

Н.В. КОСОВА



# ЛИТИЙ В ЛИДЕРАХ

## Химические источники тока

*Ключевые слова:* литий-ионные аккумуляторы, катод, анод, наноматериалы.  
*Key words:* lithium-ion batteries, cathode, anode, nanomaterials

Современная жизнь немыслима без разнообразных портативных электронных устройств и электротранспорта. Для них необходимы особые источники электропитания – высокоэнергоемкие, легкие, долговечные, безопасные, дешевые и надежные. В настоящее время этим требованиям лучше всего удовлетворяют литий-ионные аккумуляторы, причем благодаря интенсивным исследованиям их электрохимические характеристики постоянно улучшаются

В наше время стремительного технического прогресса не должен удивлять тот факт, что буквально на протяжении одной человеческой жизни произошла быстрая «эволюция» источников тока и химических аккумуляторов. Громоздкие свинцовые батареи сменились на более компактные и энергоемкие никель-кадмиевые, а затем – никель-металло-гидридные. Наконец, в начале 1970-х гг. была реализована давняя инженерная мечта: созданы химические источники тока на основе самого электрохимически активного восстановителя – металлического лития. Использование этого металла позволило значительно увеличить рабочее напряжение и удельную мощность источника тока.

Однако работа первых аккумуляторов с анодом из этого металла была сопряжена с опасностью взрыва и возгорания в результате разгерметизации и могла приводить к короткому замыканию вследствие образования дендритов лития и их прорастания до катода. Многочисленные попытки модифицировать материал анода не увенчались успехом, и лишь в начале 1990-х гг. была разработана принципиально новая и более безопасная разновидность литиевых батарей – литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) – с графитовым анодом.

### Литий «с плюсом»

Функционирование литий-ионных аккумуляторов основано на способности материалов, обладающих определенной структурой (так называемой «матрицей»), к обратимому внедрению ионов лития. Такие матрицы выступают в качестве «хозяина», который предоставляет свободные пространства своей структуры «гостю» – иону лития  $Li^+$ . В процессе заряда (разряда) аккумулятора эти ионы уходят из одной матрицы и внедряются в другую. Выходное электрическое напряжение таких систем чуть меньше, чем металлических литиевых, зато уровень безопасности существенно выше.

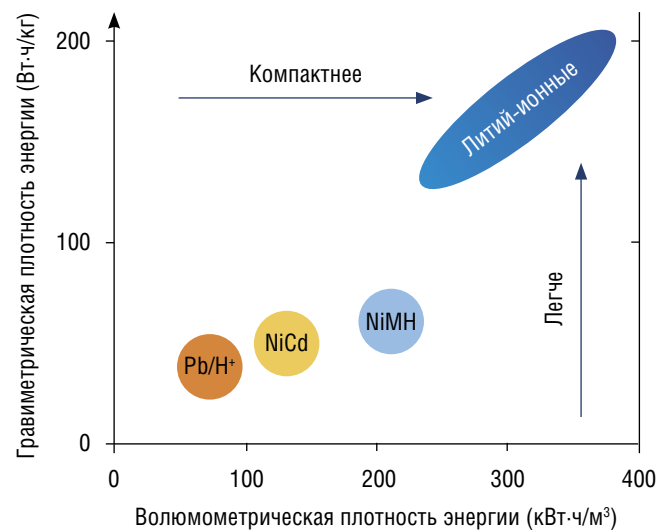
По основным техническим характеристикам ЛИА существенно превосходят «конкурентов». Так, по сравнению с никель-металло-гидридными аналогами у ЛИА вдвое больше электрохимическая емкость и почти втрое выше плотность аккумулируемой энергии и удельная



КОСОВА Нина Васильевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск). Член Американского электрохимического общества. Автор и соавтор более 150 научных работ и 6 патентов

Электрохимия как наука, изучающая взаимосвязь электрических явлений и химических реакций, началась с опытов итальянца Л. Гальвани в конце XVIII в., обнаружившего, что прикосновение металлических предметов к мышечной ткани вызывает такой же эффект (резкое сокращение), как и действие разряда от «лейденской банки» – самого первого накопителя электроэнергии. Знаменитый соотечественник Гальвани, А. Вольта, предположил, что «гальванический» эффект обусловлен наличием контакта разнородных металлов, и в 1800 г. создал прибор, производящий «неистощимый заряд». «Вольтов столб» стал первым в мире химическим источником тока (до этого единственными источниками электричества были машины, вырабатывавшие статическое электричество за счет трения). В этом источнике происходило непосредственное преобразование химической энергии в электрическую.

В последующие два десятилетия было осуществлено электролитическое разложение воды на водород и кислород, а также электроосаждение металлов из растворов. Путем электролиза расплавленных солей выдающийся английский ученый Х. Дэви выделил в чистом виде щелочные металлы, в том числе и литий. С помощью химических источников тока был сделан ряд важнейших физических открытий, включая явление магнитного действия электрического тока (Ампер, 1820), закон пропорциональности тока и напряжения (Ом, 1827), тепловыделение при прохождении тока (Джоуль, 1843), электромагнитную индукцию (Фарадей, 1831). А русский ученый Б. Якоби, еще в 1834 г. сконструировавший первый электродвигатель, спустя четыре года создал важнейшее практическое приложение электрохимии – гальванопластику



По мере развития технологий химические источники и аккумуляторы электрической энергии становятся легче и компактнее. По: (Hübler, Osuagwu, 2009)

мощность. ЛИА выдерживает очень высокие токи разряда, что важно для использования в мощных переносных электроинструментах. Саморазряд составляет всего 2–5 %, а количество циклов «заряда – разряда» без потери емкости у них в 4–6 раз выше, чем у предшественников. ЛИА в меньшей степени подвержены и так называемому эффекту памяти – их можно начать перезаряжать в любой момент, не дожидаясь полной разрядки.

Но у ЛИА есть и недостатки, прежде всего – высокий риск взрывного разрушения при перезаряде или перегреве. Поэтому во все бытовые аккумуляторы встраивают электронную схему, которая ограничивает напряжение заряда. Кроме того, ЛИА полностью выводятся из строя в результате глубокой разрядки, да и вообще эти аккумуляторы пока еще довольно дороги.

Однако следует заметить, что литий-ионные технологии находятся только в начале пути, в то время как их «конкуренты» вплотную приблизились к своему теоретическому пределу. Будучи уже внедренными в промышленное производство, ЛИА до сих пор являются предметом интенсивного изучения, направленного на улучшение их электрохимических характеристик. Совершенствованию подвергаются все три компонента системы: электролит, катод и анод.

### От анода до катода

Основными требованиями к электродным материалам, от которых зависит энергоемкость системы, в случае ЛИА являются способность к обратимой интеркаляции\* ионов лития; смешанная электронно-

Любой химический источник тока состоит из двух электродов (катада и анода), контактирующих с электролитом. Между электродами устанавливается разность потенциалов – электродвижущая сила, соответствующая свободной энергии окислительно-восстановительной реакции. При включении аккумулятора во внешнюю электрическую цепь в ней возникает электрический ток. Действие химических источников тока основано на протекании при замкнутой внешней цепи пространственно-разделенных процессов: на катоде восстановитель окисляется, образуя свободные электроны, создавая разрядный ток, переходят по внешней цепи к аноду, где они участвуют в реакции восстановления окислителя

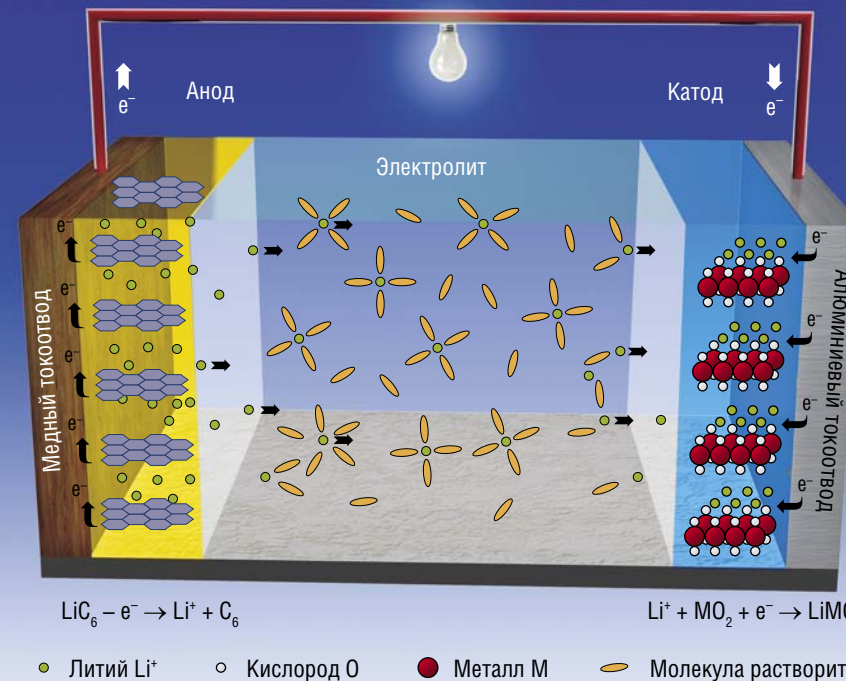
ионная проводимость, обеспечивающая достаточную скорость интеркаляции; химическая устойчивость при циклировании.

Аноды современных ЛИА в основном изготавливают из графита, а катода – из литированных оксидов переходных металлов. В 1979 г. Джон Гуденаф (University of Texas, Austin, США) впервые продемонстрировал электрохимическую ячейку с напряжением 4 В, в которой в качестве катода был использован кобальтат лития (LiCoO<sub>2</sub>), а в качестве анода – металлический литий. Это было наиболее значимым событием и сделало создание ЛИА реальностью. Прототип электрохимической ячейки с углеродным анодом и катодом из кобальтата лития был создан в 1985 г. японцем А. Йошино (Ashi Kasei Corp.), а через шесть лет японская компания Sony выпустила первые коммерческие ЛИА с углеродным анодом.

В наши дни для анодов в исследовательской практике применяют разнообразные углеродные материалы, а в промышленности – только некоторые специальные, такие как «мезоуглеродные мезобусы» (МСМВ) – продукт карбонизации пековых смол, выпускаемый японской компанией Osaka Gas Co.

В конце прошлого века внимание исследователей привлекли также материалы на основе оксида олова. При использовании их в качестве анода литий внедряется не собственно в оксид, а в металлическое олово, образующееся при первоначальной катодной поляризации электрода. Теоретическая емкость аккумулятора с таким анодом почти вдвое выше, чем с углеродным, однако недостатком всех металлических анодов явля-

\* Электрохимическая интеркаляция – обратимое внедрение ионов или молекул в вещества со слоистой, туннельной или канальной структурой, происходящее под действием электрического тока



Отрицательные электроды (аноды) современных ЛИА изготавливают из графита, а положительные электроды (катода) – из литированных оксидов переходных металлов (например, LiCoO<sub>2</sub>). В процессе заряда ионы Li<sup>+</sup> экстрагируются из материала катода, переносятся через электролит к аноду и внедряются в его структуру. Процесс экстракции Li<sup>+</sup> из катода сопровождается одновременным окислением ионов металла М. При разрядке процесс идет в обратном направлении, поэтому аккумуляторы такого типа первоначально назывались «кресло-качалка». По: (Goodenough et al., 2007)

ется заметное изменение их объема при внедрении лития. Проблему удалось решить благодаря применению кремния, из которого стали изготавливать аноды в виде тонких аморфных пленок или наноструктурированных композитов с углеродом.

Сегодня емкость ЛИА лимитируется в основном свойствами катодных материалов. В качестве последних используют различные по структуре соединения. Наиболее широкое распространение получил упомянутый выше кобальтат лития LiCoO<sub>2</sub>: его слоистая структура обеспечивает двумерную диффузию ионов лития. Преимуществами этой системы являются высокое рабочее напряжение (4 В), относительная простота синтеза, высокая электронно-ионная проводимость, что способствует циклированию при больших плотностях тока, и т. д.

Однако у LiCoO<sub>2</sub> имеется и немало недостатков: токсичность, невысокая практическая удельная емкость (около половины от теоретической), недостаточная термическая и структурная устойчивость и др. К тому же кобальтовое сырье довольно дорого.

В последние годы стали использоваться и другие соединения со слоистой структурой, содержащие ионы нескольких переходных металлов (кобальта, никеля, марганца), практическая емкость которых в полтора раза превосходит емкость кобальтата лития.

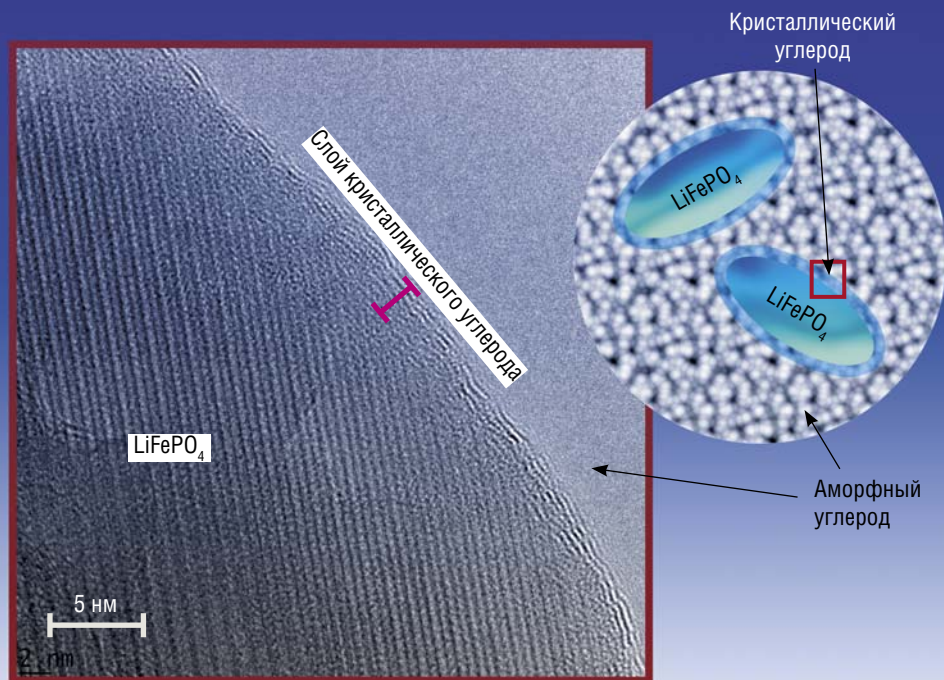
Следующий класс катодных материалов для ЛИА составляют оксиды со шпинельной структурой\*, основным представителем которых является литий-марганцевая шпинель LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. В отличие от слоистой, шпинельная структура обеспечивает трехмерную

диффузию ионов лития. Однако свободный объем, доступный для ионов лития, невелик, что ограничивает скорость диффузии и снижает мощность электрохимической ячейки в целом. Недостатками LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> являются также заметная растворимость марганца в электролите и структурная неустойчивость при напряжениях ниже 3 В.

В последние годы большое внимание уделяется исследованиям катодных материалов с каркасной структурой на основе соединений лития и переходных металлов (Fe, Mn, Co, Ni) с полианионами, такими как (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>, (AsO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> и др. Фаворит в данной группе – железофосфат лития LiFePO<sub>4</sub>, характеризующийся высоким разрядным напряжением (3,4 В по отношению к Li/Li<sup>+</sup>), наличием плато на зарядно-разрядных кривых и высокой теоретической разрядной емкостью ~ 170 мА·ч·г<sup>-1</sup>. LiFePO<sub>4</sub> отличается высокой структурной и химической устойчивостью при циклировании, а также нетоксичностью и доступностью. Однако у него очень низкая электронная и литий-ионная проводимость и, как следствие, неудовлетворительная циклируемость при больших токах.

Однако в ходе многочисленных исследований были разработаны разнообразные методы для улучшения свойств LiFePO<sub>4</sub>. Например, нанести на поверхность частиц слой высокопроводящего углеродного покрытия,

\* Плотная упакованная кубическая структура, элементарная ячейка которой содержит восемь «молекул» типа AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. В ней имеется два вида пустот, окружение которых состоит из четырех или шести ионов кислорода



В созданном в ИХТТМ СО РАН композиционном катодном материале для ЛИА наночастицы железо-фосфата лития  $\text{LiFePO}_4$  покрыты слоем высокопроводящего кристаллического углерода. В результате композит имеет намного более высокую электропроводность, чем «чистый» железо-фосфат микронных размеров. Просвечивающая электронная микроскопия

в результате чего электронная проводимость материала может возрасти многократно (Ravet, Armand, 1999). Этому же способствует, например, и допирование материала катода алюминием, цирконием и другими металлами (Chiang, 2002).

### Время российского «нано»?

В 2000 г. японский исследователь А. Ямато (*Sony*) первым показал, что в наноразмерном состоянии железофосфат лития способен работать даже при высоких скоростях заряда-разряда. На сегодняшний день наноразмерные композиты железо-фосфата лития и углерода практически не уступают по электрохимическим показателям другим известным катодным материалам. Поэтому они являются перспективными для использования в гибридных энергетических системах и крупногабаритных аккумуляторах для электромобилей, где большое значение имеют цена и безопасность.

С чем же связано улучшение мощностных характеристик электродных материалов, особенно с низкой электронно-ионной проводимостью, при повышении их дисперсности?

Уменьшение размеров частиц до наноуровня увеличивает поверхность контакта электрод/электролит и способствует уменьшению диффузионных расстояний для ионов лития в твердой фазе. Это приводит к ускорению ионного транспорта и, соответственно, процессов заряда-разряда в аккумуляторах. Меньшие по размеру частицы также лучше адаптируются к объемным изменениям в ходе внедрения и экстракции ионов лития, что способствует повышению структурной стабильности

материалов. С увеличением дисперсности наблюдается и повышение электрохимической емкости.

Одним из перспективных методов получения наноматериалов является так называемая *механическая активация*\*. Именно такой простой, быстрый, энергосберегающий и экологически чистый твердофазный метод разработали в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск) для получения наноразмерного (<50 нм) катодного материала на основе композита железо-фосфата лития  $\text{LiFePO}_4$  с углеродом. Особенность этого способа в том, что синтез наночастиц  $\text{LiFePO}_4$  из исходных реагентов идет параллельно с модифицированием поверхности этих частиц углеродом. В результате образовавшийся композит приобретает высокую проводимость и удельную разрядную емкость (~160  $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Этот метод лег в основу проекта ОАО «Роснано» по созданию первого в России производства катодного материала на базе ОАО «Новосибирский завод химконцентратов». Этот материал будет поставляться по программе импортозамещения в компанию «Литотех» – совместное предприятие «Роснано» и китайской компании *Thunder Sky Group*, одного из мировых лидеров в серийном производстве аккумуляторов для электротранспорта. В 2011 г. компания «Литотех» за-

\* Механическая обработка твердых тел, в результате которой происходит измельчение и пластическая деформация веществ. При этом ускоряются процессы массопереноса и происходит эффективное смешение компонентов на атомном уровне, что обеспечивает ускорение химического взаимодействия

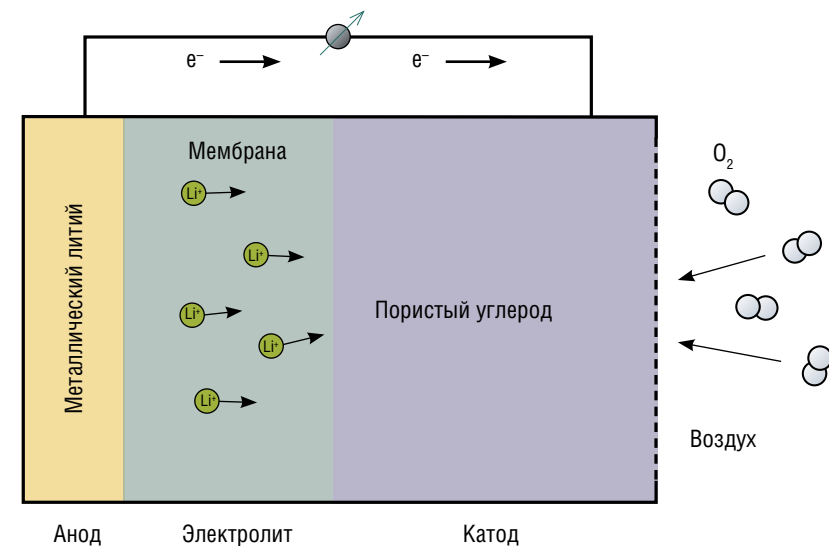
пустила в Новосибирске первый в России и крупнейший в мире завод по производству литий-ионных аккумуляторов.

В сфере литий-ионных аккумуляторов все происходит на удивление быстро. Так, кобальт лития был предложен в качестве катодного материала в 1986 г., а уже в начале 1990-х гг. на его основе стали производить первые ЛИА.

Синтезировать железо-фосфат лития сложнее, к тому же он выходил на уже имеющийся рынок, однако в данном случае от идеи до внедрения прошло не более десятилетия. И сразу же после этого многие автомобилестроительные компании, такие как *Toyota, Renault, General Motors, Nissan* и др., объявили о запуске проектов по производству электромобилей.

Сейчас разрабатываются новые виды литиевых аккумуляторов – литий-серные и литий-воздушные. При использовании кислорода воздуха в качестве катода плотность аккумулярования энергии может увеличиться в 5–10 раз! Рекордные значения удельной энергии и емкости, характерные для литий-воздушных аккумуляторов, а также низкая стоимость реагентов объясняют большой практический и экономический интерес к этой теме. В последние годы в США на эти исследования тратятся миллиарды долларов, в России же это направление только начинает развиваться.

Но самый удивительный вклад в разработку ЛИА собираются внести... биологи. Ученые из Массачусетского технологического института показали, что с помощью генетически модифицированных бактериофагов – вирусов, инфицирующих бактерии и безвредных для человека, – можно наладить процесс самосборки рабочих электродов литиевого аккумулятора. Сначала бактериофаги покрывают свою оболочку аморфным фосфа-



Аккумуляторы будущего смогут работать на бесплатном кислороде из воздуха. В таких литий-воздушных устройствах положительный электрод отсутствует как таковой – можно считать, что катодом является воздух. В качестве анода используют тонкую литиевую фольгу, которая отделяется от катода полимерной мембраной из литий-проводящего твердого электролита. Затем следует слой углерода с высокой площадью поверхности, в котором происходит восстановление кислорода, поступающего из атмосферы. Токообразующей реакцией является прямое взаимодействие лития с кислородом воздуха:  $2\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$

том железа, способным обратимо принимать и отдавать ионы лития, а затем селективно присоединяются к углеродным нанотрубкам, обладающим высокой электропроводностью (Belcher, 2010).

Аккумулятор, собранный на основе таких «вирусных» электродов с разветвленной структурой, продемонстрировал мощность и емкость на уровне самых современных аккумуляторов, а также стабильную работу как минимум при 100 циклах перезарядки. Производство такого литиевого аккумулятора обходится значительно дешевле, чем обычного аккумулятора, к тому же оно не требует использования токсичных химических веществ – все процессы идут в водной среде при комнатной температуре. Благодаря процессу самосборки электродам можно придать самую разнообразную форму еще на стадии синтеза, что позволит в будущем встраивать их в различные портативные электронные устройства. И, судя по всему вышесказанному, это будущее должно наступить очень скоро!

#### Литература

Avvakumov E., Senna M., Kosova N. *Soft Mechanochemical Synthesis: A Basis for New Chemical Technologies*//Kluwer Acad. Publ. 2001.  
Kosova N. V., Devyatkina E. T., Petrov S. A. *Fast and low cost synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  using  $\text{Fe}^{3+}$  precursor*//J. Electrochem. Soc. 2010. Vol. 157, No. 11. P. 1247–1252.