

DOI 10.5862/JEST.238.7

УДК 621.355

А.Г. Морачевский, А.А. Попович, А.И. Демидов

ПРИМЕНЕНИЕ ЛИТИЯ, ЕГО СПЛАВОВ И СОЕДИНЕНИЙ В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА (К 25-ЛЕТИЮ НАЧАЛА ПРОИЗВОДСТВА ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ)

A.G. Morachevskij, A.A. Popovich, A.I. Demidov

APPLICATION OF LITHIUM, ITS ALLOYS AND COMPOUNDS FOR ELECTROCHEMICAL POWER SOURCES (DEDICATED TO THE 25TH ANNIVERSARY OF STARTING THE PRODUCTION OF LITHIUM-ION CELLS)

В обзоре изложена история создания химических источников тока с анодами на основе лития или его сплавов и апротонными (неводными) либо расплавленными электролитами, а также термоэлектрохимических преобразователей, тепловых химических источников тока, химических источников тока с реакционно формирующимся электролитом. В литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) графит в качестве матрицы для лития, благодаря своей слоистой структуре способен к обратимой электрохимической интеркаляции лития из неводных растворов. Удельная энергия современных ЛИА составляет 150–200 Вт·ч/кг и близка к пределу, обеспечиваемому существующей электрохимической системой. Для ЛИА следующего поколения с более высокими электрохимическими показателями необходим поиск новых, более емких электродных материалов. Применение нанотехнологий позволит создавать материалы с высокими эксплуатационными характеристиками. Есть основание полагать, что анодные наноматериалы на основе кремния или олова, заменив графит, способны существенно повысить электрохимические характеристики ЛИА в целом. К числу перспективных катодных материалов следует отнести литированный фосфат железа. В будущем в качестве перспективных аккумуляторов можно выделить три электрохимические системы: литий-воздушные, литий-серные и натрий-ионные аккумуляторы. Показан вклад российских ученых в развитие химических источников тока с анодами на основе лития.

ЛИТИЙ; СПЛАВЫ ЛИТИЯ; СОЕДИНЕНИЯ ЛИТИЯ; ЭЛЕКТРОЛИТЫ; ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА.

The review describes the history of the creation of chemical power sources with anodes based on lithium or its alloys with aprotic (non-aqueous) and molten electrolytes, thermoelectrochemical cells, thermal chemical power sources, chemical power sources with reactive emerging electrolyte. Creating a lithium-ion battery (LIB) is connected with the use of graphite as a matrix for lithium. Graphite, due to its layered structure, is capable for reversible electrochemical intercalation from lithium non-aqueous solutions. The energy density of modern LIBs is 150–200 W · h/kg, close to the limit created by the existing electrochemical system., More intensive research is required to find new electrode materials for creating LIBs of the next generation, with higher electrochemical performance. Using nanotechnologies makes it possible to create materials with higher performance. There is reason to believe that anodes created with nanomaterials based on silicon or tin, as the replacement for graphite, will significantly improve the electrochemical performance of LIBs completely. Additionally, a list of promising cathode materials should include lithiated iron phosphate. In the future, we can highlight three electrochemical systems as promising batteries: lithium-air batteries, lithium-sulfur batteries and sodium-ion batteries. The review is showing the contribution of Russian scientists to the development of chemical current sources with anodes based on lithium.

LITHIUM; LLITHIUM ALLOYS; LITHIUM COMPOUNDS; ELECTROLYTES, CHEMICFL CURRENT SOURCES.

Литий — один из важнейших металлов, определяющих научно-технический прогресс в современном мире. Он сам, его сплавы и соединения находят применение в самых различных областях промышленности (производство легких сплавов, химические источники тока, теплоносители энергетических установок, ядерные технологии, цветная металлургия [1–11]). В кратком обзоре мы остановимся только на применении лития, его сплавов и соединений в химических источниках тока различного назначения.

Химические источники тока (ХИТ) существуют и используются 215 лет [12]. До середины XIX века ХИТ оставались единственными поставщиками электроэнергии. Значение ХИТ резко возросло в начале XX века в связи с развитием автомобильного транспорта и радиотехники, а начиная с 50-х годов XX века — в связи с потребностями ракетной и космической техники, а также микроэлектроники. Этапы развития первичных (гальванические элементы) и вторичных (аккумуляторы) ХИТ описаны неоднократно, в частности в монографии [13], в учебном пособии [14].

Химические источники тока с анодом на основе лития или его сплавов появились в начале 70-х годов XX века и в дальнейшем развивались по двум направлениям: ХИТ с апротонными (неводные) электролитами и ХИТ с расплавленными электролитами. При контакте с водными растворами литий разлагает воду с выделением водорода.

Литиевые ХИТ с апротонными электролитами

Как известно, литий отличается рекордно высокой теоретической удельной емкостью и весьма высоким отрицательным электродным потенциалом по водородной шкале (соответственно $3,83 \text{ А}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и $-3,045 \text{ В}$). Применение лития в ХИТ привело к значительному повышению их удельной энергии по сравнению со всеми известными ранее ХИТ. Возможность создания первичных ХИТ с неводными электролитами основывается на том, что поверхность литиевого электрода в апротонном растворе покрывается тонкой пассивной пленкой, которая обладает свойствами твердого электролита с проводимостью по ионам Li^+ , при этом не препят-

Разновидности литиевых элементов с неводным электролитом

Система без электролита	E° или НРЦ ^{*)} , В	Теоретическое значение удельной энергии, Вт·ч·кг ⁻¹
<i>Элементы с твердым окислителем</i>		
Литий–диоксид марганца (MnO_2)	3,50	1075
Литий–фтороуглерод (CF_x)	2,82	2192
Литий–оксид меди (CuO)	2,24	1285
Литий–оксифосфат меди [$\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$]	2,80	1146
Литий–хромат серебра (Ag_2CrO_4)	3,31	513
Литий–сульфид меди (CuS)	2,12	557
Литий–дисульфид железа (FeS_2)	1,75	1273
Литий–йод (I_2)	2,77	560
Литий–дисульфид молибдена (MoS_2)	2,4	740
Литий–дисульфид титана (TiS_2)	2,45	552
Литий–оксид ванадия (V_2O_5)	3,50	497
Литий–оксид молибдена (MoO_3)	2,9	515
<i>Элементы с жидким окислителем</i>		
Литий–тионилхлорид (SOCl_2)	3,66	1477
Литиймдиоксид серы (SO_2)	3,1	1175
Литий–сульфурилхлорид (SO_2Cl_2)	3,91	1405

*) НРЦ — напряжение разомкнутой цепи.

ствуя анодному растворению лития, но предотвращая взаимодействие его с электролитом, т.е. предотвращая саморазряд.

Первичные ХИТ с апротонными электролитами можно разделить на две группы: элементы с твердыми окислителями (слаботочковые ХИТ) и элементы с жидкими окислителями (сильноточковые ХИТ). Как видно из таблицы, в первой группе в качестве материала катода используются преимущественно оксиды и сульфиды различных металлов, во второй группе окислителями являются тионилхлорид, диоксид серы, сульфурилхлорид.

В ХИТ с литиевым анодом и твердыми окислителями в качестве электролита используются апротонные жидкости, преимущественно органические растворители. Для придания им необходимой электрической проводимости добавляется некоторое количество солей лития. Главное условие применимости апротонных растворителей – совместимость с литием, обеспечивающая длительную сохраняемость источника тока. Другим важным показателем пригодности органических растворителей в качестве электролита в ХИТ является диссоциирующая способность растворителя – способность образовывать с солями лития донорно-акцепторные комплексы. Таким свойством преимущественно обладают жидкости с высокой диэлектрической проницаемостью. К числу возможных растворителей относятся пропиленкарбонат, γ -бутиролактон, тетрагидрофуран и другие органические соединения. Возможно применение смесей различных органических растворителей. Из числа солей лития практическое применение нашли те соли, которые хорошо растворяются в соответствующих органических соединениях и обеспечивают раствору приемлемую электрическую проводимость. К их числу, в частности, относятся LiAlCl_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 . Природа и свойства неводных электролитов подробно рассмотрены в монографиях [7, 16, 17].

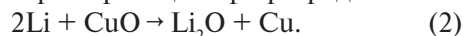
Как отмечается в работе [18], к концу 90-х годов прошлого века из указанных в таблице электрохимических систем в промышленных масштабах использовались только следующие: Li-MnO_2 , Li-CuO , Li-CFx , Li-I_2 и Li-SOCl_2 . Очень кратко рассмотрим их особенности. К числу наиболее распространенных относится

система Li-MnO_2 . Практически в этой системе достигается удельная энергия $200 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$, напряжение разомкнутой цепи – 3,5 В. Рабочее напряжение в зависимости от плотности тока лежит в пределах от 2,5 до 3,0 В. Конечное напряжение, при котором израсходована большая часть ресурса ХИТ, составляет 2 В. Элемент может работать в интервале температур от -20 до $+55$ °С. Система устойчива к сохранению; токообразующая реакция имеет вид



В процессе разряда ионы лития внедряются в кристаллическую решетку MnO_2 . Реакцию (1) можно рассматривать как окислительно-восстановительную; можно говорить о понижении степени окисления части атомов металла, образующего кристаллическую решетку ($\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$). Большинство твердых катодных материалов восстанавливается в апротонных растворителях по аналогичному механизму. В зависимости от соотношения параметров кристаллической решетки твердого тела и размеров катиона лития этот процесс может протекать необратимо, с разрушением кристаллической решетки и образованием новых веществ, и обратимо, так что катион лития может быть выведен в раствор с изменением направления электрического тока. В последнем случае процесс внедрения называют *интеркаляцией* (от англ. *Intercalate* – вставлять). Основные недостатки этой электрохимической системы: слабые разрядные токи (до $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) и пониженная работоспособность при низких температурах (ниже -20 °С).

К числу элементов с твердым катодом относится и система литий-оксид меди(II). Элементы характеризуются высокой удельной энергией ($300 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$), имеют рабочее напряжение 1,2–1,5 В. Напряжение разомкнутой цепи – 2,24 В. Суммарная реакция при разряде:



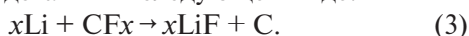
Разрядный процесс осуществляется стадийно:



Механизм этого процесса не вполне ясен. При высоких температурах (70 °С) и малых плотностях тока фиксируются два плато, указывающие на ступенчатый характер разряда. При нормальных условиях разряда эти плато сливаются. Элемент работает в интервале температур от -20

до +70 °С. Срок хранения элементов при температуре 20 °С – 10 лет. Катод представляет собой прессованный CuO с добавлением (для повышения проводимости) лития, ацетиленовой сажи или графита со связующим. Электролитом служит смесь пропиленкарбоната с тетрагидрофураном.

К числу элементов с твердым катодом относится и система Li–CF_x (см. табл.). Теоретическая удельная энергия элементов на основе этой системы очень высока, она зависит от содержания фтора в материале катода (0,25 ≤ x ≤ 1): при x = 1 она достигает 2192 Вт·ч·кг⁻¹, при x = 0,4 – 1430 Вт·ч·кг⁻¹. В качестве электролита могут применяться различные органические растворители, содержащие соли лития (LiAsF₆ или LiBF₄). Суммарный токообразующий процесс можно представить в следующем виде:



В процессе разряда фторированный углерод превращается в элементный углерод, который повышает электрическую проводимость катодного материала. Фторид лития осаждается на поверхности катода.

Фторированный углерод представляет собой твердое слоистое соединение, получаемое путем прямого фторирования графита или углерода газообразным фтором. К недостаткам этой электрохимической системы относятся токсичность и трудность синтеза фторированного углерода.

Электрохимическая система Li–I₂ – пример систем с твердым электролитом. При непосредственном контакте твердого лития с йодсодержащим катодом (для повышения электрической проводимости к йоду добавляется полимерный компонент) образуется тонкий слой йодида лития, разделяющий два электроактивных материала и предупреждающий возникновение коротких замыканий. Работа источника основывается на реакции



При работе литий и йод расходуются, а продукт реакции – LiI – накапливается в межэлектродном пространстве и выполняет роль твердого электролита. Литий-йодные элементы имеют низкий саморазряд, высокую надежность, их работа не сопровождается газовой выделением, срок хранения достигает 10 лет. Напряжение разомкнутой цепи элемента Li–I₂ близко к 2,8 В и стабильно в течение всего срока службы элемента.

Система Li–SOCl₂ относится к числу систем с жидким катодом-электролитом.

Тионилхлорид SOCl₂ имеет низкую температуру плавления (–104,5 °С), относительно невысокое давление пара (15 кПа при 25 °С) и достаточно высокую температуру кипения (72,8 °С). Удельная электрическая проводимость тионилхлорида при 25 °С низкая (3,5·10⁻⁹ См·см⁻¹). Для ее повышения в тионилхлориде растворяют соли, преимущественно LiAlCl₄. Его содержание в SOCl₂ обычно лежит в пределах 0,5–2,0 моль·л⁻¹. Удельная энергия достигает 600 Вт·ч·кг⁻¹, рабочее напряжение составляет 3,3–3,5 В в зависимости от тока разряда. Элементы имеют стабильную разрядную характеристику. Рабочий интервал температур – от –70 до +70 °С. При разряде протекает следующая реакция:



Так как большая часть SO₂ растворяется в электролите, избыточного давления в элементе не возникает. По конструкции элементы Li–SO₂ и Li–SOCl₂ сходны друг с другом, но тионилхлорид значительно агрессивнее других растворителей, что следует учитывать при выборе конструктивных материалов.

Химические источники тока с анодом на основе лития и расплавленным электролитом

Параллельно с работами по созданию химических источников тока на основе лития и апротонных электролитов проводились исследования ХИТ с литиевым анодом и расплавленными электролитами. Термодинамический анализ показывает, что высокие значения удельной энергии могут быть достигнуты при реализации в источнике тока реакции между щелочными металлами и галогенами или халькогенами. Для достижения высокой удельной мощности наиболее целесообразно применять расплавленные электролиты [19–22].

Источники тока на основе системы «литий – хлор» с расплавленным LiCl в качестве электролита обладают теоретической удельной энергией 2180 Вт·ч·кг⁻¹ и имеют ЭДС 3,5 В при 680 °С. ХИТ разрабатывался в двух вариантах: как первичный элемент – в виде компактного источника тока для работы в автономных объектах в условиях невесомости и изменяющихся гравитационных сил); в виде аккумулятора, при-

годного для питания электромобиля. Плотность разрядного тока может достигать $10 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$. В качестве электролита можно употреблять эвтектическую смесь $\text{LiCl}-\text{KCl}$ (температура плавления 352°C). Как известно литий вполне совместим с расплавом этой системы. Однако наличие жидких анода и электролита приводит к определенным конструкционным трудностям. Чтобы их уменьшить, можно жидкий литий заменить твердым сплавом $\text{Li}-\text{Al}$ [23]; величина ЭДС при этом уменьшается приблизительно на $0,3 \text{ В}$. В качестве твердого анода можно применять также сплавы систем $\text{Li}-\text{V}$ или $\text{Li}-\text{Si}$ [24]. В первичных ХИТ на основе системы $\text{Li}-\text{Cl}_2$ была достигнута удельная энергия $400 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ в условиях невесомости и $550 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ в условиях гравитации.

Еще в 1967 году были предложены ХИТ, содержащие литиевый анод и катод из висмута или теллура [19]. Рабочий процесс при разряде сводится к образованию сплавов $\text{Li}-\text{Bi}$ или $\text{Li}-\text{Te}$ соответствующего состава. Термодинамические свойства жидких сплавов этих систем подробно изучены [25]. В качестве электролита рекомендуется расплавленная смесь галогенидов лития $\text{LiF}-\text{LiCl}-\text{LiI}$ эвтектического состава (температура плавления — 341°C). Применение разнокаатионных электролитов при конструировании аккумуляторов на основе этих систем не рекомендуется. При использовании в качестве электролита системы $\text{LiCl}-\text{KCl}$ возможно попадание калия в катодный сплав. При температуре эксплуатации анод, катод и электролит находятся в жидком состоянии. Для обеспечения устойчивой работы источника тока в любом положении электролит либо помещают в пористую матрицу, изготовленную, например, из метаалюмината лития, либо придают электролиту консистенцию пасты путём использования инертного наполнителя.

Аккумуляторы на основе систем $\text{Li}-\text{Bi}$ и $\text{Li}-\text{Te}$ имеют при температуре 480°C ЭДС, равную соответственно $0,8$ и $1,75 \text{ В}$, причем по мере разряда величина ЭДС уменьшается. Расчеты показывают, что аккумулятор на основе системы $\text{Li}-\text{Te}$ может иметь удельную энергию до $180 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$.

Аккумуляторы на основе систем $\text{Li}-\text{Se}$ и $\text{Li}-\text{S}$ привлекают внимание исследователей сравнительно высокими значениями ЭДС в заряженном состоянии ($2,10$ и $2,30 \text{ В}$) и теоретической

удельной энергии (1210 и $2680 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$) [25]. Рабочая температура аккумуляторов — $300-400^\circ\text{C}$. Определенные трудности связаны с растворимостью селена в пастообразном электролите, его миграцией из катодного пространства в анодное. Добавление таллия к селену уменьшает растворимость, но заметно ухудшает удельные характеристики аккумулятора.

При использовании серы в качестве активного материала катода в источниках тока с пастообразным или жидким электролитом возникает целый ряд трудностей. К ним относятся растворение серы в электролите и перенос её к аноду, низкая электронная проводимость серы, высокое давление паров при температуре эксплуатации. Всё это усложняет конструкцию литий-серного аккумулятора [26].

Наряду с серой, в качестве катодного материала оказалось целесообразным применение сульфидов и оксидов ряда металлов, например сульфидов железа, оксидов меди и др. Сульфиды железа (FeS_2 , $\text{FeS}_{1,5}$, FeS) позволяют получать высокую удельную энергию, отличаются низкой стоимостью и простотой получения. В качестве анодного материала может быть использован литий, помещенный в пористую матрицу, либо твердый сплав с алюминием, кремнием, бором. Температура эксплуатации аккумулятора с расплавленным электролитом $\text{LiCl}-\text{KCl}$ — $400-450^\circ\text{C}$. Теоретическая удельная энергия и ЭДС аккумуляторов на основе систем $\text{Li,Al}-\text{FeS}_2$ и $\text{Li,Al}-\text{FeS}$ равны соответственно $650 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$, $1,77 \text{ В}$ и $458 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$, $1,33 \text{ В}$. В аккумуляторах, предназначенных для электромобилей, могут быть достигнуты удельная энергия $130-170 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ и удельная мощность $190-250 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ [19, 21, 23].

Термоэлектрохимические преобразователи

Термоэлектрохимические преобразователи (ТЭХП) представляют собой устройство для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую [27]. В качестве рабочих тел в таких преобразователях наиболее целесообразно использовать сплавы лития с оловом, свинцом, висмутом. Основными частями преобразователя являются электрохимическая ячейка и регенератор. В ячейке происходит процесс переноса лития из анода (чистый литий) в сплав соответствующего состава, служащий катодом. Обога-

ценный литием катодный сплав поступает в регенератор, где происходит разделение компонентов путем испарения при высокой температуре. Анодный компонент затем конденсируется и возвращается в ячейку.

Ячейка представляет собой концентрационный элемент, содержащий катодную и анодную камеры, разделенные пастообразным или расплавленным электролитом. Температура эксплуатации ячейки – 400–550 °С, температура испарителя – 1200–1300 °С.

В опубликованном в 2013 году в США большом обзоре «Батареи с жидкими металлами: прошлое, настоящее и будущее» [28], авторы, несмотря на достигнутый к настоящему времени прогресс в разработке и применении ряда электрохимических систем для преобразования энергии, вновь возвращаются к жидкометаллическим системам. Авторы рассматривают терморегенеративный цикл, большое внимание уделяют данным о термодинамических свойствах жидких сплавов лития и других щелочных металлов с элементами II–VI групп периодической системы.

В работе [28] содержится много ссылок на исследования, выполненные на кафедре физической химии ЛПИ в 70–80-е годы прошлого века. К сожалению, не упоминаются опубликованные работы сотрудников Московского авиационного института, которые изучали процесс в термоэлектрохимических преобразователях на основании наших данных.

В работах [28, 29] приведены сведения о жидкометаллическом источнике тока на основе системы Li–Pb,Sb. Электролитом служила расплавленная смесь LiF–LiCl–LiI, соотношение компонентов (в мол.%) было 20:50:30, температура плавления – 430 °С. Разряд осуществлялся до содержания лития в сплаве 45 мол.%. Электрохимические характеристики опытных образцов приведены в работе [29].

Тепловые химические источники тока

Тепловые химические источники тока (ТХИТ, резервные ХИТ, тепловые батареи, в англоязычной литературе «Thermal Batteries») [8, 30]. Промышленный выпуск ТХИТ начался в конце 40-х годов XX века. Они предназначены для питания бортовой электронной аппаратуры ракетных систем различных классов. К ТХИТ предъявляются весьма жесткие требования: они

должны выдерживать значительные механические воздействия; храниться и работать в разных климатических условиях при температурах от –60 до +60 °С; сохранять длительное время (более 20 лет) без потерь заданные электрические характеристики; иметь достаточно высокие удельные энергию и мощность, минимальные весовые и объемные характеристики. В основе ТХИТ лежат высокоактивные электрохимические системы с расплавленным электролитом. При температуре окружающей среды электролит находится в твердом состоянии, ионная проводимость его ничтожно мала и система хранится длительное время. Активация продолжается от 0,1 до 3 с с помощью пиротехнических средств; электролит нагревается до 400–600 °С, плавится, ТХИТ переходит в рабочее состояние.

В ТХИТ первого и второго поколений применялись кальциевые или магниевые аноды. В ТХИТ третьего поколения, которые начали разрабатываться в Научно-производственном предприятии «Квант» в конце 80-х годов прошлого века и которыми оснащены современные российские комплексы С-300, С-400, «Смерч», «Булава» и др., в качестве отрицательного электрода (анода) использовались интерметаллические соединения лития с кремнием [34], устойчивые при рабочих температурах до 630 °С. В качестве катодного материала применяется дисульфид железа FeS₂ – обогащенный природный серный колчедан.

Современные тенденции в совершенствовании ТХИТ сводятся к снижению времени выхода на рабочий режим, повышению удельных электрических характеристик, увеличению продолжительности работы ТХИТ до одного часа. Перспективны анодные материалы на основе сплавов системы литий–бор, применение высокопористых металлических матриц, содержащих чистый литий. Более подробные сведения содержатся в справочнике [8] и в работе [31].

Приведем составы и температуры плавления электролитов, применяемых в ТХИТ:

Состав, моль. доля	Температура плавления, °С
0,58LiCl-0,42KCl	354
0,592LiI-0,291LiCl-0,117LiF	341
0,31LiCl-0,47LiBr-0,22LiF	431
0,025LiF-0,34KBr-0,635LiBr	280
0,50 LiNO ₃ -0,25LiCl-0,25KCl	160
0,318LiNO ₃ -0,584NaNO ₃ -0,098LiCl	124

На кафедре физической химии ЛПИ в восьмидесятые годы прошлого века выполнен большой комплекс электрохимических исследований поведения различных анодных материалов, включая системы Li–Si, Li–B, в литийсодержащих расплавленных электролитах. Исследовались также катодные материалы, сульфиды железа различного состава. В работах принимали участие сотрудники Научно-исследовательского аккумуляторного института и Кировского политехнического института. Работы опубликованы в различных изданиях.

Химические источники тока с реакционно формирующимся электролитом

Особо следует остановиться на новом типе ХИТ, в основе которого лежит формирование электролита при непосредственном контакте поверхностей электродов из двух химических элементов с сильно различающимися электроотрицательностями в конденсированном – жидком или твердом – состоянии. Вначале в результате прямой химической реакции между компонентами образуется пленка интерметаллического соединения этих веществ, обладающая ионной проводимостью. Это приводит к появлению скачков потенциала между компонентами и образовавшимся твердым электролитом; возникает электрохимическая ячейка, анодом которой служит элемент с меньшей электроотрицательностью, катодом – элемент с большей электроотрицательностью, электролитом – интерметаллическое химическое соединение, обладающее ионной проводимостью по их ионам [32]. Принципиально такая ячейка может работать как ХИТ без введения электролита между электродами извне. Сходное явление наблюдалось в описанном выше элементе Li–I₂. Для систем «щелочной металл (Li или Na) – халькоген (S, Se, Te)». Описанный эффект впервые наблюдал Р.Г. Тагетдинов (Московский авиационный институт). При прямом контакте щелочных металлов с халькогенами были получены значения напряжения разомкнутой цепи, близкие к термодинамическим величинам ЭДС. Термодинамические свойства всего комплекса систем «(Li, Na, K)–(S, Se, Te)» были изучены на кафедре физической химии ЛПИ [25].

Первоначальная толщина электролита, которая прерывает химическую реакцию между

компонентами, может составлять не более нескольких десятков или сотен нанометров, в то время как электропроводимость твердых халькогенидов при высоких температурах лежит в пределах 0,1–10 См·м⁻¹. Поэтому теоретическая начальная плотность тока может достигать десятков ампер на квадратный сантиметр. Описываемые системы перспективны для создания на их основе мощных ХИТ кратковременного действия, резервных источников для различных специальных целей. Все необходимые расчеты выполнены для элементов литий–халькоген: Li|Li₂S|S (400 °C), Li|Li₂Se|Se (390 °C), Li|Li₂Te|Te (527 °C) [32]. Экспериментальное изучение ХИТ с реакционно формирующимся электролитом подтвердило возможность успешного функционирования подобных источников тока и достижение высоких электрохимических характеристик.

Литий-ионные аккумуляторы

Попытки создания аккумуляторов с литиевым анодом или анодом на основе лития и апротонным электролитом показали, что защитная пленка, обеспечивающая сохранность лития в электролите, при циклировании анода играет отрицательную роль, не позволяет получить компактный осадок лития [7, 33]. Коренной перелом в создании перезаряжаемых ХИТ с участием лития наступил только тогда, когда было обнаружено, что графит, благодаря своей слоистой структуре, способен к обратимой электрохимической интеркаляции лития из неводных растворов. Это создало основу для появления нового класса вторичных источников тока – литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Впервые промышленное производство их было начато фирмами «Sony Energetic Inc.», «Moli Energy Ltd», «Bell Communications Research» (1991 г.). В основу разработки легли исследования японских ученых, установивших, что некоторые формы углерода способны к обратимому интеркалированию лития и могут быть использованы как материал отрицательного электрода.

Таким образом, в ЛИА в качестве отрицательного электрода используется не металлический литий или его сплав с кремнием, алюминием или другими элементами, а интеркаляционное соединение углерода с литием. Объем большинства графитированных материалов при внедрении

лития изменяется не более чем на 10 %. При разряде аккумулятора на отрицательном электроде происходит деинтеркаляция лития из углеродного материала и его интеркаляция в положительный электрод, представляющий собой композит, который включает оксиды переходных металлов или другие соединения, способные к интеркаляции лития, и проводящие добавки [34–36]. Следует отметить, что совершенствование ЛИА, выбор электродных материалов, процессы интеркаляции, их обратимость – всё это стало основными проблемами прикладной электрохимии. Об интересе к этим проблемам можно судить по тому, что в обзоре [37], посвященном способным к интеркаляции материалам для перезаряжаемых литиевых батарей, имеется 1041 ссылка на оригинальные работы, а в обзоре [39] – 696 ссылок.

Анодные материалы для литий-ионных аккумуляторов

Выше отмечено, что в качестве материала анода до сих пор используют графит, который обеспечивает как высокую скорость процессов заряда и разряда, так и сравнительно высокую емкость за счет обратимой интеркаляции в межслоевые пространства. Попытки заменить графит теми или иными углеродными наноматериалами пока не дали положительных результатов. Между тем для графитового анода имеются ограничения по температурному интервалу эксплуатации, что связано с процессами, протекающими как при низких, так и при высоких температурах. Уже к концу XX века стали ясны принципиальные возможности повышения параметров ЛИА, их удельной емкости путем замены углеродных анодов на более эффективные материалы. К их числу относятся кремний, кремнийсодержащие композиты, некоторые металлы, интерметаллические соединения, оксиды металлов. Этим проблемам посвящено огромное число работ, укажем только ряд обзоров на эту тему [37–44].

Применение кремния, олова, сурьмы в кристаллическом состоянии ведет к неприемлемому изменению объема анодов при внедрении в них лития. Так, например, образование наиболее богатого литием соединения с кремнием $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$, которое имеет уникально высокую теоретическую удельную емкость ($4200 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$), сопровождается при внедрении лития почти трехкрат-

ным увеличением удельного объема, что неприемлемо при конструировании ЛИА. При внедрении лития в олово образуется соединение $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ (теоретическая удельная емкость $994 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$), но удельный объем анода увеличивается на 260 %. В самом конце XX века появились сообщения, что замена кристаллических анодных материалов наноструктурированными позволяет решить проблемы, связанные с увеличением удельного объема.

Применение наноструктурированных материалов при конструировании ЛИА подробно рассмотрено в работах [45–47]. Есть все основания полагать, что анодные наноматериалы на основе кремния [24] или олова [48] позволяют существенно повысить электрохимические характеристики ЛИА в целом. Эти материалы могут заменить графит в ближайшие годы. Уже сейчас получают на основе наноструктурированных оловосодержащих систем анодные материалы с удельной емкостью выше $500 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, которые оказываются стабильными на протяжении более чем 200 циклов [47, 48]. Высокие удельные емкости получены и для анодов на основе оксидов переходных металлов. В этом случае хорошее циклирование наблюдается лишь при использовании нанодисперсных образцов или нанокомпозитов.

Катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов

В настоящее время наиболее распространенным катодным материалом, как и в самых первых ЛИА, продолжает оставаться кобальтат лития (литированный оксид кобальта) LiCoO_2 , который имеет большие скорости переноса электронов и ионов лития. Высокая ионная проводимость обусловлена слоистой структурой LiCoO_2 с двумерной сеткой объемных каналов. Катод из LiCoO_2 имеет достаточно высокие значения рабочего потенциала (3,6–4,0 В) и теоретической емкости, однако по совокупности причин используется лишь около половины теоретического значения емкости. Следует также отметить, что кобальт достаточно дорог и его стоимость значительно влияет на стоимость всего ЛИА. Поиск новых катодных материалов весьма актуален.

Первоначально в качестве конкурентов кобальтату лития рассматривались литированные оксиды никеля, марганца, более сложные ком-

позиции. Исследовался материал LiMnO_4 со структурой шпинели, изучалось частичное замещение марганца на никель. Однако при циклировании этих материалов происходит лишь частичное изменение степени окисления, емкость полученных материалов сопоставима с рабочей емкостью кобальтата лития.

К числу перспективных катодных материалов следует отнести литированный фосфат железа LiFePO_4 (трифилит). При экстракции лития из LiFePO_4 образуется фаза FePO_4 . Таким образом, в процессе «разряд–заряд» изменяется только соотношение фаз LiFePO_4 ; FePO_4 . От традиционных кобальтсодержащих катодных материалов LiFePO_4 выгодно отличается значительно более низкой стоимостью и практической нетоксичностью, однако имеет низкую величину электронной проводимости. Возможностям повышения электронной проводимости LiFePO_4 посвящено большое число исследований; они суммированы в обзоре [47]. Одно из перспективных направлений связано с применением нанотехнологий при синтезе этого вида катодных материалов. Ограниченный объем очерка не позволяет более подробно остановиться на этой проблеме. Предпринимались попытки использовать твердый раствор LiCoPO_4 , LiMnPO_4 и LiFePO_4 , однако на разрядных кривых, полученных при низких нагрузках, четко выделяются три области потенциалов (4,7; 4,2 и 3,6 В), соответствующих индивидуальным фосфатам. В обзоре [47] делается заключение, что катодные материалы на основе фосфатов, в первую очередь – фосфата железа, следует рассматривать в качестве одних из перспективных материалов для применения в ЛИА, и они уже выпускаются на коммерческой основе. Однако, учитывая их очень низкую электронную и особенно ионную проводимость, добиться хороших результатов при циклировании можно только при использовании их нанокомпозитов, в основном – с углеродом. Возможное направление улучшения показателей может быть получено при частичном замещении ионов железа ионами других металлов.

Новым классом катодных материалов для ЛИА являются ортосиликаты состава Li_2MSiO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$). Их слоистая структура на основе октаэдров переходного металла и тетраэдров SiO_4 , обеспечивает возможность двумерной диффузии. Основным недостаток этой

группы катодных материалов – низкая проводимость ($5 \cdot 10^{-16} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ для $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ и $6 \cdot 10^{-14} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ для $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$), на несколько порядков ниже проводимости LiFePO_4 . Основными методами, используемыми для преодоления низкой проводимости Li_2MSiO_4 , также служат уменьшение размеров частиц и их покрытие углеродом. Среди рассмотренных к настоящему времени силикатных материалов удалось достичь хороших результатов при циклировании в составе ЛИА только для нанокомпозитов на основе $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. Есть основания полагать, что при улучшении проводящих свойств и повышении стабильности при циклировании силикатные материалы могут оказаться перспективными.

К числу перспективных относятся также материалы на основе оксидов ванадия [47]. Пентоксид ванадия V_2O_5 способен внедрить до трех атомов лития. Однако внедрение атомов лития приводит к существенным структурным изменениям. Кроме того, потенциал катодных материалов на основе V_2O_5 при внедрении трех атомов лития снижается с 3,5 до 1,5 В, а изменения структуры становятся необратимыми. По данным работы [47] ситуация с обратимостью сильно меняется при использовании катодных материалов на основе оксидов ванадия в виде тонких пленок или наноструктур. Для тонкопленочных электродов, получаемых различными методами, удается достичь достаточно высоких значений удельной емкости и неплохой циклируемости. Наряду с V_2O_5 , в качестве катодных материалов исследуются триванадат лития (LiV_3O_8), двойной фосфат лития–ванадия, композиты на их основе. На основе оксидных соединений ванадия создан целый ряд наноматериалов, которые, однако, пока практически не используются.

Повышение энергоемкости и мощности ЛИА осложняется относительно малой емкостью катодных материалов, которая даже для лучших образцов не превышает одной трети емкости анодов на основе олова. Поэтому исследования в области новых катодных материалов особенно актуальны. Без широкого использования наноматериалов эта задача не может быть решена.

Интересным направлением является изготовление гибких тонкопленочных ЛИА; в основе этой технологии лежит использование наноматериалов [49]. Наиболее перспективны в тонкопленочных ЛИА аморфный кремний и

композиты на его основе в качестве анодного материала, литированный фосфат железа и различные композиты на основе V_2O_5 в качестве катодного материала.

В Санкт-Петербургском политехническом университете ряд лет ведутся исследования в области совершенствования анодных и катодных материалов для ЛИА [50–53]. Преимущественно изучаются анодные и катодные наноструктурированные материалы.

Заключение

В заключение краткого очерка укажем на работу А.М. Скундина и Т.Л. Куловой из Института физической химии и электрохимии имени академика А.Н. Фрумкина о перспективах совершенствования и применения ЛИА [54]. Их оценки согласуются с теми, которые содержатся в обзоре [47]. Отмечается, что удельная энергия современных ЛИА, составляющая 150–200 Вт·ч·кг⁻¹, близка к пределу, обеспечиваемому существующей электрохимической системой. Для ЛИА следующего поколения с более высокими электрохимическими показателями необходим поиск более ёмких электродных материалов. Анализ научной литературы последних пятнадцати лет показывает, что поиски эти ведутся весьма интенсивно. При переходе к более крупным установкам с ЛИА на первый план выходит проблема их безопасности.

В более отдаленном будущем в качестве перспективных аккумуляторов авторы [54] выделяют три электрохимические системы: литий-воздушные аккумуляторы; литий-серные аккумуляторы; натрий-ионные аккумуляторы. Состояние исследований литий-воздушных аккумуляторов рассмотрено в одной из вышецитированных работ [45]. Система Li–S обладает очень высокой теоретической удельной емкостью,

равной 1675 А·ч·кг⁻¹ (в расчете на содержание активного материала в электроде). Однако имеется целый ряд причин, по которым литий-серные аккумуляторы до сих пор не применяются в гибридных электромобилях [51]. В числе главных причин – низкая электропроводимость элементарной серы и образование в процессе разряда полисульфидов, частично растворимых в неводном электролите. В работе [55] описан новый метод изготовления порошков лития с серой для литий-серного аккумулятора: вместо чистого лития в качестве анодного материала рекомендуется использовать кремниевые нанопроволоки. Публикуется много работ, посвященных изучению литий-серных аккумуляторов. В России работы в этом направлении преимущественно сосредоточены в Институте органической химии Уфимского научного центра РАН.

Значительное число работ в последние годы посвящено натрий-ионным аккумуляторам как будущей альтернативе литий-ионным аккумуляторам. Авторы [54] видят главную причину этого в ограниченности запасов лития в природе, в высоких ценах на соединения лития. Ввиду большего радиуса иона натрия по сравнению с ионом лития, выбор материалов, которые способны к интеркаляции и деинтеркаляции ионов натрия, значительно меньше. Для натрий-ионных аккумуляторов возможно использование традиционных апротонных электролитов, твердых полимерных электролитов, ионных жидкостей с низкой температурой плавления. Уже целый ряд лет изучению таких жидкостей на основе органических соединений уделяется большое внимание. Среднетемпературные аккумуляторы на основе системы «натрий–сера» пока так и не получили серьезного практического применения, несмотря на их детальную разработку [56–58].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Субботин В.И., Арнольдов М.Н., Ивановский М.Н. [и др.]. Литий. М.: ИздАТ, 1999. 263 с.
2. Кулифеев В.К., Миклушевский В.В., Ватулин П.И. Литий. – М.: МИСИС, 2006. 240 с.
3. М.Е. Дриц, Е.М. Падежнова, Л.Л. Рохлин [и др.]. Легкие сплавы, содержащие литий. М.: Наука, 1982. 143 с.
4. Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов: Справ. изд. М.: Металлургия, 1986. 248 с.
5. Borgstedt H.U., Mathews C.K. Applied Chemistry of Alkali Metals. New York, London: Plenum Press, 1987. 282 p.
6. Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники тока. М.: Энергоатомиздат, 1992. 240 с.

7. **Кедринский И.А., Яковлев В.Г.** Литий-ионные аккумуляторы. Красноярск: ИПК «Платина», 2002. 266 с.
8. Химические источники тока: Справочник / Под ред. Н. В. Коровина и А. М. Скундина. М.: Изд-во МЭИ, 2003. 740 с.
9. Промышленное применение аккумуляторных батарей. От автомобилей до авиакосмической промышленности и накопителей энергии / Под ред. М. Бруссилли и Дж. Пистойя. Пер. с англ. М.: Техносфера, 2011. 784 с.
10. **П.И. Быстров, Д.Н. Каган, Г.А. Кречетова, Э.З. Шпильрайн.** Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. М.: Наука, 1988. 263 с.
11. **В.Н. Михайлов, В.А. Евтихин, И.Е. Люблинский [и др.]**. Литий в термоядерной и космической технике XXI века. М.: Энергоатомиздат, 1999. 528 с.
12. **Скундин А.М., Воронков Г.Я.** Химические источники тока: 210 лет. М.: Поколение, 2010. 352 с.
13. **Багоцкий В.С., Скундин А.М.** Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981. 360 с.
14. **Варьпаев В.Н., Дасоян М.А., Никольский В.А.** Химические источники тока. М.: Высш. шк., 1990. 240 с.
15. **Таганова А.А., Бубнов Ю.И.** Герметичные химические источники тока: Элементы и аккумуляторы. Способы и устройства заряда: Справочник. — СПб.: Химиздат, 2002. 176 с.
16. **Демахин А.Г., Овсянников В.М., Пономаренко С.М.** Электролитные системы литиевых ХИТ. Саратов: Саратовск. ун-та, 1993. 217 с.
17. **Зингель З.М., Тимофеев Н.В., Кедринский И.А.** Неводные электролиты для литиевых источников тока. Красноярск: Изд-во СибГТУ, 2001. 123 с.
18. **Коровин Н.В.** Химические источники тока. Современное состояние // Электрохим. энергетика. 2003. Т. 3, № 4. С. 163–168.
19. **Демидов А.И., Морачевский А.Г.** Химические источники тока с анодом на основе лития и расплавленным электролитом // Физико-химические исследования в технологических процессах: Межвуз. сб. Л.: Изд-во ЛПИ им. М.И.Калинина, 1977. С. 46–57.
20. **Marassi R., Zamponi S., Berrettoni M.** Molten Salt Batteries // Molten Salt Chemistry. Eds. G. Mamontov, R. Marrassi. Reidel Publ. Comp. 1987. P. 491–515.
21. **Kaun T.D., Nelson P.A., Redey L.** [et al.]. High temperature Lithium-Sulfide Batteries. // Electrochim. Acta. 1993. Vol. 38, № 9. P. 1269–1287.
22. **Sudworth R.** High-temperature battery systems // Phil. Trans. Royal Soc. London. A. 1996. Vol. 354. P. 1595–1612.
23. **Морачевский А.Г.** Сплавы лития с алюминием: термодинамические свойства и электрохимическое поведение в расплавленных солях // Ж. прикл. химии. 1996. Т. 69, № 4. С. 529–546.
24. **Морачевский А.Г., Демидов А.И.** Сплавы литий-кремний: фазовая диаграмма, электрохимические исследования, термодинамические свойства, применение в химических источниках тока // Ж. прикл. химии. 2015. Т. 88, № 4. С. 513–533.
25. **Морачевский А.Г., Демидов А.И.** Термодинамические свойства жидких сплавов лития // Ж. физ. химии. 1983. Т. 57, № 9. С. 2113–2128.
26. **Морачевский А.Г.** Термодинамический анализ взаимодействия компонентов в системе литий-сера // Ж. прикл. химии. 2001. Т. 74, № 12. С. 1934–1936.
27. **Квасников Л.А., Тазетдинов Р.Г.** Регенеративные топливные элементы. М.: Атомиздат, 1978. 168 с.
28. **Kim H., Boysen D.A., Newhouse J.M.** [et al.] Liquid Metal Batteries: Past, Present and Future // Chem. Reviews. 2013. Vol. 113. P. 2075–2099.
29. **Wang K., Jiang K., Brice C.** [at al.]. Lithium – antimony – lead liquid metal battery for grid – level energy storage // Nature. 2014. Vol. 514, № 7522. P. 348–350.
30. **Guidotti R.A.** Thermally activated (“thermal”) battery technology. Anode materials // J. Power Sources. 2008. Vol. 183. P. 388–398.
31. **Денискин А.Г.** Резервные тепловые химические источники тока: этапы развития и перспективы // Автономная энергетика. 2014. № 32. С. 46–51.
32. **Тазетдинов Р.Г., Тибрин Г.С.** Химические источники тока с реакционно формирующимся электролитом. М.: Изд-во МАИ, 2013. 172 с.
33. **Багоцкий В.С., Скундин А.М.** Проблемы в области литиевых источников тока // Электрохимия. 1995. Т. 31, № 4. С. 342–349.
34. **Брылев О.А., Шляхтин О.А., Третьяков Ю.Д.** Материалы для вторичных литиевых источников тока // материаловедение. 1999. № 7. С. 25–31.
35. **Скундин А.М., Ефимов О.Н., Ярмоленко О.В.** Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 4. С. 378–398.
36. **Махонина Е.В., Первов В.С., Дубасова В.С.** Оксидные материалы положительного электрода литий-ионных аккумуляторов // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 10. С. 1075–1087.
37. **Winter M., Besenhard J.O., Spahr M.E., Novak P.** Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries // Advanced Materials. 1998. Vol. 10, № 10. P. 725–763.
38. **Scrosati B., Garche J.** Lithium batteries: Status, prospects and future // J. Power Sources. 2010. Vol. 195. P. 2419–2430.
39. **Кулова Т.Л.** Новые электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов // Электрохимия. 2013. Т. 49, № 1. С. 3–28.
40. **Wachtler M., Winter M., Besenhard J.O.** Anodic materials for rechargeable Li-batteries // J. Power Sources. 2002. Vol. 105. P. 151–160.

41. **Benedek R., Thackeray M.M.** Lithium reactions with intermetallic-compound electrodes // *J. Power Sources*. 2002. Vol. 110. P. 406–411.

42. **Hassoun J., Panero S., Scrosati B.** Metal alloy electrode configurations for advanced lithium-ion batteries // *Fuel Cells*. 2009. № 3. P. 277–283.

43. **Park Ch.-M., Kim J.-H., Kim H., Sohn H.-J.** Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39. P. 3115–3141.

44. **Zhang W.-J.** A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 13–24. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42. P. 9011–9034.

45. **Song M.-K., Park S., Alamgir F.M. [et al.]** Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium – air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives // *Mater. Sci. Eng. R.* 2011. Vol. 72. P. 203–252.

46. **Кулова Т.Л., Скундин А.М.** Электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов нового поколения // *Электрохимия*. 2012. Т. 48, № 3. С. 362–368.

47. **Ярославцев А.Б., Кулова Т.Л., Скундин А.М.** Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов // *Успехи химии*. 2015. Т. 84, № 8. С. 826–852.

48. **Морачевский А.Г.** Термодинамические свойства и электрохимические исследования сплавов системы литий-олово // *Ж. прикл. химии*. 2015. Т. 88, № 7. С. 993–1012.

49. **Рудый А.С., Кулова Т.Л., Скундин А.М.** Наноматериалы в тонкопленочных литий-ионных аккумуляторах // *Интеграл*. 2010. Т. 52, № 1. С. 19–23.

50. **Попович А.А., Никифоров П.А., Онищенко Д.В. [и др.]**. Получение нанодисперсного кремния

для создания анодных композиционных матриц системы углерод-кремний // *Химические технологии*. 2007. Т. 8, № 11. С. 481–483.

51. **Онищенко Д.В., Попович А.А.** Технология получения углеродных порошков для создания анодных материалов литий-ионных аккумуляторов // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2008. № 2. С. 9–11.

52. **Попович А.А., Ван Цин Шен** Исследование технологии получения катодного материала на базе системы Li-Fe-Si-O // *Вопросы материаловедения*. 2013. № 2(74). С. 59–63.

53. **Попович А.А., Новиков П.А., Силин А.О. [и др.]**. Применение полиметакрилата в катодных материалах литий-ионных аккумуляторов // *Ж. прикл. химии*. 2015. Т. 88, № 10. С. 1449–1453.

54. **Скундин А.М., Кулова Т.Л.** Перспективы совершенствования и применения литий-ионных аккумуляторов // *Автономная энергетика*. 2014. № 34. С. 21–28.

55. **Ванденберг А., Хинтеннах А.** Новый подход к конструкции литий-серных аккумуляторов // *Электрохимия*. 2014. Т. 50, № 4. С. 357–367.

56. **Саудорс Дж., Тили А.** Серно-натриевые аккумуляторы. М.: Мир, 1988. 672 с.

57. **Морачевский А.Г.** Физико-химические и электрохимические исследования системы натрий-сера в расплавленном состоянии // *Ж. прикл. химии*. 1996. Т. 69, № 9. С. 1409–1426.

58. **Морачевский А.Г.** Физико-химические и электрохимические исследования серно-натриевых аккумуляторов // *Научно-технич. ведомости СПбГТУ*. 1999. № 2. С. 30–36.

REFERENCES

1. **Subbotin V.I., Arnoldov M.N., Ivanovskiy M.N. [и др.]** Lityi [Lithium]. М.: Izdat, 1999. 263 s. (rus)

2. **Kulifeyev V.K., Miklushevskiy V.V., Vatulyn P.I.** Lityi [Lithium]. М.: MISIS, 2006. 240 s. (rus)

3. **Drits M.Ye., Padezhnova Ye.M., Rokhlin L.L. [и др.]**. Legkiye splavy, soderzhashchiye lityi [Light alloys containing lithium]. М.: Nauka, 1982. 143 s. (rus)

4. **Drits M.Ye., Zusman L.L.** Splavy shchelochnykh i shchelochnozemelnykh metallovo: Sprav izd. [Alloys of alkali metals and shcheloch–nozemelnykh: Right]. М.: Metallurgiya, 1986. 248 s. (rus)

5. **Borgstedt H.U., Mathews C.K.** Applied Chemistry of Alkali Metals. New York, London: Plenum Press, 1987. 282 p.

6. **Kedrinskiy I.A., Dmitrenko V.Ye., Grudyanov I.I.** Lityevyye istochniki toka [Lithium power sources]. М.: Ensrgoatomizdat, 1992. 240 s. (rus)

7. **Kedrinskiy I.A., Yakovlev V.G.** Lityi-ionnyye akkumulyatory [Lithium-ion akkumulyatory].

Krasnoyarsk: IPK «Platina», 2002. 266 s. (rus)

8. **Khimicheskiye istochniki toka: Sprav. [Chemical current sources: Ref.] / Pod red. N. V. Korovina i A. M. Skundina.** М.: Izd-vo MEI, 2003. 740 s. (rus)

9. **Promyshlennoye primeneniye akkumulyatornykh batarey. Ot avtomobiley do aviakosmicheskoy promyshlennosti i nakopiteley energii [Industrial use of batteries. From automobiles to aerospace and energy storage] / Pod red. M. Brussili i Dzh. Pistoyaya. Per. s angl.** М.: Tekhnosfera, 2011. 784 s. (rus)

10. **Bystrov P.I., Kagan D.N., Krechetova G.A., Shpilrayn E.Z.** Zhidkometallicheskiye teplonositeli teplovykh trub i energeticheskikh ustanovok. [Liquid metal cooled heat pipes and power plants]. М.: Nauka, 1988. 263 s. (rus)

11. **Mikhaylov V.N., Yevtikhin V.A., Lyublinskiy I.Ye. [и др.]**. Lityi v termoyadernoy i kosmicheskoy tekhnike XXI veka [Li in fusion and space technology of the XXI century]. М.: Energoatomizdat, 1999. 528 s. (rus)

12. **Skundin A.M., Voronkov G.Ya.** Khimicheskiye istochniki toka: 210 let [Chemical current sources 210 years]. M.: Pokoleniye, 2010. 352 s. (rus)
13. **Bagotskiy V.S., Skundin A.M.** Khimicheskiye istochniki toka [Chemical current sources]. M.: Energoizdat, 1981. 360 s. (rus)
14. **Varypayev V.N., Dasoyan M.A., Nikolskiy V.A.** Khimicheskiye istochniki toka [Chemical sources of current IC]. M.: Vyssh. shk., 1990. 240 s. (rus)
15. **Taganova A.A., Bubnov Yu.I.** Germetichnyye khimicheskiye istochniki toka: Elementy i akkumulyatory. Sposoby i ustroystva zaryada: Spravochnik [Sealed chemical sources: Elements and batteries. Methods and charge the device: A Handbook]. SPb.: Khimizdat, 2002. 176 s. (rus)
16. **Demakhin A.G., Ovsyannikov V.M., Ponomarenko S.M.** Elektrolitnyye sistemy litiyevykh KhIT [Electrolyte lithium chemical system]. Izd-vo Saratov: Saratovsk. un-ta, 1993. 217 s. (rus)
17. **Zingel Z.M., Timofeyev N.V., Kedrinskiy I.A.** Nevodnyye elektrolity dlya litiyevykh istochnikov toka [Non-aqueous electrolytes for lithium power sources]. Krasnoyarsk: Izd-vo SibGTU, 2001. 123 s. (rus)
18. **Korovin N.V.** Khimicheskiye istochniki toka [Chemical current sources]. Sovremennoye sostoyaniye. *Elektrokhim. energetika*. 2003. T. 3, № 4. S. 163–168. (rus)
19. **Demidov A.I., Morachevskiy A.G.** Khimicheskiye istochniki toka s anodom na osnove litiya i rasplavlennym elektrolitom [Chemical current sources with the anode and lithium-based molten electrolyte]. *Fiziko-khimicheskiye issledovaniya v tekhnologicheskikh protsessakh: Mezhhvuz. sb.* L.: LPI im. M.I.Kalinina, 1977. S. 46–57. (rus)
20. **Marassi R., Zamponi S., Berrettoni M.** Molten Salt Batteries [Molten Salt Batteries]. Molten Salt Chemistry. Eds. G. Mamontov, R. Marrassi. Reidel Publ. Comp. 1987. P. 491–515.
21. **Kaun T.D., Nelson P.A., Redey L. [et al.].** High temperature Lithium-Sulfide Batteres [High temperature Lithium-Sulfide Batteres]. *Electrochim. Acta*. 1993. Vol. 38, № 9. P. 1269–1287.
22. **Sudworth R.** High-temperature battery systems [High-temperature battery systems]. *Phil. Trans. Royal Soc. London. A*. 1996. Vol. 354. P. 1595–1612.
23. **Morachevskiy A.G.** Splavy litiya s alyuminiyem: termodinamicheskiye svoystva i elektrokhimicheskoye povedeniye v rasplavlennykh solyakh [lithium alloys with aluminum: the thermodynamic properties and electrochemical behavior in molten salts]. *Zh. prikl. khimii*. 1996. T. 69, № 4. S. 529–546. (rus)
24. **Morachevskiy A.G., Demidov A.I.** Splavy litiy-kremniy: fazovaya diagramma, elektrokhimicheskiye issledovaniya, termodinamicheskiye svoystva, primeneniye v khimicheskikh istochnikakh toka [Splavy Lithium-silicon: the phase diagram, electrochemical studies, thermodynamic properties, applications in chemical power sources]. *Zh. prikl. khimii*. 2015. T. 88, № 4. S. 513–533. (rus)
25. **Morachevskiy A.G., Demidov A.I.** Termodinamicheskiye svoystva zhidkikh splavov litiya [Thermodynamic properties of liquid lithium alloys]. *Zh. fiz. khimii*. 1983. T. 57, № 9. S. 2113–2128. (rus)
26. **Morachevskiy A.G.** Termodinamicheskiy analiz vzaimodeystviya komponentov v sisteme litiy-sera [Thermodynamic analysis of the interaction of the components in lithium-sulfur system]. *Zh. prikl. khimii*. 2001. T. 74, № 12. S. 1934–1936. (rus)
27. **Kvasnikov L.A., Tazetdinov R.G.** Regenerativnyye toplivnyye element [Regenerative fuel cells]. M.: Atomizdat, 1978. 168 s. (rus)
28. **Kim H., Boysen D.A., Newhouse J.M. [et al.]** Liquid Metal Batteries: Past, Present, and Future. *Chem. Reviews*. 2013. Vol. 113. P. 2075–2099.
29. **Wang K., Jiang K., Brice C. et al.** Lithium – antimony – lead liquid metal battery for grid – level energy storage. *Nature*. 2014. Vol. 514, № 7522. P. 348–350.
30. **Guidotti R.A.** Thermally activated (“thermal”) battery technology. Anode materials. *J. Power Sources*. 2008. Vol. 183. P. 388–398.
31. **Deniskin A.G.** Rezervnyye teplovyye khimicheskiye istochniki toka: etapy razvitiya i perspektivy [Reserve thermal chemical current sources: the stages of development and prospects]. *Avtonomnaya energetika*. 2014. № 32. S. 46–51. (rus)
32. **Tazetdinov R.G., Tibrin G.S.** Khimicheskiye istochniki toka s reaktsionno formiruyushchimsya elektrolitom [Chemical current sources with reactive emerging electrolyte]. M.: Izd-vo MAI, 2013. 172 s. (rus)
33. **Bagotskiy V.S., Skundin A.M.** Problemy v oblasti litiyevykh istochnikov toka [Problems in the field of lithium power sources]. *Elektrokhimiya*. 1995. T. 31, № 4. S. 342–349. (rus)
34. **Brylev O.A., Shlyakhtin O.A., Tretyakov Yu.D.** Materialy dlya vtorichnykh litiyevykh istochnikov toka [Materials for secondary lithium power sources]. *Materialovedeniye*. 1999. № 7. S. 25–31. (rus)
35. **Skundin A.M., Yefimov O.N., Yarmolenko O.V.** Sovremennoye sostoyaniye i perspektivy razvitiya issledovaniy litiyevykh akkumulyatorov [Current state and prospects of development of lithium battery research]. *Uspekhi khimii*. 2002. T. 71, № 4. S. 378–398. (rus)
36. **Makhonina Ye.V., Pervov V.S., Dubasova V.S.** Oksidnyye materialy polozhitelnogo elektroda litiy-ionnykh akkumulyatorov [Oxide materials of the positive electrode of lithium-ion batteries]. *Uspekhi khimii*. 2004. T. 73, № 10. S. 1075–1087. (rus)
37. **Winter M., Besenhard J.O., Spahr M.E., Novak P.** Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Materials*. 1998. Vol. 10, № 10. P. 725–763.

38. **Scrosati B., Garche J.** Lithium batteries: Status, prospects and future. *J. Power Sources*. 2010. Vol. 195. P. 2419–2430.
39. **Kulova T.L.** Novyye elektrodnyye materialy dlya lityi-ionnykh akkumulyatorov [New electrode materials for lithium-ion batteries]. *Elektrokhimiya*. 2013. T. 49, № 1. S. 3–28. (rus)
40. **Wachtler M., Winter M., Besenhard J.O.** Anodic materials for rechargeable Li-batteries. *J. Power Sources*. 2002. Vol. 105 P. 151–160.
41. **Benedek R., Thackeray M.M.** Lithium reactions with intermetallic-compound electrodes. *J. Power Sources*. 2002. Vol. 110. P. 406–411.
42. **Hassoun J., Panero S., Scrosati B.** Metal alloy electrode configurations for advanced lithium-ion batteries. *Fuel Cells*. 2009. № 3. P. 277–283.
43. **Park Ch.-M., Kim J.-H., Kim H., Sohn H.-J.** Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries. *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39. P. 3115–3141.
44. **Zhang W.-J.** A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 13–24. *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42. P. 9011–9034.
45. **Song M.-K., Park S., Alamgir F.M. [et al.]** Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium – air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives. *Mater. Sci. Eng. R*. 2011. Vol. 72. P. 203–252.
46. **Kulova T.L., Skundin A.M.** Elektrodnyye materialy dlya lityi-ionnykh akkumulyatorov novogo pokoleniya [The electrode materials for lithium-ion batteries of new generation]. *Elektrokhimiya*. 2012. T. 48, № 3. S. 362–368. (rus)
47. **Yaroslavtsev A.B., Kulova T.L., Skundin A.M.** Elektrodnyye nanomaterialy dlya lityi-ionnykh akkumulyatorov [The electrode nanomaterials for lithium-ion batteries]. *Uspekhi khimii*. 2015. T. 84, № 8. S. 826–852. (rus)
48. **Morachevskiy A.G.** Termodinamicheskiye svoystva i elektrokhimicheskiye issledovaniya splavov sistemy lityi-olovo [Thermodynamic properties and electrochemical studies of lithium-tin alloy system]. *Zh. prikl. khimii*. 2015. T. 88, № 7. S. 993–1012. (rus)
49. **Rudyy A.S., Kulova T.L., Skundin A.M.** Nanomaterialy v tonkoplechnykh lityi-ionnykh akkumulyatorakh [Nanomaterials in thin-film lithium-ion batteries]. *Integral*. 2010. T. 52, № 1. S. 19–23. (rus)
50. **Popovich A.A., Nikiforov P.A., Onishchenko D.V. [i dr.]** Polucheniye nanodispersnogo kremniya dlya sozdaniya anodnykh kompozitsionnykh matrits sistemy uglevod-kremniy [Preparation of nanosized silicon to generate the anode composite matrix of carbon-silicon]. *Khimicheskiye tekhnologii*. 2007. T. 8, № 11. S. 481–483. (rus)
51. **Onishchenko D.V., Popovich A.A.** Tekhnologiya polucheniya uglerodnykh poroshkov dlya sozdanich anodnykh materialov lityi-ionnykh akkumulyatorov [The technology of carbon powders for sozdanich anode materials of lithium-ion batteries]. *Izv. vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsionalnyye pokrytiya*. 2008. № 2. S. 9–11. (rus)
52. **Popovich A.A., Van Tsin Shen.** Issledovaniye tekhnologii polucheniya katodnogo materiala na baze sistemy Li-Fe-Si-O [Study the technology of cathode material on the basis of the system Li-Fe-Si-O]. *Voprosy materialovedeniya*. 2013. № 2(74). S. 59–63. (rus)
53. **Popovich A.A., Novikov P.A., Silin A.O. [i dr.]** Primeneniye polimetakrilata v katodnykh materialakh lityi-ionnykh akkumulyatorov [The use of polymethacrylate in cathode materials of lithium-ion batteries] // *Zh. prikl. khimii*. 2015. T. 88, № 10. S. 1449–1453. (rus)
54. **Skundin A.M., Kulova T.L.** Perspektivy sovershenstvovaniya i primeneniya lityi-ionnykh akkumulyatorov [Prospects for improvement and the use of lithium-ion batteries]. *Avtonomnaya energetika*. 2014.. № 34. S. 21–28. (rus)
55. **Vandenberg A., Khintennakh A.** Novyy podkhod k konstruktсии lityi-sernykh akkumulyatorov [New approach to the design of lithium-sulfur batteries]. *Elektrokhimiya*. 2014. T. 50, № 4. S. 357–367. (rus)
56. **Saudors Dzh., Tili A.** Serno-natriyevyye akkumulyatory [Sodium-sulfur batter]y. M.: Mir, 1988. 672 s. (rus)
57. **Morachevskiy A.G.** Fiziko-khimicheskiye i elektrokhimicheskiye issledovaniya sistemy natriy-sera v rasplavennom sostoyanii [Physico-chemical and electrochemical studies of the system sodium-sulfur in the molten state]. *Zh. prikl. khimii*. 1996. T. 69, № 9. S. 1409–1426. (rus)
58. **Morachevskiy A.G.** Fiziko-khimicheskiye i elektrokhimicheskiye issledovaniya serno-natriyevykh akkumulyatorov [Physico-chemical and electrochemical studies sodium-sulfur battery]. *Nauchno-tekhnich. vedomosti SPbGTU*. 1999. № 2. S. 30–36. (rus)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ/AUTHORS

МОРАЧЕВСКИЙ Андрей Георгиевич – доктор технических наук профессор Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
E-mail: andrey.morachevsky@gmail.com

MORACHEVSKIY Andrei G. – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.
E-mail: andrey.morachevsky@gmail.com

ПОПОВИЧ Анатолий Анатольевич – доктор технических наук профессор, директор ИММиТ Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
E-mail: popovicha@mail.ru

POPOVICH Anatolii A. – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.
E-mail: popovicha@mail.ru

ДЕМИДОВ Александр Иванович – доктор технических наук профессор Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
E-mail: demidov1902@gmail.com

DEMIDOV Aleksandr I. – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.
E-mail: demidov1902@gmail.com