносу. Високі значення електронної провідності дозволяють уникнути незворотних фазових перетворень у процесах інтеркаляції-деінтеркаляції літію. Такий механізм, очевидно, має місце і при поверхневій модифікації нанодисперсного літєвого титанату

[[26]]. Електронна провідність  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  є значно нижчою, ніж катодного матеріалу на основі кобальтиту літію чи літій-марганцевої шпінелі, що визначає задачу збільшення провідних властивостей матеріалу шляхом створення композитів чи легуванням. Неізовалентне заміщення іонів  $\text{Ti}^{4+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$  у шпінелі [[27]; [28]] дозволяє збільшити електронну складову провідності з  $10^{-8}$  См/см до  $2 \cdot 10^{-3}$  См/см, і таким чином, зробити матеріал більш перспективним у застосуванні.

На даний час інформація про інші шпінелеподібні матеріали з низьким електричним потенціалом відносно  $\text{Li}/\text{Li}^+$  у літературі відсутня. За виключенням літійового титанату, дослідження в цьому напрямі стосуються в основному матеріалів катодних підсистем ЛДС.

## II. Літій-марганцева шпінель

В останні роки появилася значна кількість робіт із використанням у ролі катодних матеріалів складних літійованих оксидів марганцю. Фазова діаграма стану системи  $\text{Li} - \text{Mn} - \text{O}$  (рис.2) [[5]; [6]]

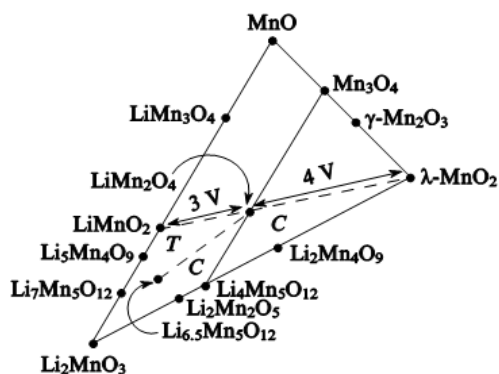


Рис. 2. Фрагмент ізотермічного перерізу фазової діаграми потрійної системи  $\text{Li-Mn-O}$  [[6]].

містить широку концентраційну ділянку фаз, придатних до зворотної інтеркаляції літію. У ряді оксидів  $\lambda\text{-MnO}_2 - \text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{LiMnO}_2 - \text{Li}_7\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  всі фази мають шпінельну структуру з кубічною сингонією. Їх розряд у комірках з літійовим анодом відповідає області напруг  $\sim 3\text{-}4$  В і питомій ємності 110-140  $\text{mA} \cdot \text{год}/\text{г}$ .

Найдетальніше вивчені процеси в електрохімічній комірці  $\text{Li}$  – органічний розчин електроліту –  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ . При  $x = 1$  у випадку нормальної шпінелі літій може заповнювати як тетраедричні, так і октаедричні пустоти. У структуру інтеркалюється принаймні ще один атом літію на формульну одиницю. Алмазоподібна сітка порожнин шпінельної структури, утворена із дотичних гранями окта- та тетрапустот, частина з яких є незаповненою, дозволяє літію переміщатися у всіх трьох напрямках. Проте навіть за відсутності кінетичних ускладнень існує певна геометрична “ієрархія” порожнин

шпінелі [[3]], що передбачає немонотонні зміни розрядних характеристик катодів на їх основі. Експериментально та теоретично [[29]-[32] та ін.] доведено, що літій інтеркалюється у  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  за двоступінчастим механізмом: спостерігаються плато на розрядних кривих комірки з літійовим анодом при напругах  $\approx 4$  В і  $\approx 3$  В. Як показано у [[29]], перше плато зумовлено впровадженням іонів літію у тетраедричні (8а-) порожнини шпінельної структури. При  $x \geq 1$  починається міграція іонів літію з тетрапозицій в октапозиції, що призводить до утворення фази  $\text{Li}_2[\text{Mn}_2]\text{O}_4$  з пониженням симетрії вихідної структури до тетрагональної і незворотного зменшення початкової ємності електроду. Асиметричні зміни параметрів елементарної комірки при інтеркаляції приводить до руйнування шпінелі. Проте в рамках фазової діаграми рис.2 можливе використання шпінелеподібного  $\text{Li}_{4+x}\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ , інтеркаляція-деінтеркаляція якого супроводжується ізотропним розширенням-стиском кубічної ґратки, і відповідно, ця матриця є стабільним перспективним матеріалом ЛДС.

Таким чином, проблеми використання літій-марганцевих шпінелей у ролі катодних матриць ЛДС обумовлені двома факторами:

- 1) ступінчастий характер розрядної кривої;
- 2) незворотні зменшення ємності катоду при циклюванні.

Крім суто геометричних факторів, що погіршують катодні характеристики  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , автори [[29]] вказують на досить високу розчинність  $\text{Mn}$  в електроліті, прояв ефекту Яна-Теллера [[30]], пов'язаний з існуванням іонів  $\text{Mn}$  у різних валентних станах, нестабільність електроліту на органічній основі за високих потенціалів [[31]] та ін.

Методи, що застосовуються для оптимізації структури літій-марганцевої шпінелі при інтеркаляції, умовно можна розділити на два класи:

- 1) стабілізація структури шляхом синтезного катіонного [[32] - [51]] та аніонного [[51]; [52]] заміщення;
- 2) використання різноманітних методів синтезу для отримання оптимальної морфології матеріалу за умови контрольованої дефектності [[30]; [44]; [45]; [53]].

У більш ранніх роботах показано, що заміщення частини іонів марганцю в  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  на  $\text{Li}$  [[32]],  $\text{Ni}$  [[33]],  $\text{Co}$  [[34]],  $\text{Fe}$  [[35]],  $\text{Zn}$  [[36]],  $\text{Cl}$  [[37]],  $\text{Ca}$  [[38]],  $\text{Ti}$ ,  $\text{Mg}$  [[39]],  $\text{Cu}$  [[40]],  $\text{Al}$  [[41]] дозволяє поліпшити циклічність процесів заряду-розряду і знизити втрати оборотної ємності катоду. З точки зору концепції електронної стабілізації ефекти ізо- та гетеровалентного заміщення можна пояснити з наступних позицій. У високодефектній  $\lambda\text{-MnO}_2$  із структурою нормальної шпінелі  $[\lambda]\text{Mn}_2\text{O}_4$  катіони  $\text{Mn}^{4+}$  скоординовані октаедричними полем лігандів. Зона провідності включає три вироджені  $t_{2g}$ -орбіталі, кожна з яких заповнена одним незв'язуючим d-електроном, що робить цю шпінелеподібну структуру оптимально електронно стабілізованою.

При заповненні 8а-вакансій до  $x = 1$  літєм можливе Ян-Теллерівське спотворення із зниженням симетрії. Обернена шпінель передбачає існування марганцю в тетрапозиціях, інтеркаляція здійснюється при заповненні вищих електронних рівнів матриці, тому циклювання оберненої шпінельної структури з високим вмістом катіонів  $Mn^{3+}$  також супроводжуватиметься фазовим переходом: у проміжному типі шпінелі іони  $Mn^{3+}$  і  $Mn^{4+}$  неупорядковані за 8а-та 16с- позиціями, процес інтеркаляції може здійснюватись завдяки статистичному розподілу катіонів із згладженою формою розрядної кривої. Таким чином, ефекти “згладжування” спостерігаються для матеріалу з дефектною структурою оберненої шпінелі, в якій концентрація  $Mn^{4+}$  є максимальною.

У роботі [[4]3] спостерігається згладжування розрядних кривих та висока відтворюваність аж до 80-го циклу заряд-розряду при частковому заміщенні Mn на Co або CoAl, при цьому коефіцієнт дифузії літію зростає до  $10^{-10}$ - $10^{-9}$   $cm^2/s$ .

Застосування двохстадійного твердофазного процесу синтезу з використанням методу розплавлення дозволило синтезувати надлітійовані доповані Cr катодні матеріали [[43]] з розміром частинок 1-2 нм. Показано, що надлишок літію понад стехіометричний вміст, що не перевищує 0,2 формульні одиниці, може бути використаний для компенсації незворотної ємності, а заміщення частини (до 0,5) атомів марганцю хромом сприяє збереженню цілісності структури у процесі циклювання. Вплив надстехіометричного літію зазначено також у [[44]], де виміряна ширина «робочої зони» розрядної кривої розширюється. Як зазначалось вище, стабілізація електронної структури здійснюється за умови високої іонної провідності матеріалу. Так, незначні заміщення  $Mn^{4+} \rightarrow Mg^{2+}$  у системі  $LiMg_yMn_{2-y}O_4$  ( $y \leq 1,5$ ) дозволили отримати вищі значення питомої ємності і збереження 88% зворотних характеристик до 70-циклу роботи. При цьому для системи з  $y = 0,1$  коефіцієнт дифузії Li зростає до  $10^{-8}$   $cm^2/s$ , що майже на три порядки вище за відповідний показник для чистої літій-марганцевої шпінелі, а параметри імпедансних спектрів комірки змінюються у процесах заряду і розряду монотонно, що підтверджує одноплатовість заряд-розрядної характеристики.

При частковому допійованні  $LiMn_2O_4$  атомами Cu [[45]] спостерігається згладжування максимумів циклічних вольтамперограм комірок з літєвим анодом, а зростання заміщення до 0,16 іонів міді на формульну одиницю практично стабілізує вольтамперну характеристику комірки аж до 100-го циклу. Показово, що при такому заміщенні зростає коефіцієнт дифузії літію і знижується опір подвійного шару на межі катод-електроліт навіть при зменшенні сталої ґратки, що, найімовірніше, пов'язано із стабілізацією валентного стану марганцю та перерозподілом його за підґратками. На користь позитивного впливу ефекту статистичності у розподілі катіонів служить [[44]] дослідження резуль-

татів механохімічного синтезу мідь-заміщених шпінелей: в результаті розмелювання у кульовому млині розрядна крива стає більш пологою, проте сумарна зворотна ємність матеріалу зменшується. Збільшення кількості допійованої міді у [[44]] в порівнянні з [[45]]  $> 0,16$  на формульну одиницю погіршує показники ємності матеріалу катоду. Заміщення іонами Co [[44]] та Ni [[46]], поряд з надстехіометричним вмістом літію, показують, що катоди, заміщені Co, втрачають кисень із ґратки за рахунок взаємодії з електролітом у зарядженому стані, тоді як системи  $LiMn_{2-y}Ni_yO_4$  мають відмінну хімічну стійкість за рахунок взаємного розташування  $Ni^{3+/4+}$  по відношенню до верхньої частини 2р-зони  $O^{2-}$ . Систематичне дослідження заміщень  $LiMn_2O_4$  іонами Cr, Fe, Co, Ni і Cu дало б змогу виявити оптимальні склади катодів для літій-іонних акумуляторів, що працюють у діапазоні 4,5-5 В.

Заміщення марганцю у літій-марганцевій шпінелі на Fe [[47]] або Fe+Co [[48]] розглядається як варіант підвищення потенціалу шпінелі відносно  $Li/Li^+$  і створення катоду джерела струму з вищою робочою напругою. Для систем  $LiFe_yMn_{2-y}O_4$  ( $y < 0,6$ ) показано існування дискретних рівнів напруги електрохімічної реакції при 4 та 5 В з теоретичною ємністю 148  $mA \cdot год/г$ . Проте виявлена у роботі [[47]] мессбауерівським методом наявність низькостінового  $Fe^{4+}$  стану іонів заліза є суперечливою через малу імовірність існування у структурі шпінелі іонів заліза в такому стані. Пропонується ступінчаста модель заповнення кристалграфічних позицій інтеркальованими іонами  $Li^+$ , згідно якої розрядній напрузі 5 В відповідають переходи іонних комплексів у октапозиціях  $FeO_6^9-/FeO_6^8-$ , а напруга 4 В пов'язана з відповідними переходами октаедрично скоординованого комплексу  $MnO_6^9-/MnO_6^8-$ . При комплексному заміщенні Fe+Co у структурі літій- марганцевої шпінелі [[48]] іони Fe і Co частково локалізуються у 8а-позиціях, що приводить до розвпорядкування в октапідґратці і деформації елементарної комірки внаслідок різних довжин зв'язків Fe-O та Co-O. Система  $LiCoMnO_4$  характеризується покращеною у порівнянні з  $LiFe_{0,5}Mn_{1,5}O_4$  цикльованістю. Спроби стабілізувати структуру літій-марганцевої шпінелі при допомозі допійовання малими дозами рідкісноземельних катіонів робилися авторами [[49]; [50]]. Дослідження нестехіометричних шпінельних катодів  $Li_xMn_{1,93}Y_{0,02}O_4$  [[29]], отриманих методом осадження з літєвого ацетату марганцю,  $Y_2O_3$  та лимонної кислоти, показують початкові значення розрядної ємності 126  $mA \cdot год/г$  і втрати ємності ~6% після 50-ти циклів заряд-розряду. Зростання дози легування до 0,04 погіршує ємнісні характеристики (105  $mA \cdot год/г$ ), але при цьому втрати ємності зменшуються приблизно до 3% після 50-ти циклів роботи джерела. Автори пов'язують такі ефекти із стабілізацією структури в ході інтеркаляційних процесів із зростанням довжини зв'язку Y(III)-O у порівнянні з Mn(III)-O у допійованій шпінелі, а отже, зменшенням відносної деформації ґратки за рахунок

інтеркальованого літію. Проте в роботі не проводяться дослідження дифузійних процесів і процесів перенесення заряду високодефектній структурі. Незважаючи на стабілізацію шпінельної фази, крива розряду залишається двоступінчатою: розрядні ділянки не є горизонтальними і складають середні напруги ~4,4 В та 3,5 В. У роботі [[50]] використано комплексне легування малими кількостями іонів Co та Gd. Нестехіометрична шпінельна фаза  $\text{Li}_{1,15}\text{Mn}_{1,96}\text{Co}_{0,03}\text{Gd}_{0,01}\text{O}_{4+\delta}$  показала високопродуктивні катодні параметри: за питомої ємності 128,1 мА·год/г втрати заряду складають величину порядку 0,02% протягом одного циклу. Як і в [[49]], інтеркаляційна стабілізація структури у цьому випадку пов'язується із зростанням міжатомних відстаней та збільшенням сталої ґратки до 0,8220 нм у порівнянні з 0,8207 нм для чистої літій-марганцевої шпінелі. На відміну від [[49]], морфологія частинок визначається твердофазним синтезом, тому кристалічна структура є більш досконалою, середні розміри частинок матеріалу складають ~0,1 мкм; таким чином зменшується вплив поверхневих ефектів і в інтеркаляційних процесах приймає участь весь об'єм матеріалу, що свідчить про високі значення коефіцієнта дифузії  $\text{Li}^+$ .

Поряд із модифікацією шляхом заміщення катіонів, робляться спроби аніонного заміщення у структурі літій-марганцевої шпінелі. Комплексне катіонне  $\text{Al}^{3+}$  та аніонне  $\text{F}^-$  заміщення у системі  $\text{LiAl}_{0,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_{3,9}\text{F}_{0,1}$ , отриманій керамічно [[51]], показують дещо нижчу за чисту шпінель накопичену ємність, яка компенсується високою циклічністю процесів інтеркаляції/деінтеркаляції. На нашу думку, це пов'язано з більш однорідною морфологією частинок, приведеною у роботі, та вищою електро-негативністю F у порівнянні з O, що дозволяє підвищити валентний стан іонів Mn і, таким чином, уникнути зміни валентності  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$  у процесах інтеркаляції  $\text{Li}^+$ . Розширення сфери подібних досліджень [[52]] здійснено для  $\text{Li}_{1,05}\text{M}_{0,02}\text{Mn}_{1,08}\text{O}_{3,98}\text{N}_{0,02}$  ( $\text{M} \equiv \text{Ga}^{3+}, \text{Al}^{3+}$  або  $\text{Co}^{3+}$ ;  $\text{N} = \text{S}^{2-}$  або F), дозволило виділити із широкого класу апробованих систем ряд речовин, питома катодна ємність C яких лежить у межах 117–126 мА·год/г у співвідношенні  $C(\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,08}) > C(\text{Li}_{1,05}\text{Al}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,08}) > C(\text{Li}_{1,05}\text{Ga}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,08}) > C(\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,08}) > C(\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,02}\text{Mn}_{1,08}\text{F}_{0,02}\text{O}_{3,98})$ , причому в результаті 300 циклів роботи втрати ємності електрохімічних комірок становлять всього 4%.

Вагома увага у сучасній літературі приділяється розробці наноструктурованих матеріалів електродів літійових джерел струму. Умовно такі речовини розділяють на первинні наноматеріали, розмір яких складає десятки нанометрів, і вторинні, з мікронними розмірами, але які у свою чергу складаються з нанометрових частинок або доменів. Відповідні спроби дослідження впливу ефектів розміру порошків катодно-активних систем на їх електрохімічні характеристики присутні і у відношенні шпінельних оксидних систем. Одностапною є

думка дослідників про те, що основним недоліком первинних наночастинок є можливість протікання побічних процесів при взаємодії з електролітом, особливо за умови роботи електрохімічної системи за підвищеного потенціалу. Проте контроль форми частинок і їх розмірів може також забезпечити і певні переваги. Так, питома поверхня зразків  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , виготовлених із залученням механохімічного синтезу [[53]] з порошків оксиду марганцю та гідроксиду літію досягає 90 м<sup>2</sup>/г при розмірі частинок 100-200 нм, причому параметр ґратки у порівнянні з керамічно-синтезованою шпінеллю зменшується, що вказує на підвищений вміст  $\text{Mn}^{4+}$  та помітне розвпорядкування в катіонних підґратках з утворенням катіонних вакансій і перерозподіл катіонів за підґратками. Така технологічна процедура в цілому приводить до створення високоємнісного матеріалу, який володіє необхідними експлуатаційними характеристиками, особливо в парі з анодом  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , механохімічний синтез якого забезпечує високу ( $5 \cdot 10^{-3}$  См/см) провідність. Важливо, що позитивний ефект механохімічного синтезу спостерігається тільки у тому випадку, коли циклювання комірки починається із впровадження іонів літію у катод, тобто із стадії розряду  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Очевидно, такий процес пов'язаний із заліковуванням дефектів структури, особливо поверхневих. Порошки  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$  ( $1,0 \leq x \leq 1,2$ ;  $0 \leq y \leq 0,6$ ), розміром 1-2 нм, отримані методом розплаву-насичення [[44]] характеризуються однофазністю, а надстехіометричний літій в матеріалі, що не перевищує 0,2 формульних одиниць, компенсує його втрату внаслідок переходу в атомарний стан. Здешевлення матеріалу катоду  $\text{LiCu}_{0,05}\text{Mn}_{1,05}\text{O}_4$  за рахунок використання у синтезі золь-гель методу, застосованого у [[45]] дозволяє стабілізувати циклічність процесу, проте в роботі не обговорюються ефекти, пов'язані з розмірами частинок, а фазову стабільність речовини пов'язують із сильнішим зв'язком Cu—O у порівнянні з Mn—O. Навпаки, у [[30]] доведено виникнення структурної втомленості поверхні розрядженого  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  у 4-х вольтовій комірки. В нерівноважних умовах фази тетрагонального  $\text{Li}_2[\text{Mn}_2]\text{O}_4$  співіснують з кубічною шпінеллю. Присутність тетрагональної фази на поверхні сприяє зниженню корисної ємності у процесі циклювання комірок. В той же час нанесення на поверхню частинок шару  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ~ 20 нм [[54]] не знижує значення коефіцієнта дифузії літію у системі і така поверхня не відіграє ролі у процесах заряду-розряду, але є засобом протидії утворенню на поверхні катоду пасивуючої плівки: час перенесення  $\text{Li}^+$  через шар  $\text{Al}_2\text{O}_3$  є меншим за відповідний час подолання плівки на поверхні  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

Наведені приклади модифікації літій-марганцевої шпінелі зовсім не вичерпують всього переліку робіт, здійсненого вченими за останні роки з метою підвищення ємності зразків, покращення процесів циклювання, реалізації можливості циклювання за високих швидкостей заряду-розряду. Застосовуються також інші методи синтезної модифікації морфології частинок [[1]]: кріохімічної

кристалізації, самоперемішування прекурсорів (ацетатів) у розплавах, гідротермальний метод. Більшість із них забезпечують вищу, ніж твердофазний керамічний синтез, гомогенність і однорідність кінцевого продукту за складом і розміром частинок, отримання частинок субмікронних розмірів. В той же час, процеси інтеркаляції у неорганічні матриці шпінелей пов'язані з термодинамічною стійкістю фаз змінного складу [[3]], що визначається електронною дестабілізацією, а використання дефектних матеріалів метастабільних матриць зіштовхується з проблемою слабого розвитку хімії інтеркалатів цих систем, тому основна частина результатів у цій області отримана традиційним емпіричним шляхом. Поява в останні роки незначної кількості публікацій теоретичного змісту [[42]-60] свідчить про спроби моделювання процесів ітеркаляції-деінтеркаляції іонів літію у шпінельні фази та вироблення загальних принципів теоретично прогнозованого відбору складу, морфології катодних матеріалів літєвих джерел струму.

Серед публікацій, присвячених дослідженням кінетики електрохімічного впровадження та деінтеркаляції літію у шпінелі можна виділити два класи робіт. До першого відносяться експериментальні роботи, виконані на основі імпедансних вимірювань процесів перенесення заряду в електрохімічних комірках і моделювання діаграм Найквіста, отриманих для різних циклів роботи або на певних стадіях інтеркаляційного насичення катодної речовини літєм, наприклад [[42]; [45]; [55]; [56]; [57]; [58]]. Другий клас досліджень стосується моделювання процесів інтеркаляції-деінтеркаляції і фазових трансформацій із застосуванням методу Монте-Карло [[59]; [60]].

Авторами [[45]] запропоновано еквівалентну електричну схему електрохімічної комірки з літєвим анодом та катодом на основі  $\text{LiCu}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  за даними імпедансної спектроскопії та циклічної вольтамперометрії. Схема включає (рис. 3) елемент

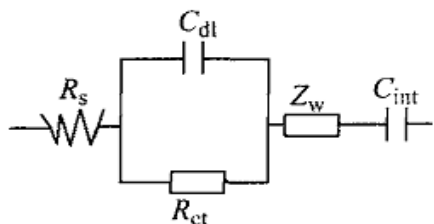


Рис. 3. Еквівалентна електрична схема електрохімічної комірки [45].

резистивного опору розчину  $R_s$ , ємність подвійного електричного шару  $C_{dl}$ , опір стадії перенесення заряду  $R_{ct}$ , елемент Варбурга  $Z_w$ , який відображає процеси дифузії літію у ґратці шпінельного оксиду та ємнісний елемент  $C_{int}$ , що характеризує впровадження та екстракцію літію у ґратку шпінелі. У роботі [[42]] для  $\text{CoAl}$ -заміщеного  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -катоду запропоновано дещо іншу еквівалентну схему, в якій включено елемент фази змінного складу (CPE) замість ємності подвійного електричного шару і  $C_{int}$ .

У процесі заряду елемента до 4,8 В еквівалентна схема трансформується з появою двох додаткових R – CPE ланок (рис. 4), що відповідають за процеси перенесення заряду через додаткові фазові утворення у катодній системі та на границі розділу електроліт-анод. Розрахунки параметрів такої еквівалентної схеми підтверджують отриманий у [[45]] висновок про зростання опору стадії перенесення заряду, зменшення ємності подвійного електричного шару та зростання коефіцієнта дифузії при збільшенні катод-анодного потенціалу.

Незважаючи на перспективність імпедансного методу, моделювання електрохімічних процесів, як правило, зіштовхується із проблемами, пов'язаними з неоднозначністю пропонуванням схем: діаграми Найквіста часто задовільно можна моделювати різними еквівалентними схемами, а фізична інтерпретація результатів залишається невизначеною. Тому поряд з імпедансним методом для однозначного визначення дифузійних параметрів електрохімічних систем використовують також циклічну вольтамперометрію, гальваностатичне переривчасте титрування та потенціалостатичне переривчасте титрування [[42]; [57]; [58]]. Для зручної у вимірюваннях тонкої плівки  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  отримано [[57]] коефіцієнти дифузії літію в межах  $10^{-12}$ - $10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  в залежності від катод-анодної різниці потенціалів. Методом циклічної вольтамперометрії показано існування двох мінімумів (~4,00 В і 4,15 В) на залежності коефіцієнта дифузії від напруги.

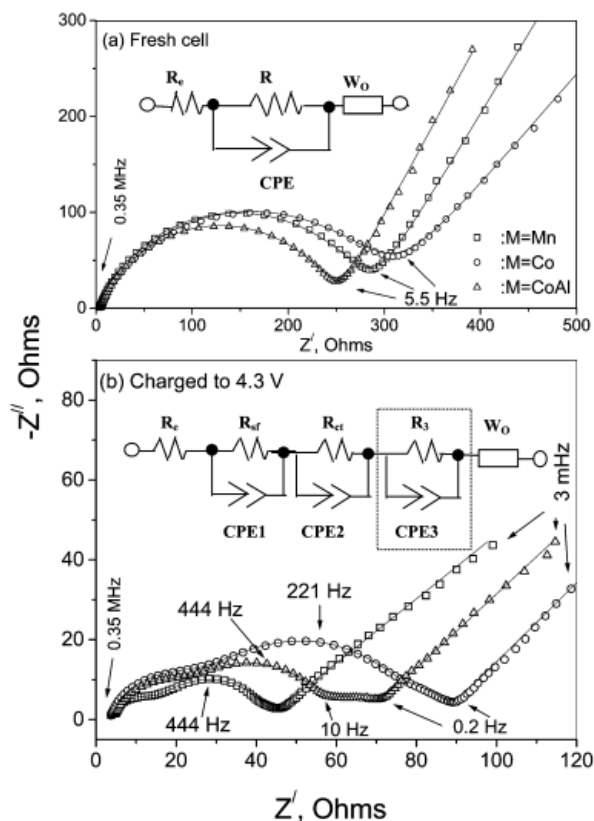


Рис. 4. Трансформація еквівалентної схеми ЛІА на основі заміщеної літій-марганцевої шпінелі у процесі деінтеркаляції літію з катоду [42].



Моделювання свідчить про зниження опору стадії перенесення заряду при напрузі вище 4,2 В та підвищення коефіцієнта дифузії аж до напруги 4,5 В. Дещо нижчі значення коефіцієнтів дифузії синтезно впровадженого літію показано методами потенціо-статичного переривчастого титрування і циклічної вольтамперометрії у [[58]], цей параметр складає  $\sim 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с, хоча така різниця у значеннях може бути викликана методами приготування тонких плівок, їх товщиною і морфологією. У всіх наявних роботах із дослідження процесів інтеркаляції дослідники одностайні у висновку про визначальну роль коефіцієнтів дифузії літію у процесах інтеркаляції-деінтеркаляції, хоча при цьому майже не дослідженими залишаються не менш важливі процеси транспорту електронів до місць електрохімічних реакцій.

Термодинаміка і порядок заповнення "гостьових" позицій у структурі літій-марганцевої оксидної шпінелі у роботах [[59]; [60]] змодельовано методом Монте-Карло за експериментальними гальваностатичними розрядними кривими комірок із катодом на основі нанодисперсного LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Показано термодинамічно найімовірніший порядок заповнення регулярних порождин шпінелі і пов'язані з ним трансформації фаз впровадження. Зроблено висновки, що перебіг переходів із невпорядкованої у впорядковану фази і навпаки регулюються в першу чергу різницею потенціалів між рівноважним потенціалом поверхні катоду і протилежного електроду. Гальваностатична зарядно-розрядна характеристика при цьому ділиться на три чітко виражені ділянки за величиною потенціалу, що свідчить підтвердженням введеної авторами "трифазної моделі" трансформації структури у ході інтеркаляційного насичення літієм. Прямі експериментальні дослідження інтеркальованої та деінтеркальованої літій-марганцевої шпінелі також свідчать на користь представленої моделі.

### III. Літій-кобальтова та літій-залізна шпінелі

Поряд з добре вивченими і апробованими у ролі катодів ЛДС літій-марганцевими шпінелями, в останні роки появилася незначна кількість публікацій, в яких описані спроби використання в подібному ракурсі інших шпінелеподібних оксидів. Так, незважаючи на високу вартість та токсичність, сполуки кобальту показують відмінну відтворюваність властивостей у електрохімічних системах. Наприклад, літій-кобальтова оксидна шпінель LiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> у [[61]] здатна зворотно інтеркалювати літій, поряд з тим коефіцієнт дифузії Li<sup>+</sup> залишається на рівні  $D=8.10^{-16}$  см<sup>2</sup>/с. Робоча напруга джерела з таким катодом і літійсвим анодом є дещо нижчою у порівнянні з літій-марганцевою шпінеллю і складає 2,0 – 2,25 В, потенціал екстракції літію – на рівні 3,2–3,8 В. Правда, метод синтезу, використаний у роботі, передбачає наявність у

системі катоду 34% Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> і 66% LiCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, що, можна припустити, приводить до високорозвиненої твердої колоїдної структури, утвореної електрон-провідною матрицею границь фаз, що розмежовують іонно-провідні матричні зерна. Вказані границі, у свою чергу, служать дифузійними стінками для іонів Li<sup>+</sup>, що визначає низький в цілому коефіцієнт дифузії полікристалічного матеріалу. На жаль, у роботі не наводяться емнісні характеристики таких катодів, але приведені питоме максимальне L<sup>+</sup> навантаження  $x = 0,6$  на формульну одиницю при розряді комірки до 1,5 В свідчить про високі розрядні питомі характеристики. Встановлено, що інтеркаляція літію відбувається у 16с- позиції, а процес деінтеркаляції з 8а- положень літію супроводжується концентраційною дифузією всередині кристалітів. Високої відновлюваності структури при деінтеркаляції сприяє відсутність Ян-Теллерівських катіонів та наявність іонів літію в обох підгратках шпінелі.

Приводом для детального вивчення інтеркаляції у літій-кобальтову шпінель стало дослідження альтернативи використання літій-марганцевої системи. Так, раніше авторами [[62]] проведено порівняльний аналіз катодів на основі Li-Mn, Li-Fe та Li-Co оксидів. Всі системи синтезувалися твердофазним методом і були ідентифіковані як полікристали з просторовими групами Fd3m. Визначений розподіл катіонів показав утворення хімічним осадженням нормальної шпінелі для Li-Mn та Li-Co систем і оберненої у випадку Li-Fe шпінелі. Однофазність та розподіл катіонів для цієї системи підтверджено мессбауерівським методом. Приведені у табл. 1 порівняльні характеристики питомих густин зарядів для густин струмів 44мА/см<sup>2</sup> показують сильну залежність цього параметру від вибору електроліту для літій-залісної та літій-кобальтової

**Таблиця 1**

Порівняння питомих зарядів шпінельних оксидних електродів у різних розчинах електролітів (PC-полікарбонат, ЕК-етиленкарбонат, DMC-диметилкарбонат )

	1M LiClO <sub>4</sub> у PC:ЕК 1:1		1M LiBF <sub>4</sub> у PC:DMC 4:1	
Оксид	Q <sub>int</sub> , А·с/см <sup>2</sup>	Q <sub>ext</sub> , А·с/см <sup>2</sup>	Q <sub>int</sub> , А·с/см <sup>2</sup>	Q <sub>ext</sub> , А·с/см <sup>2</sup>
Li-Mn	300	43	380	70
Li-Fe	190	180	50	49
Li-Co	230	110	40	30

шпінелей, проте, за нижчих питомих значень ємності, відтворюваність властивостей літій-залісної шпінелі є найвищою: втрати ємності на перезаряд в умовах експерименту складають ~5%, тоді як для Li-Co системи найнижчі значення втрат складають аж ~49% при застосуванні 1M розчину LiClO<sub>4</sub> у PC:EC 1:1. Крім того, розряд літій-залісної та літій-кобальтової систем здійснюється за понижених ~2,0 – 2,5 В напруг відносно Li/Li<sup>+</sup>, що у значній мірі робить систему анод-електроліт-катод більш стійкою у хімічному плані. Таким чином, використання літій-залісної шпінелі, зважаючи на її дешевизну і



екологічність, є достатньо перспективним у дослідженні катодів літій-іонних акумуляторів. Крім того, така система достатньо добре вивчена як магнітноактивний матеріал, тому відомо про існування різних структурних форм такої шпінелі, що розширює можливе коло параметрів при її використанні, а застосування різного роду легувань та температурних режимів синтезу дозволяє досягти високих показників питомих експлуатаційних параметрів за високої стабільності. Отримані нами катодні системи на основі літій-залізної оксидної шпінелі описані у роботах [[63]-86]. При вирішенні суто технологічної задачі – отримання високоємнісного катода ЛДС – було виявлено, що досягнення кінцевої мети можливе двома шляхами. Так, отримання однофазної високодефектної системи, в принципі, стабілізує процеси інтеркаляції, як наприклад, при заміщенні заліза у системі шпінелі на  $Mg^{2+}$  [[66]; [74]; [77]; [78]; [85]] чи  $Zn^{2+}$  [[65]], але низькі значення провідності вимагають використання струмопровідних агентів та високодисперсних порошоків матриці, що активізує малоконтрольовані поверхневі процеси. Тому більш революційним шляхом є спроби [[68]; [81]; [86]] організувати провідно-матричні структури у вигляді твердих колоїдних розчинів матричноактивних елементів у розвпорядкованій структурі інших фаз, їх границь та внутріфазних утворень, як наприклад, мезоструктурні кластери у структурі деяких феритів [[87]; [88]] При цьому визначальними параметрами можна вважати іонно- та електронно-транспортні характеристики сформованих систем. Так, наприклад, нижчі значення коефіцієнта дифузії у твердих розчинах літій-залізної та літій-алюмінієвої шпінелей, зумовлені розвпорядкуванням структури в результаті загартування від температури керамічного спікання, тим не менше, супроводжуються високими значеннями електронної активационної провідності, що робить таку речовину високоперспективним активним матеріалом катода. Слід, до того ж, відзначити високу корозійну стійкість літійєвих модифікованих феритів у апротонних електролітах, що дозволить протестувати різні типи електролітів та їх суміші і вибрати оптимальний.

#### IV. Інші електродні матеріали із структурою шпінелі

Літійєві шпінельні оксиди-ванадати із загальною формулою  $LiMeVO_4$ , де  $Me \equiv Cu, Ni, Co$  [[89]],  $Ni + Co$  [[90]] або  $Co$  [[91]] розглядаються як катодні матриці літій-іонних комірок з високим розрядним потенціалом. Коефіцієнт дифузії літію у  $Li_{1-2y}Co_{1+y}VO_4$  ( $y = 0; 0,05; 0,1$ ) із оберненою шпінельною структурою [[91]] змінюються в залежності від ступені допіювання кобальтом від  $10^{-10}$   $cm^2/s$  до  $10^{-12}$   $cm^2/s$ . Зміна міжкатодних відстаней з допіюванням сприяє створенню катіонних вакансій у позиціях нестехіометричності за літієм.

Комплексне заміщення V на Ni і Co у шпінельному ванадат-оксиді дозволяє отримати ряд твердих розчинів, питома ємність яких у ролі катода ЛДС складає діапазон 34 – 44  $mA \cdot год/г$ , що у  $\sim 4$  рази нижче за аналогічні показники літій-марганцевих систем. До того ж, у [[89]] показано, що навіть за досить високих показників теоретичної ємності (148  $mA \cdot год/г$ ) експериментальне значення цієї величини для  $LiCuVO_4$ ,  $LiNiVO_4$  та  $LiCoVO_4$  становить в середньому 40  $mA \cdot год/г$ . Катодний потенціал відносно  $Li/Li^+$  є максимальним для Ni-заміщеного ванадату ( $\sim 4,8$  В), і зменшується при заміщенні Co до 4,0 В і Cu до 2,8 В. Перевагою в даному випадку слід вважати застосування керамічного синтезу за достатньо економних умов. Слід зазначити, що інверсна шпінель, очевидно, і визначає вищі показники напруги. Питоме навантаження літієм на формульну одиницю шпінелі  $LiCuVO_4$  досягає  $x=5$ , що дозволяє забезпечувати циклювання за безпечних для електроліту напруг.

Шпінельні хлориди  $Li_{2-2x}M_{1+x}Cl_4$  ( $M \equiv Mg, V, Co, Mn, Fe, Cd$ ) досліджувались як тверді електроліти [[92]], що демонструють відмінну літієву провідність, особливо  $Li_{2-2x}Fe_{1+x}Cl_4$  завдяки вмісту  $Fe^{2+}$ , що відіграють ключову роль у редокс-процесах при перенесенні заряду. Але велика кількість  $Li^+$  у структурі стимулює дослідження такого матеріалу як високо ємнісної (ступінь екстракції літію може досягти  $x = 1,2$  на формульну одиницю хлориду) електродної матриці. Показово, що електрохімічна деінтеркаляція літію відбувається з обидвох (8a- і 16c-) позицій, що дозволяє отримати значення питомої ємності на рівні 150  $mA \cdot год/г$ . Проте низька хімічна стійкість у всіх відомих апротонних рідких літійвмісних електролітах робить можливим використання хлоридної шпінелі тільки у системах з твердими електролітами.

#### Висновки

Огляд наукових публікацій за останні роки показує, що зацікавленість до досліджень шпінелеподібних літійвмісних оксидів перехідних металів постійно зростає, що зумовлено унікальними особливостями шпінельної фази і чутливістю структури та властивостей до умов синтезу і складу. Різні електродні потенціали відносно  $Li/Li^+$  роблять можливими у перспективі створення літій-іонного акумулятора з обидвома шпінельними електродами. Зважаючи на високу Li-іонну провідність деяких шпінельних сполук за кімнатних температур, не викликає сумніву і використання їх у найближчі роки в ролі твердих електролітів. У комплексі ці заходи здатні у повній мірі розв'язати один із етапів завдання створення безпечного у експлуатації, екологічно чистого та дешевого і надійного високоємнісного джерела струму.

**Гасюк І.М.** – кандидат фізико-математичних наук,  
декан фізико-технічного факультету, доцент,

- [1] Дубасова В.С., Каневский Л.С. Исследования и производство материалов для литий-ионных аккумуляторов в России и за рубежом. Электродные материалы зарубежного производства // *Электрохимическая энергетика*, Т. 5, № 2, сс. 109 – 119 (2005)
- [2] Григорчак І. І. Интеркаляція: здобутки, проблеми, перспективи // *Фізика і хімія твердого тіла*, Т.2, № 1, сс. 7 – 55 (2001)
- [3] Первов В.С., Кедринский И.В., Махонина В.В. Принципы подбора катодных материалов для циклируемых литиевых батарей // *Неорганические материалы*, Т. 33, № 9, сс.1031 – 10 40 (1997)
- [4] Shukla A.K. and T. Prem. Kumar Materials for next-generation lithium batteries // *Current Science*, vol. 94, No 3, pp. 314-331 (2008)
- [5] Skundin A.M., Efimov O.N., Yarmolenko O.V. The state-of-the-art and prospects for the development of rechargeable lithium batteries // *Russian Chemical Reviews*, 71 (4), pp. 329 – 346 (2002)
- [6] Makhonina E.V., Pervov V.S. Oxide materials as positive electrodes of lithium-ion batteries // *Russian Chemical Reviews*, 73 (110), pp. 991 – 1001 (2004)
- [7] John B. Goodenough. Cathode materials: A personal perspective // *Journal of Power Sources*, 174 , pp. 996 – 1000 (2007)
- [8] Цветников А.К., Попович А.А., Онищенко Д.В., Обляков Д.Ю., Курявый В.Г. Инновационные катодные материалы для первичных литиевых источников тока // *Электронный научный журнал “Исследовано в России”*, <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/103.pdf>
- [9] Чуриков А.В., Гридина Н.А., Чурикова Н.В., Сологова Т.А., Форостяный С.А., Левин В.Ю. Разработка углеродного материала для отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора // *Электрохимическая энергетика*, Т.1, №3, СС. 9-16 (2001)
- [10] Кулова Т.Л., Скундин А.М., Плесков Ю.В., Коньков О.И., Теруков Е.И., Трапезникова И.Н. Интеркаляция лития в тонкие пленки аморфного кремния // *Физика и техника полупроводников*, Т.40, Вып. 4, сс. 473-475 (2006)
- [11] T. Nohma, H. Kurokawa, M. Uehara, M. Takahashi, K. Nishio, T. Saito Electrochemical characteristics of LiNiO<sub>2</sub> and LiCoO<sub>2</sub> as a positive material for lithium secondary batteries // *Journal of Power Sources*, Vol. 54, Issue 2, pp. 522-524 ( April 1995)
- [12] Ermete Antolini LiCoO<sub>2</sub>: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties // *Solid State Ionics*, Vol. 170, Issues 3-4, pp. 159-171 (2004)
- [13] P. Kalyani, N. Kalaiselvi Various aspects of LiNiO<sub>2</sub> chemistry: A review // *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 6, Issue 6, pp. 689-703 (2005)
- [14] Han-Joo Kim, Tetsuya Osaka, Soo-Gil Park. Electrochemical Characteristics of Lithium Titanium Oxide as Anode Material for Energy Storage Prepared by Novel Synthesis Method // *Applied Chemistry*, Vol. 9, № 1, pp. 265-268 (2005)
- [15] Tsutomu Ohzuku, Atsushi Ueda, and Norihiro Yamamoto Zero-Strain Insertion Material of Li[Li<sub>1/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>]O<sub>4</sub> for Rechargeable Lithium Cells // *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, Issue 5, pp. 1431-1435 (1995)
- [16] K. Zaghib, a M. Armand, b and M. Gauthiera Electrochemistry of Anodes in Solid-State Li-Ion Polymer Batteries // *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, Issue 9, pp. 3135-3140 (1998)
- [17] Young Ho Rho, Kiyoshi Kanamura Li<sup>+</sup> ion diffusion in Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> thin film electrode prepared by PVP sol-gel // *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 177, Issue 6, pp. 2094-2100 (2004)
- [18] Леонидов І.А., Леонидова О.І., Саммигуліна Р.Ф., Степанов А.П., Воронин В.І. Литієві провідники со структурой шпинели // *Хімія твердого тіла і сучасні мікро- і нанотехнології*. VIII Міжнародна конференція: Кисловодськ-Ставрополь, Сев Кав ГТУ, 458 с. (2008)
- [19] High Performance Lithium Titanium Spinel Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> for Electrode Materials, Patent No. : US Patent 7, 547, 490 B 2, Jun. 16, (2009)
- [20] Jionxin Ma, Chunsheng Wang, Shannon Wrollewski // Kinetic characteristics of mixed conductive electrodes for lithium ion batteries // *J. of Power Sources*, 164, pp. 849 – 856 (2007)
- [21] J.L. Allen, T.R. Jow, J. Wolfenstine. Low temperature performance of nanophase Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> // *J. of Power Sources*, 159, pp. 1340 – 1345 (2006)
- [22] Pier Paolo Pronini, Rita Mancini, Lorenzo Petrucci, Viktoria Contini, Paola Villono. Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> as anode in all-solid-state, plastic, lithium-ion batteries for low-power applications // *Solid State Ionics*, 144, pp. 185 – 192 (2001)
- [23] Yan-Jing Hao, Qiong-Yu Lai, Ji-Zheng Lu, Hong-Li Wang, Yuan-Duan Chen, Xiao-Yang Ji. Synthesis and characterization of spinel Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> anode material by oxalic acid-assisted sol-gel method // *Journal of Power Sources*, 158, pp. 1358 – 1364 (2006)
- [24] Shao-Kang Hua, Tse-Chuan Choua, Bing-Joe Hwang. Effect of cathode structural on cell performance in wireless charging process // *Journal of Power Sources*, 146, pp. 606 – 610 (2005)

- [25] J.Barker. Lithium-ion materials, <http://ebookbrowse.com/lithium-ion-active-materials-by-jerry-barker-june-2008-pdf-d1980953>
- [26] Yan-Ying Wang, Yan Jing Hao, Qiong Yu Lai, Ji-Zheng Lu, Yuan-Duan Chen, Xian-Yang Ji. A new composite material  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} - \text{SnO}_2$  for lithium-ion batteries // *Ionics*, 1614, pp. 85 – 88 (2008)
- [27] І. М. Гасюк, В. В. Угорчук, П. П. Якубовський. Температурна залежність провідності нестехіометричних Li-Ti ферошпінелей // Харківська нанотехнологічна асамблея-2008. Харків, 26–30 травня 2008 р., – сс. 184–190
- [28] Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Угорчук В.В. та ін. Температурно частотні характеристики перенесення заряду у нестехіометричній системі  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$  // *Металофізика и новейшие технологии*, Т. 30, № 7. сс. 879 – 887 (2006)
- [29] Y. Xia, Y. Zhou, and M. Yoshio Capacity Fading on Cycling of 4 V Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cells // *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, Issue 8, pp. 2593-2600 (1997)
- [30] M.M. Thackeray, Y. Shao-Hom, A.J. Kahaian, K.D. Kepler, E. Skinner, J.T. Vaughey, S.A. Hackney, Structural Fatigue in Spinel Electrodes in High Voltage (4 V) Li/LixMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cells // *Electrochemical and Solid State Letters*, 1, pp. 7-9 (1998)
- [31] R. J. Gummow, A. de Kock, and M. M. Thackeray, Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells // *Solid State Ionics*, Vol. 69, Issue 1, pp. 59-67 (April 1994)
- [32] M. M. Thackeray, A. de Kock, M. H. Rossouw, D. Liles, R. Bittihn and D. Hoge Spinel Electrodes from the Li-Mn-O System for Rechargeable Lithium Battery Applications // *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 139, Issue 2, pp. 363-366 (1992)
- [33] Qiming Zhong, Arman Bonakdarpour, Meijie Zhang, Yuan Gao, and J. R. Dahn . Synthesis and Electrochemistry of  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  // *J. Electrochem. Soc.*, 144, pp. 205-213 (1997)
- [34] B. Banov, Y. Todorov, A. Trifonova, A. Momchilov, V. Manev  $\text{LiMn}_2 - x\text{Co}_x\text{O}_4$  cathode with enhanced cycleability // *Journal of Power Sources*, Vol. 68, Issue 2, pp. 578-581 (October 1997)
- [35] K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, Y. Fujita Preparation and electrochemical investigation of  $\text{LiMn}_2 - x\text{Me}_x\text{O}_4$  (Me: Ni, Fe, and x = 0.5, 1) cathode materials for secondary lithium batteries // *Journal of Power Sources*, Vol. 68, Issue 2, 1997, pp. 604-608 (1997)
- [36] Feng Q., Kanoh H., Miyai Y. and Ooi K.:  $\text{Li}^+$  Extraction/Insertion Reactions with  $\text{LiZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  Spinel in the Aqueous Phase // *Chem. Mater.*, 7, pp. 379-384, (1995)
- [37] Lourdes Hernán, Julián Morales, Luis Sánchez, Jesús Santos Use of Li-M-Mn-O [M=Co, Cr, Ti] spinels prepared by a sol-gel method as cathodes in high-voltage lithium batteries // *Solid State Ionics*, Vol. 118, Issues 3-4, 2, pp. 179-185 (March 1999)
- [38] C. Bellitto, M. G. DiMarco, W. R. Branford, M. A. Green, D. A. Neumann Cation distribution in Ga-doped  $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$  // *Solid State Ionics*, Vol. 140, Issues 1-2, pp. 77-81 (1 March 2001)
- [39] C. Bellitto, E. M. Bauer, G. Righini, M. A. Green, W. R. Branford, A. Antonini, M. Pasquali The effect of doping  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel on its use as a cathode in Li-ion batteries: neutron diffraction and electrochemical studies // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 65, Issue 1, pp. 29-37 (January 2004)
- [40] Yair Ein-Eli, W. F. Howard, Jr., Sharon H. Lu, Sanjeer Mukerjee, James McBreen, John T. Vaughey, Michael M. Thackeray.  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  Spinel (0.1  $x$  0.5): A new Class of 5 V Cathode Materials for Li Batteries // *I. Electrochemical, Structural, and Spectroscopic Studies // J. Electrochem. Soc.*, Volume 145, Issue 4, pp. 1238-1244 (1998)
- [41] Seung-Taek Myung, Shinichi Komaba, and Naoaki Kumagai Enhanced Structural Stability and Cyclability of Al-Doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Spinel Synthesized by the Emulsion Drying Method // *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 148, Issue 5, pp. A482-A489 (2001)
- [42] K. M. Shaju, G. V. Rao and B. V. R. Chovdari. Li ion kinetic studies on spinel cathodes,  $\text{Li}(\text{M}_{1/6}\text{Mn}_{11/6})\text{O}_4$  (M = Mn, Co, CoAl) by GITT and EIS // *J. Mater. Chem.*, 13, pp. 106-113 (2003)
- [43] Э. И. Качибая, Р. А. Имнадзе, Т. В. Паикидзе, Р. А. Ахвледиани. Катодные материалы для Li-ионных аккумуляторов на основе шпинелей типа  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Me}_y\text{O}_4$ . Синтез, фазовый состав и структурные характеристики  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ ,  $1.0 \leq x \leq 1.2$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$  // *Электрохимия*, том 42, № 11, сс. 1365–1375 (2006)
- [44] Y. Shin, A. Manthiram. Origin of the high voltage (>4.5 V) capacity of spinel lithium manganese oxides // *Electronic Acta*, 48, pp. 3583-3592 (2003)
- [45] ZENG Rong-hua, LI Wei-shan, LÜ Dong-sheng, HUANG Qi-ming, ZHAO Ling-zhi. Insertion/removal kinetics of lithium ion spinel  $\text{LiCu}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  // *Trans. Nonferrous Met. Soc.*, China 17, pp. 1312-1318 (2007)
- [46] Y. Shin. A Manthiran Influence of microstructure on the electrochemical performance of  $\text{LiMn}_{2-y-z}\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{O}_4$  spinel cathodes in rechargeable lithium batteries // *Journal of Power Sources*, 126, pp. 169 – 174 (2004)
- [47] Tsutomu Ohzuku, Kingo Ariyoshi, Sachio Takeda, Yoichi Sakai. Synthesis and characterization of 5 V insertion material of  $\text{Li}[\text{Fe}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$  for lithium-ion batteries // *Electronic Acta*, 46, pp. 2327-2336 (2001)
- [48] Hikari Shigemura, Mitsuharu Tabuchi Hironori Kobayashi, Hikari Sakaebe, Atsushi Hirano and Hiroyuki Kageyama. Structural and electrochemical properties of  $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Co})_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  solid solution as 5 V positive electrode materials for Li secondary batteries // *J. Mater. Chem.*, 12, pp. 1882-1891 (2002)

- [49] Chuanqi Feng, Hao Tang, Keli Zhang, Jutang Sun. Synthesis and electrochemical characterization of nonstoichiometry spinel phase ( $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.93}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$ ) for lithium ion battery applications // *Materials Chemistry and Physics*, 80, pp. 573-576 (2003)
- [50] Xiaojie Sun, Xiaohong Hu, Yan Shi, Shengxian Li, Yuanquan Zhou. The study of novel multi-doped spinel  $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.96}\text{Co}_{0.03}\text{Gd}_{0.01}\text{O}_{4+\delta}$  as cathode material for Li-ion rechargeable batteries // *Solid State Ionics*, 180, pp. 377-380 (2009)
- [51] Tao Li, Weihua Qiu, Hailei Zhao, and Jingjing Liu. Electrochemical properties of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$  synthesized by solid-reaction // *Journal of University of Science and Technology Beijing*, Vol. 15, Number 2, pp. 187-191 (April 2008)
- [52] Fabio A. Amaral, Nerilso Bocchi, Ricardo F. Brocenschi, Sonia R. Biaggio, Romeu C. Rocha-Filho. Structural and electrochemical properties of the doped spinels  $\text{Li}_{1.05}\text{M}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.98}\text{N}_{0.02}$  ( $\text{M}=\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , or  $\text{Co}^{3+}$ ;  $\text{N}=\text{S}^{2-}$  or  $\text{F}^-$ ) for use as cathode material in lithium batteries // *Journal of Power Sources*, 195, pp. 3293-3299 (2010)
- [53] Когова Н.В., Девяткина В.Г., Ануфриенко В.Ф., Васенин Н.Г., Восель С.В., Ларина Т.В. Использование механической активации при создании перезаряжаемых литиевых аккумуляторов // *Химия в интересах устойчивого развития*, 10, сс. 127 – 133 (2002)
- [54] Toyoki Okunwa, Tomokazu Fukutsuka, Yoshihary Uchimoto, Koji Amezawa, Shota Kobuyoshi. Cathode having high performance for a secondary Li-ion cell surfacemodified by aluminium oxide nanoparticles // *Journal of Power Sources*, 189, сс. 471-475 (2009)
- [55] Blyr A., Sigala C., Amatucci G., Guyomard P., Chabre Y. and Tarascon J.M. Self discharge of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4 / \text{C}$  Li-ion cells in their discharged state. Understanding by mean of three electrode measurements // *Journal of Electrochemical Society*, 154, pp. 194 – 209 (1998)
- [56] R. J. Gummow, D. C. Liles and M. M. Thackeray. Lithium Extraction from Orthorhombic Lithium Manganese Oxide and the Phase Transformation to Spinel // *Mat. Res. Bull.*, Vol. 28, pp. 1249-1256 (1993)
- [57] S. B. Tang, M. O. Lai, L. Lu. Study on  $\text{Li}^+$ -ion diffusion in nano-crystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film cathode grown by pulsed laser deposition using CV, EIS and PITT techniques // *Materials Chemistry and Physics*, 111, pp. 149-153 (2008)
- [58] J. Xie, K. Kohno, T. Matsumura, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto. Li-ion diffusion kinetics in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films prepared by pulsed laser deposition // *Electrochimica Acta*, 54, pp. 376-381 (2008)
- [59] Sung-Woo Kim, Su-II Pyun. Thermodynamic and kinetic approaches to lithium intercalation into a  $\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_2\text{O}_4$  electrode using Monte Carlo simulation // *Electrochimica Acta*, 46, pp. 987-997 (2001)
- [60] Su-II Pyun, Sung-Woo Kim and Jang-Myoun Ko. Lithium Transport through a Sol-Gel Derived  $\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_2\text{O}_4$  Film Electrode: Analysis of Current Transient by Monte Carlo Simulation // *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 5, pp. 135-141 (2002)
- [61] Erica Meza, Daniela Alburquenque, Juan Ortiz, Joan Luis Gautier. Lithium cobalt spinel oxide: a structural and electrochemical study // *J. of the Chilean Chemical Society*, 53, № 2, pp. 1494 – 1497 (2008)
- [62] Juan Luis Gautier, Roxana Anumada, Erica Meza, Gerard Poillerat. Lithium insertion into Li – Mn, Li – Fe and Li – Co oxides // *Boletin de La Sociedad Chilena de Química*, V. 46, No 3, pp. 1137 – 1148 (2001)
- [63] Гасюк І.М., Будзуляк І.М., Галігузова С.А., Угорчук В.В., Кайкан Л.С. Катодні матеріали літійових джерел струму на основі  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, Т. 4, №3, сс. 613-622 (2006)
- [64] Патент 81673 (Україна), МПК Н 01 М 4/24, Н 01 М 4/36, Н 01 М 4/52, С 01 G 49/02. Літій-іонний електричний акумулятор / Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Угорчук В.В., Галігузова С.А., Кайкан Л.С.; Прикарпатський національний у-т ім. В. Стефаника. Опубл. 25.01.08 – № a200511903.
- [65] Гасюк І.М., Галігузова С.А., Мокляк В.В. Фізико-хімічні процеси електрохімічної інтеркаляції  $\text{Li}^+$  у  $\text{Zn}$ -заміщені літій – залізни шпінелі // *Металлофізика і новітні технології*, Т. 32, №12, сс. 1719-1729 (2009)
- [66] Гасюк І.М., Кайкан Л.С., Галігузова С.А., Якубовський П.П. Мессбауерівське і рентгеноструктурне дослідження  $\text{Mg}$ -заміщених літій-залізних шпінелей. // *Науковий вісник Чернівецького університету: збірник праць. Фізика. Електроніка*, Випуск 438, сс. 100-106 (2009)
- [67] Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Яремій І.П., Кайкан Л.С., Галігузова С.А., Якубовський П.П., Січка М.Я. Структурні особливості гетеровалентно-заміщених  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ -шпінелей // *Фізика і хімія твердого тіла*, Т. 9, №3, сс. 479-487 (2008)
- [68] Использование нестехиометрической керамики состава  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$  в качестве катода ЛИТ: материалы VII Междунар. конф. [“Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики”], (Саратов, 23–27 июня 2008 г.) / Мин-во образования и науки РФ Российской академии наук, Саратовский гос. ун-т им. Н. Г. Чернышевского. – С.: Сарат. гос. ун-та им. Н. Г. Чернышевского, 2008. –252 с.
- [69] Пат. 24934 Україна, МПК Н 01 М 4/00. Катодний матеріал для літій-іонного електричного елемента струму / Гасюк І.М., Кайкан Л.С., Угорчук В.В.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № u 2007 00036; заявл. 02.01.07; опубл. 25.07.07, Бюл. № 11.
- [70] Пат. 27493 Україна, МПК Н 01 М 4/00. Високопровідна катодна речовина літій-іонного електричного акумулятора / Гасюк І. М., Угорчук В.В., Депутат Б.Я.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № u 2007 00034; заявл. 02.01.07; опубл. 12.11.07, Бюл. № 11.

- [71] Пат. 81673 Україна, МПК Н 01 М 4/24, Н 01 М 4/36, Н 01 М 4/52, С 01 G 49/02. Літій-іонне джерело електричного струму / Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Угорчук В.В., Галігузова С.А., Кайкан Л.С.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № а200511903; заявл. 12.12.05; опубл. 25.01.08, Бюл. № 9.
- [72] Пат. 32110 Україна, МПК Н 01 М 4/24, С 01 G 49/02, Н 01 М 4/52. Електрохімічне джерело струму / Гасюк І. М., Угорчук В. В., Кайкан Л. С., Яремій І. П.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № u 2007 11938; заявл. 29.10.07; опубл. 12.05.08, Бюл. № 9.
- [73] Пат. 32111 Україна, МПК Н 01 М 4/24, С 01 G 49/02, Н 01 М 4/52. Високоємнісне джерело електричного струму / Гасюк І. М., Кайкан Л. С., Угорчук В. В.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № u 2007 11939; заявл. 29.10.07; опубл. 12.05.08, Бюл. № 9.
- [74] Гасюк І.М., Кайкан Л.С., Грабко Т.В. Вплив заміщення магнієм та режимів термообробки на провідні властивості залізо-літійової шпінелі // *Фізика і хімія твердого тіла*, Т.8, №1, сс. 28-34 (2007)
- [75] Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Депутат Б.Я., Яремій І.П., Кайкан Л.С., Грабко Т.В. Рентгеноструктурні дослідження літій-залізної шпінелі  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ , допованої іонами алюмінію // *Фізика і хімія твердого тіла*, Т.9, №1, сс. 24-29 (2008)
- [76] Нерівноважний синтез Zn-заміщених літій-залізних шпінелей: матеріали X Міжнародної конференції МКФТТП-х. – Т.1. – (Івано-Франківськ 16-21 травня 2005 р.) – Івано-Франківськ, Україна – С.176.
- [77] Вплив заміщення магнію на імпедансні та електрохімічні властивості  $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mg_xO_4$  шпінелі: матеріали XI Міжнародної конференції МКФТТП-ХІ. – Т.2. – (Івано-Франківськ 7-12 травня 2007 р.) – Івано-Франківськ, Україна – С.212-213.
- [78] Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Кайкан Л.С., Депутат Б.Я., Морушко О.М. Mg-заміщені  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$  шпінелі. Електричні та електрохімічні дослідження // *Фізика і хімія твердого тіла*, Т. 7, № 2, сс.202-206, (2006)
- [79] Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Кайкан Л.С., Депутат Б.Я. Провідні та діелектричні властивості Mg-заміщених літій-залізних шпінелей // *Фізика і хімія твердого тіла*, Т.8, №3, сс. 471-476 (2007)
- [80] Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Депутат Б.Я., Яремій І.П., Кайкан Л.С., Т.В. Грабко Рентгеноструктурні дослідження літій-залізної шпінелі  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$  допованої іонами алюмінію // *Фізика і хімія твердого тіла*, Т.9, №1, сс. 24-29, (2008)
- [81] Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Мокляк В.В., Депутат Б.Я., Яремій І.П. Розвпорядкування структури твердих розчинів літій-залізної та літій-алюмінієвої шпінелі // *Металлофізика и новейшие технологи*, Т.32, №2, сс. 209-224 (2010)
- [82] Гасюк І.М., Угорчук В.В., Кайкан Л.С., Депутат Б.Я. Структурне моделювання процесу розряду в літій-іонних джерелах живлення // *Фізика і хімія твердого тіла*, – Т.11, №2, сс. 493-498 (2010)
- [83] Угорчук В.В., Депутат Б.Я., Кайкан Л.С. Особенности импедансных исследований катодных систем, полученных с использованием керамически синтезированных Li-Ti-Fe шпинелей // *Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы IX Международной конференции*. – Россия, Уфа: Реактив, 2006. – сс. 104-106.
- [84] Гасюк І.М., Депутат Б.Я., Яремій І.П. Структурні особливості заміщення літій-залізної шпінелі алюмінієм // *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XI Міжнародна конференція (МКФТТП-ХІ)* – м. Івано-Франківськ, 2007. – Т. 2. – С. 172–173.
- [85] Кайкан Л.С., Угорчук В.В., Депутат Б.Я. Влияние концентрации ионов магния и скорости охлаждения на проводимость Mg-замещенной литий железной шпинели // *New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation (NEET-2007): 5th International Conference*. – Zakopane, Poland, 2007. – P. 48.
- [86] Гасюк І.М., Мокляк В.В., Депутат Б.Я., Яремій І.П. Структура и мессбауэровские исследования литий-железной шпинели легированной алюминием // *Мёссбауэровская Спектроскопия и ее Применения: XI Международная конференция*, Россия, Екатеринбург, 2009. – С. 30.
- [87] Самойленко З.А., Ивахленко Н.Н., Пашенко В.П., Копаев О.В., Остафійчук Б.К., Гасюк І.М. Эволюция ближнего, мезаскопического и дальнего порядков в структуре магний-цинковых ферритов // *Журнал технической физики*, Т. 72, вып. 3. сс. 83 – 86 (2002)
- [88] Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Мокляк В.В., Депутат Б.Д., Яремій І.П. Розвпорядкування структури твердих розчинів літій-залізної та літій-алюмінієвої шпінелей // *Металлофізика и новейшие технологи*, т. 32, № 2, сс. 209 – 224 (2010)
- [89] George Ting-Kuo Fey. New high voltage cathode materials for rechargeable lithium batteries // *Active and Passive Electronic Components*, Vol. 18, pp. 11 – 21 (1995)
- [90] G.T.K. Fey, K.S. Wang, S.M. Yang. New inverce spinel cathode materials for rechargeable lithium batteries // *J. of Power Sources*, V. 68, No 1, pp. 159 – 165 (1997)
- [91] Junichi Shirakowa, H. Ikuta, Y. Uchimoto, M. Wakihara. Lithium Diffusion in  $Li_{1-2y}Co_{1+y}VO_4$  for Cathode Materials in Lithium-Ion Cells // *Defect and Diffusion Forum*, Vol. 237-240, pp. 1022 – 1030 (2005)

- [92] Kajiyama, K. Takada, T. Inada, M. Kouguchi, Sh. Kongo, M. Watanabe, M. Tabuchi. Electrochemical deintercalation of lithium ions from lithium iron chloride spinel // *Solid State Ionics*, 152 – 153, pp. 295 – 302 (2002)

I.M. Gasyuk

## **Complex Spinel Oxides as Perspective Electrode Materials of Lithium Power Sources (*Review*)**

*Prekarpathion National University named after V. Stefanyk, Shevchenko Str., 57,  
Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, [email:gasyukim@rambler.ru](mailto:gasyukim@rambler.ru).*

An analysis of the data as to using different oxide materials with spinel structures as electrode-active elements by lithium source of current is held. Anodic and cathodes subsystems means are viewed separately? And also the attention is paid to mechanisms of intercalation – re - intercalation lithium in crystallic lattice of spinel, in point of phase's transformation. It is described how wide lithium-manganous and lithium-titanium oxides- spinel and newest materials based on lithium-iron spinel and vanadium oxide are researched and showed the prospective of their future development studying. As an example of analysed systems, some possible methods of modifying are discussed, and further development spinel structures for its electrochemical using.

**Key words:** lithium power source, spinel oxides, electrode.