

УДК 544.6.018.42-16+544.015.4+538.9

## Ионные проводники с проводимостью по ионам лития и твердотельные электрохимические устройства на их основе

Н. Ф. УВАРОВ<sup>1,2,3</sup>, А. С. УЛИХИН<sup>1</sup>, Ю. Г. МАТЕЙШИНА<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: uvarov@solid.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет,  
проспект К. Маркса, 20, Новосибирск 630092 (Россия)

<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет,  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)

### Аннотация

Представлен обзор работ, направленных на создание твердотельных электрохимических устройств на основе литиевых систем. Описаны критерии выбора твердого электролита, сделан краткий обзор свойств известных твердых электролитов, применяемых в твердотельных литиевых батареях и аккумуляторах. Особое внимание уделено свойствам композиционных твердых электролитов. Приведены примеры известных твердотельных первичных и вторичных литиевых источников тока, отличающихся конструкцией и типом твердого электролита. Показано, что композиционные твердые электролиты (керамические, полимерно-керамические и стеклокерамические) наиболее подходят для использования в твердотельных литиевых аккумуляторах. Выполнен краткий обзор работ по созданию твердотельных суперконденсаторов. Представлены данные о твердотельных суперконденсаторах с твердым электролитом на основе перхлората лития и углеродных электродных материалов.

**Ключевые слова:** твердые электролиты, литиевые ионные проводники, твердотельные батареи и аккумуляторы, твердотельные суперконденсаторы

### ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические устройства позволяют осуществлять или оптимизировать процессы накопления, рекуперации и преобразования электрической энергии. Они представляют большой практический интерес для создания систем автономного электропитания, стабилизации тока и управления электрическими схемами в различных отраслях промышленности, на транспорте, в бытовой и компьютерной технике. В настоящее время в электрохимических системах в качестве электролита используются жидкие растворы или расплавы ионных солей либо применяются полимерные ионообменные мембраны. Переход от жидких и полимерных систем к твердым элект-

ролитам позволяет кардинально повысить прочность материала, расширить диапазон рабочих температур и обеспечить униполярный характер проводимости. Твердотельные электрохимические системы совместимы с базовыми элементами микропроцессорной техники и могут быть встроены в гетероструктуры, что существенно расширяет области практического использования электролитов в индустрии наносистем и наноматериалов. К электрохимическим устройствам для накопления, рекуперации и преобразования энергии относятся химические источники тока (в том числе батареи, аккумуляторы и топливные элементы), ионисторы (конденсаторы с большой удельной емкостью) и хемотронные устройства, посредством внешнего сигнала изменяющие физико-химические свойства электро-

да. В ряду различных электрохимических устройств литиевые системы характеризуются наиболее высокой плотностью энергии и представляют особый интерес.

Твердотельные электрохимические устройства обладают высокой механической прочностью, устойчивы к воздействию внешнего давления и перепаду температур, обладают униполярной проводимостью и перспективны для практических применений. Исторически первыми появились твердотельные литиевые батареи; позднее интерес исследователей сместился к разработке твердотельных литиевых аккумуляторов, а в последние годы появились первые работы по созданию твердотельных суперконденсаторов. Следует отметить также исследования, направленные на разработку твердотельных электрохромных электрохимических систем с литиевыми твердыми электролитами. Для создания твердотельных литиевых систем необходимо провести подбор материалов электрода, электролита и выбрать тип конструкции ячейки с учетом оптимизации всех ее элементов для наиболее эффективного функционирования.

Базовыми компонентами литиевых твердотельных устройств служат твердые электролиты с проводимостью по ионам лития. Для создания эффективных электрохимических устройств с удельной мощностью  $0.01-1 \text{ Вт/см}^2$  на единицу поверхности электрода и толщиной  $0.1-1 \text{ мм}$  необходимо, чтобы удельная ионная проводимость электролита составляла не менее  $10^{-4}-10^{-1} \text{ См/см}$ . Такие значения достигаются либо в жидких электролитах, либо в твердых соединениях особого типа – супер-ионных проводниках.

#### ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ С ПРОВОДИМОСТЬЮ ПО ИОНАМ ЛИТИЯ

##### Керамические и аморфные твердые электролиты

На основании литературных данных [1–6] можно выделить следующие базовые структуры с суперионной проводимостью по ионам лития:

1. Твердые растворы на основе высокотемпературных фаз сульфата и ортосиликата лития [5]. Эти соединения обладают высокой литиевой проводимостью при температурах выше  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ .

2. Нитрид лития [1–5]. Это соединение, как и твердые растворы на его основе, характеризуются высокой литиевой проводимостью ( $10^{-4}-10^{-3} \text{ См/см}$ ) при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . К сожалению, они неустойчивы на воздухе, особенно в присутствии влаги, и обладают низким потенциалом электрохимического разложения.

3. Двойные галогениды  $\text{LiX}-\text{MX}_n$  (где M – двух- и трехзарядные ионы; X =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) и твердые растворы на их основе [7]. Эти соединения обладают высокой ионной проводимостью при температурах свыше  $150-200 \text{ }^\circ\text{C}$ , активно гидролизуются на воздухе.

4. Твердые растворы на основе титаната лантана-лития со структурой перовскита  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  [8]. Твердые растворы могут быть получены путем замещения лантана на катионы лантаноидов, щелочных или щелочноземельных металлов, а титана – на ионы тантала, ниобия и других четырех-, пяти- и шестизарядных катионов. Наиболее высокая литиевая проводимость ( $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$ ) при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  обнаружена у соединения  $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.36}\text{TiO}_3$  [8].

5. Соединения с каркасной структурой типа LISICON. Среди них наиболее высокой проводимостью при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $4 \cdot 10^{-5} \text{ См/см}$ ) обладает соединение состава  $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$  [9].

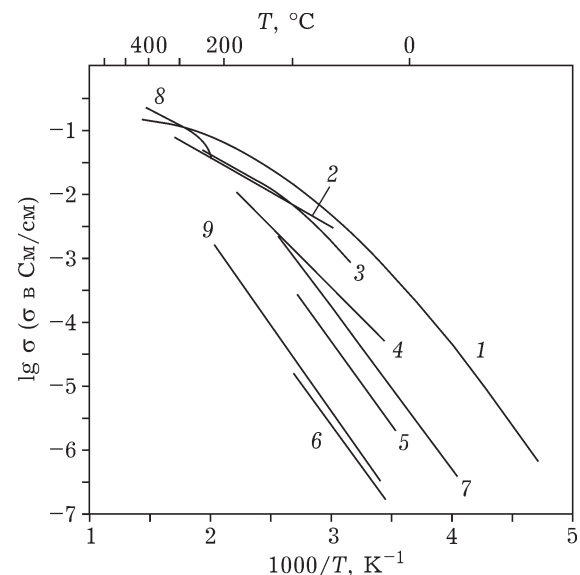


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости керамических твердых электролитов с проводимостью по ионам лития: 1 –  $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_{2.94}$ , 2 –  $\text{Li}_3\text{N}$ , 3 –  $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ , 4 –  $\text{Li}_{3.6}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$ , 5 –  $0.6\text{LiI} + 0.4\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6 –  $\text{Li}_9\text{SiAlO}_8$ , 7 –  $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$  (LIPON), 8 –  $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$  (LISICON), 9 –  $0.57\text{LiSiO}_4 + 0.43\text{Li}_3\text{PO}_4$ .

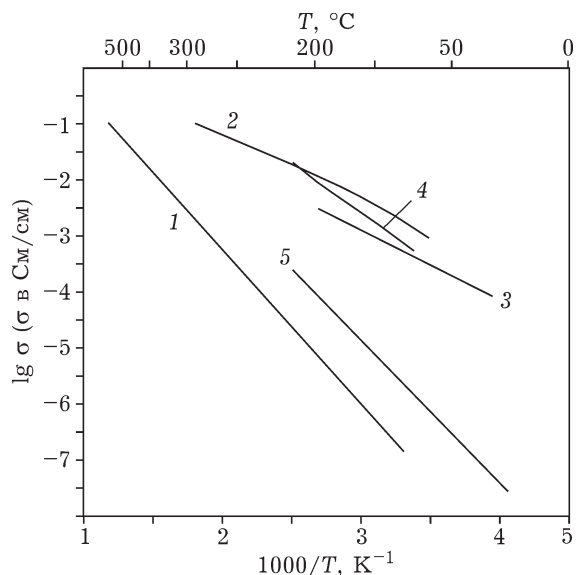


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости аморфных твердых электролитов: 1 –  $0.049\text{LiI}-0.341\text{Li}_2\text{O}-0.61\text{B}_2\text{O}_3$ , 2 –  $0.30\text{Li}_2\text{S}-0.26\text{B}_2\text{S}_3-0.44\text{LiI}$ , 3 –  $0.60\text{Li}_2\text{S}-0.40\text{SiS}_2$ , 4 –  $0.02\text{Li}_3\text{PO}_4-0.98(\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2)$ , 5 –  $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$  (LIPON).

6. Замещенные титанофосфаты лития [1–6], относящиеся к структурному типу NASICON с трехмерным каркасом. Наиболее высокая проводимость ( $7 \cdot 10^{-4}$  См/см) при  $25^\circ\text{C}$  обнаружена у соединения состава  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  [10].

На рис. 1 представлены температурные зависимости для известных керамических литиевых твердых проводников. Несмотря на высокую ионную проводимость, керамические твердые электролиты до сих пор не нашли применения в твердотельных электрохимических устройствах, работающих при комнатной температуре. Это связано с очень высоким сопротивлением границ зерен и, как следствие, с необходимостью спекания материала до высокой плотности. В то же время, чем лучше спечен образец, тем сложнее обеспечить надежный контакт между электролитом и электродом.

В качестве твердых электролитов можно использовать и аморфные системы на основе стекол, обладающих повышенной литиевой проводимостью. Среди аморфных электролитов следует выделить электролиты на основе метафосфата лития [11], а также стекла, образующиеся в системах  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  [12],  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ta}_2\text{O}_5$  [13] и  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$  [14]. В виде тонких пленок получены аморфные литиевые проводники состава  $\text{LiPO}_3-$

$\text{Li}_3\text{N}$  (LIPON) [15] и  $\text{LiNbO}_3$  [16] с ионной проводимостью выше  $10^{-6}$  См/см при  $25^\circ\text{C}$ .

Наиболее высокой литиевой проводимостью при  $25^\circ\text{C}$  обладают сульфидные стекла  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$  [17],  $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{SiS}_2$  [17] и  $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_3$  [18], полученные закалкой из расплава или с помощью механической активации исходных компонентов. На рис. 2 представлены температурные зависимости проводимости аморфных твердых электролитов. Аморфные системы обладают рядом преимуществ: полное отсутствие межзеренных границ, высокая плотность и непроницаемость материала для газа или жидких фаз. К общим недостаткам аморфных электролитов следует отнести, прежде всего, их термодинамическую нестабильность, а также сложность получения надежного межфазного контакта на границе электролита с электродом, изменяющим объем при протекании зарядно-разрядных процессов.

#### Композиционные твердые электролиты

Надежный контакт между твердым электролитом и электродом обеспечивается в случае, если вместо керамических электролитов используются композиционные твердые электролиты. Известно, что проводимость ионных соединений в большинстве случаев увеличивается при их гетерогенном допировании дисперсным диэлектриком, химически инертным по отношению к ионной соли. Композиционные твердые электролиты типа “ионная соль – оксид” можно рассматривать как новый класс ионных проводников, обладающих высокой ионной проводимостью [19–21]. Сочетание высокой проводимости с повышенной механической прочностью, широкие возможности целенаправленного контролирования свойств электролита путем варьирования типа и концентрации добавки определяют перспективность использования композитов в реальных электрохимических системах. Рост проводимости при допировании дисперсными оксидами наблюдается практически во всех композитах на основе классических (не супер-ионных) ионных солей.

При переходе к нанокомпозитам наряду с дальнейшим ростом проводимости наблюдаются размерные эффекты: аморфизация соли и обусловленное этим исчезновение фазовых

переходов. Для синтеза таких наноматериалов могут быть использованы методы твердофазного растекания ионной соли по поверхности нанодисперсных оксидов и механической активации смеси в контролируемых условиях. Термодинамический анализ и имеющиеся экспериментальные данные показывают, что комбинация этих методов позволяет обеспечить хороший межфазный контакт и термодинамически стабильные (при данном значении удельной поверхности оксида) наноконкомпозиты при условии достаточно высокой энергии адгезии между компонентами. Для снижения энергии адгезии поверхность оксидов может быть функционализирована поверхностно-активными нуклеофильными группами.

В ряду литиевых проводников особое место занимают композиционные твердые электролиты на основе полимерных систем. К таким электролитам обычно относят растворы литиевых солей в органических растворителях, загущенные полимерами или другими добавками (гелевые электролиты) [22], растворы солей лития в полимерах с гетерогенными добавками высокодисперсных оксидов (полимерные композиты) [23–27] и микрөгетерогенные смеси солей лития с полимерами [28]. Полимерные композиционные электролиты обладают относительно высокой проводимостью, однако число переноса катионов лития в них невелико, а по своим механическим характеристикам они заметно уступают традиционным твердым электролитам на основе неорганических систем.

Японскими учеными были разработаны композиционные стеклокерамические твердые электролиты на основе смешанных сульфидов лития, кремния и фосфора, которые обладают проводимостью порядка  $10^{-3}$  См/см при комнатной температуре [29–31]. Они образуются при частичной кристаллизации стекол и по уровню проводимости превосходят все известные в настоящее время (аморфные и кристаллические) литиевые ионные проводники. Будучи сульфидными системами, электролиты обладают относительно узкой областью электрохимической стабильности и способностью к быстрому гидролизу во влажной среде, что ограничивает сферу их применения. Недавно были разработаны композиционные стеклокерамические материалы на основе систем  $\text{Li}_2\text{O}$ –

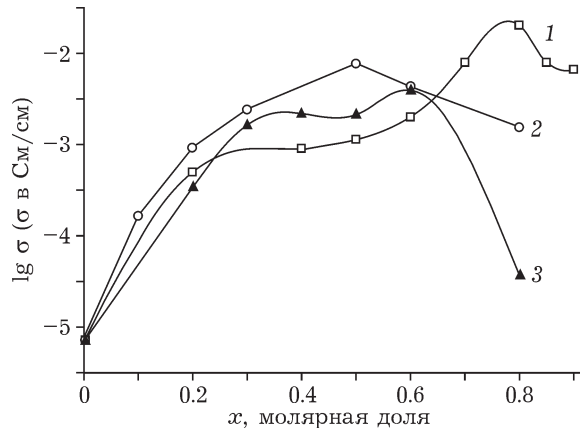


Рис. 3. Концентрационные зависимости проводимости композитов  $(1-x)\text{LiClO}_4-x\text{A}$ , содержащих различные оксидные добавки: MgO (1),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (2),  $\text{SiO}_2$  (3).  $T = 200^\circ\text{C}$

$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  с высокой литиевой проводимостью (более  $1 \cdot 10^{-3}$  См/см при  $25^\circ\text{C}$ ) [32], из которых компания Ohara Inc. (Япония) уже изготавливает листы плотных литийпроводящих мембран заданной толщины.

Нами разработаны композиционные твердые электролиты на основе перхлората лития с высокой ионной проводимостью [33–35]. Наиболее высокой проводимостью обладают композиционные твердые электролиты состава  $(1-x)\text{LiClO}_4-x\text{MgO}$ , изучены их термодинамические, электрические и электрохимические свойства. Обнаружено, что проводимость композитов проходит через максимум при  $x = 0.8\text{--}0.9$  и достигает значений  $1.8 \cdot 10^{-2}$  См/см при  $200^\circ\text{C}$  (рис. 3). Высокое (более 3.5–4 В) напряжение электрохимического разложения  $\text{LiClO}_4$  в ячейках с алюминиевыми электродами свидетельствует о том, что проводимость в композитах осуществляется за счет ионов лития.

Исследовано влияние природы оксида и дисперсности гетерогенной добавки на проводимость композитов на основе перхлората лития [36]. На основании сравнительного изучения композитов  $\text{LiClO}_4\text{-A}$ , допированных оксидными добавками ( $A = \alpha\text{-}, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \alpha\text{-}, \gamma\text{-LiAlO}_2$ ) с различной удельной поверхностью, показано, что композиты с добавками  $\gamma$ -фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{LiAlO}_2$  при одинаковой удельной поверхности оксидов обладают более высокой проводимостью и меньшей энергией активации по сравнению с композитами, содержащими  $\alpha$ -фазы тех же соединений (рис. 4). Данный факт объясняется сходством кристалличес-

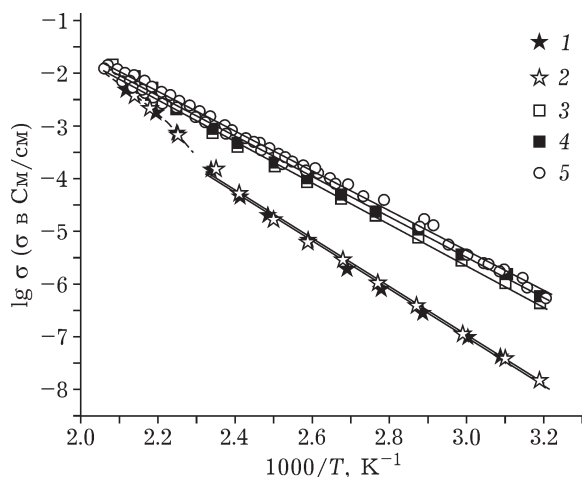


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости композитов  $0.5\text{LiClO}_4-0.5\text{A}$ , содержащих различные оксидные добавки А:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1),  $\alpha\text{-LiAlO}_2$  (2),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (3),  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  (5).

ких структур  $\gamma$ -фаз и их повышенной поверхностной активностью по сравнению с  $\alpha$ -фазами тех же соединений. Полученные твердые электролиты обладают высокой униполярной проводимостью по ионам лития, что открывает возможности их использования в практических устройствах, в частности в среднетемпературных литиевых батареях и суперконденсаторах.

#### ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

##### Литиевые батареи и аккумуляторы

Композиционные твердые электролиты на основе йодида лития использованы для создания твердотельных литиевых первичных источников тока для питания кардиостимуляторов [37]. В состав батарей входит литиевый анод, композиционный твердый электролит  $\text{LiI-Al}_2\text{O}_3$  с различными добавками и анод. В зависимости от материала анода напряжение батареи составляет 2–2.8 В, значения удельной энергии батареи варьируют в диапазоне 150–250 мВт·ч/г. Батареи характеризуются долговечностью (срок хранения – более 20 лет без существенного саморазряда) и высокой надежностью [38]. Например, с 1972 по 2000 гг. компания Catalyst Research Corporation (США) выпустила 150 000 батарей для кардиостимуляторов, и в течение

этих семнадцати лет ни одна из батарей не вышла из строя. Высокая надежность твердотельных батарей обусловлена тем, что батарея не содержит жидких агентов, не требует дополнительного сепаратора, ее общий объем не изменяется при зарядке или разрядке, отсутствует выделение или поглощение газов, ячейка плотно герметизирована.

Попытки создать вторичные твердотельные литиевые источники тока (литиевые аккумуляторы) предпринимаются с 70-х годов прошлого века, однако по своим характеристикам (в первую очередь таким, как циклируемость и надежность) литиевые аккумуляторы до сих пор уступают аккумуляторам с жидкими электролитами. В последние годы в мире ведутся интенсивные работы по созданию твердотельных вторичных литиевых источников тока. Одно из направлений таких исследований – разработка тонкопленочных аккумуляторов. В частности, американскими учеными были созданы литиевые аккумуляторы толщиной в несколько микрометров с твердым электролитом типа LIPON [39, 40]. Эти аккумуляторы совместимы с элементами микроэлектроники, однако их изготовление сопряжено с использованием сложной техники послойного напыления, что существенно увеличивает стоимость аккумуляторов и ограничивает области их практического применения. В обзоре [41] представлены данные о тонкопленочных батареях, полученных *in situ* электролизом твердоэлектролитных мембран.

Принципиальным ограничением для практического использования тонкопленочных аккумуляторов является низкая объемная плотность запасенной энергии вследствие малого количества электродного материала на единичной поверхности электрода. Для преодоления данного недостатка предлагается перейти от двухмерной к трехмерной архитектуре планарных ячеек. Одним из подходов может стать нанесение многослойных покрытий с поочередной коммутацией электродов. В работе [41] обсуждаются возможности создания трехмерных электрохимических гетероструктур на различных подложках (углеродных трубках, аэрогелях, микроканальных пластинах, пористых анодных пленках) с последующим нанесением функциональных слоев методами физического, химического осаж-



дения и электрохимии. Показано, что переход от двухмерной к трехмерной архитектуре приводит к существенному росту удельной емкости пленочного литиевого аккумулятора [42].

Наиболее успешные результаты получены японскими исследователями [29–31, 43]. Для создания твердотельных литиевых аккумуляторов они использовали композиционные стеклокерамические материалы из смешанных сульфидов лития, кремния и фосфора, которые обладают проводимостью порядка  $10^{-3}$  См/см при комнатной температуре. На основе этих электролитов разработаны литиевые аккумуляторы таблеточной конструкции, способные выдерживать более 100 зарядно-разрядных циклов [43] (рис. 5). Электрохимические устройства с композиционными твердыми электролитами обладают улучшенными механическими характеристиками и работают в широком диапазоне температур, что позволяет повысить надежность устройств. Однако сульфидные электролиты обладают недостаточно хорошей электрохимической стабильностью и легко гидролизуются во влажной среде. В этой связи вопрос разработки литиевых аккумуляторов на основе оксидных или фторидных твердых электролитов не теряет своей актуальности.

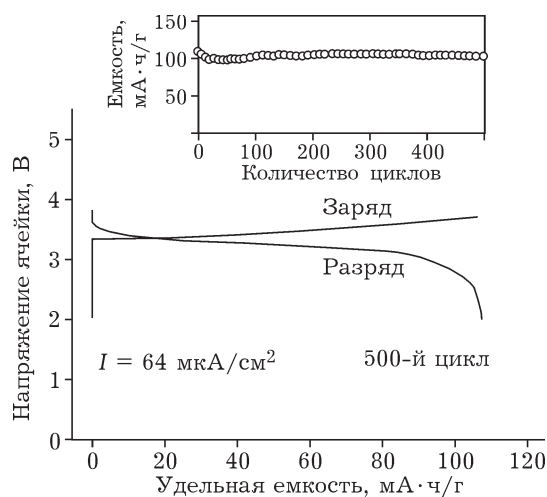


Рис. 5. Зарядно-разрядные характеристики твердотельного аккумулятора с твердым стеклокерамическим электролитом на основе сульфидов, индиевым анодом и катодом из  $\text{LiCoO}_2$ .

### Другие твердотельные электрохимические устройства

Среди других твердотельных электрохимических устройств следует отметить твердотельные суперконденсаторы с твердыми электролитами. Суперконденсаторы (или ионисторы) – электрохимические конденсаторы, обладающие высокой емкостью (порядка  $1\text{--}10\,000$  Ф), экологичные, быстро перезаряжаемые источники тока. Благодаря высокой удельной мощности, превосходной циклируемости и широкому диапазону рабочих температур, они значительно превосходят традиционные аккумуляторы в некоторых приложениях и могут применяться для электропитания различных устройств малой и средней мощности.

Замечательные свойства суперконденсаторов связаны с тем, что при их зарядке носители заряда (ионы) накапливаются на поверхности раздела электрод/электролит и образуют двойной электрический слой. Традиционными электродными материалами для ионисторов служат углеродные материалы на основе активированных углей, углеродных волокон и нанотрубок и т. д. Однако существенное увеличение удельной поверхности углеродных материалов (до  $\sim 1000\text{--}2000 \text{ м}^2/\text{г}$ ) не приводит к значительному повышению удельной емкости. Установлено, что для различных углеродных материалов максимально достижимое значение удельной емкости не превышает  $150\text{--}200 \text{ Ф/г}$  [44]. Это объясняется неполной доступностью поверхности углеродного материала, эффектами электрического экранирования и изоляции малых пор, относительно низкой электрической проводимостью высокопористого углерода.

Дополнительное увеличение удельной емкости может быть обеспечено за счет фарадеевских процессов (электрохимических реакций), которые могут протекать параллельно обычным процессам образования двойного слоя. В этом случае емкость называют «псевдоемкостью», а для ее получения развитую поверхность углеродного материала покрывают тонким слоем электроактивного вещества, способного к обратимому электрохимическому превращению. В качестве таких веществ могут выступать, например, оксиды металлов переменной валентности, способные

к электрохимической интеркаляции, которая сопровождается изменением степени окисления катиона. Эффект появления “псевдоемкости” обнаружен и в электродах с нанесенными оксидами переходных металлов, таких как  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{SnO}_2$ , причем наиболее высокая удельная емкость (около 200–400  $\text{Ф/г}$ ) наблюдалась при использовании наноразмерных частиц [45]. В качестве примера можно привести электроды с нанесенными частицами  $\text{RuO}_2$ , удельная емкость которых достигает 850–1200  $\text{Ф/г}$  [45, 46].

Для создания суперконденсаторов, как правило, используют жидкие электролиты. Тем не менее, в последние годы ведутся работы по созданию твердотельных суперконденсаторов. Такие устройства обладают высокой механической прочностью, устойчивы к воздействию внешнего давления, к перепаду температур и представляют большой интерес для практических применений. Например, в работах [47, 48] описаны суперконденсаторы с твердыми полимерными электролитами на основе мембран Nafion и полибензимидазола и электродами на основе  $\text{RuO}_2$  с удельной емкостью выше 200  $\text{Ф/г}$ , которые выдерживали от 1000 до 10 000 зарядно-разрядных циклов. Полностью твердотельные суперконденсаторы на основе твердых электролитов  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  исследованы в работах [49] и [50] соответственно. Основное отличие литиевых электролитов от всех остальных состоит в широком диапазоне электрохимической стабильности, благодаря чему электрохимический конденсатор можно заряжать в более широкой области напряжений. Величина запасенной энергии растет квадратично при увеличении напряжения, поэтому использование литиевых электролитов позволяет существенно повысить энергоемкость конденсатора.

Нами были разработаны модельные твердотельные суперконденсаторы с композиционными твердыми электролитами на основе  $\text{LiClO}_4$  и электродами, изготовленными из углеродного материала типа “Таунит МД” с добавкой углеродной сажи и твердого электролита. Ячейки получены послойным прессованием; в качестве токоотвода использована сетка из нержавеющей стали. На рис. 6 приведены вольтамперные кривые и кривые

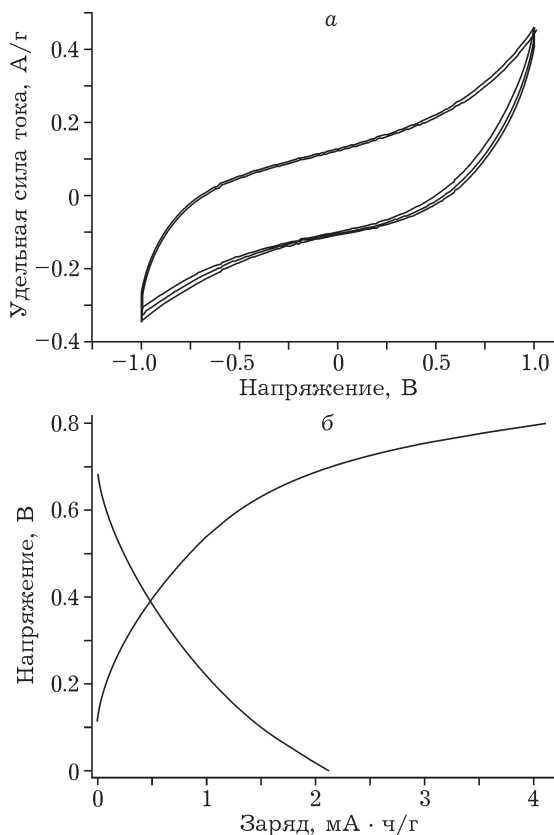


Рис. 6. Вольт-амперные кривые для твердотельного суперконденсатора с углеродным материалом “Таунит МД” (скорость развертки 10 мВ/с) (а) и кривые гальваностатического заряда-разряда той же ячейки (б).

гальваностатического заряда-разряда, полученные при 200 °С в вакууме. При циклировании (циклическом измерении потенциала) значения силы тока хорошо воспроизводятся, что свидетельствует о высокой устойчивости межфазных контактов в нанокompозитных системах. Тем не менее, оценочные значения удельной емкости электродного материала составляют 5  $\text{Ф/г}$ , что в несколько раз ниже ее значений, полученных при использовании жидкого электролита. Указанное различие обусловлено сложностью приготовления качественного электродного материала. При смешивании двух и более твердых компонентов очень сложно получить равномерное распределение компонентов по объему материала. Кроме того, практически невозможно обеспечить плотный контакт между фазами. Для увеличения емкости необходимо найти способы более равномерного распределения компонентов в электродном материале, оптимизировать химический состав электрода,

отработать методы обработки поверхности углеродных материалов. В дальнейшем планируется проведение работ в этом направлении.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований, направленных на создание твердотельных электрохимических устройств на основе литиевых систем, достигнут большой прогресс. Выбраны твердые электролиты с проводимостью по ионам лития, пригодные для использования в твердотельных литиевых батареях и аккумуляторах. К настоящему времени разработаны прототипы тонкопленочных литиевых аккумуляторов, ведутся работы по переходу от двухмерных к трехмерным гетероструктурам. Показано, что композиционные твердые электролиты (керамические, полимерно-керамические и стеклокерамические) наиболее подходящи для использования в твердотельных литиевых аккумуляторах. Появились первые работы по созданию твердотельных суперконденсаторов, в которых показано, что литиевые электролиты обладают большими преимуществами перед остальными типами электролитов. Представлены данные о твердотельных суперконденсаторах на основе композиционных твердых электролитов и углеродных электродных материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В. Ионика твердого тела. Т. 1, СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2000. 616 с.
- Бурмакин Е. И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. М.: Наука, 1992. 264 с.
- Pizzini S. // *Electrochim. Acta*. 1971. Vol.1, No. 3. P. 153.
- Shannon R. D., Taylor B. E., English A. D., Berzins T. // *Electrochim. Acta*. 1977. Vol. 22, No. 7. P. 783-796.
- Irvine J. T. S., West A. R. High Conductivity Solid Ionic Conductors / Ed. by T. Takahashi. Singapore, 1989. 201 p.
- Thangadurai V., Weppner W. // *Ionics*. 2006. Vol. 12. P. 81-92.
- Lutz H. D., Schneider M. // *Z. Naturforsch.* 1990. Bd. 45b. S. 1543.
- Inaguma Y., Chen L., Itoh M., Nakamura T. // *Solid State Ionics*. 1994. Vol. 70/71, Pt. I. P.196-202.
- Kuwano J., West A. R. // *Mater. Res. Bull.* 1980. Vol. 15, No. 11. P. 1661-1667.
- Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y., Imanaka N., Adachi G. // *J. Electrochem. Soc.* 1989. Vol. 136, No. 2. P. 590-591.
- Martin S. W., Angell C. A. // *J. Non-Cryst. Sol.* 1986. Vol. 83, No. 1/2. P. 185-207.
- Magistris A., Chiodelli G., Villa M. // *J. Power Sources*. 1985. Vol. 14, No. 1/3. P. 87-91.
- Chowdari B. V. R., Radhakrishnan K. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1989. Vol. 108, No. 3. P. 323-332.
- Chowdari B. V. R., Tan K. I., Chia W. L., Gopalakrishnan R. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1991. Vol. 128, No. 1. P. 18-29.
- Bates J. B., Dudney N. J., Gruzalski G. R., Zuhr R. A., Choudhury A., Luck C. F., Robertson J. D. // *J. Power Sources*. 1993. Vol. 43, No. 1-3. P. 103-110.
- Glass A. M., Nassau K., Negran T. J. // *J. Appl. Phys.* 1978. Vol. 49. P. 4808-4811.
- Pradel A., Ribes M. // *J. Solid State Chem.* 1992. Vol. 96, No. 1. P. 247-257.
- Sahami S., Shea S. W., Kennedy J. H. // *J. Electrochem. Soc.* 1985. Vol. 132, No. 4. P. 985-986.
- Maier J. // *Prog. Solid State Chem.* 1995. Vol. 23. P. 171-263.
- Уваров Н. Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 258 с.
- Уваров Н. Ф. // *Усп. химии*. 2007. Т. 76, № 5. С. 454-473.
- Колосницын В. С., Кострюкова Н. В., Легостаева М. В. // *Электрохим. энергетика*. 2004. Т. 4, № 2. С. 90.
- Manuel S. A., Nahm K. S. // *Polymer*. 2006. Vol. 47. P. 5952-5964.
- Binod Kumar // *J. Power Sources*. 2004. Vol. 135. P. 215-231.
- Weston J. E., Steele B. C. H. // *Solid State Ionics*. 1982. Vol. 7. P. 75-79.
- Croce F., Appetechi G. B., Persi L., Scrosati B. // *Nature*. 1998. Vol. 394. P. 456-458.
- Croce F., Scrosati B. // *Ann. NY. Acad. Sci.* 2003. Vol. 984. P. 194-207.
- Бушкова О. В., Софронова Т. В., Лирова Б. И., Жуковский В. М. // *Электрохимия*. 2005. № 5. С. 537-545.
- Mizuno F., Hayashi A., Tadanaga K., Minami T., Tatsumisago M. // *Solid State Ionics*. 2004. Vol. 175. P. 699-702.
- Hayashi A., Komiya R., Tatsumisago M., Minami T. // *Solid State Ionics*. 2002. Vol. 152-153. P. 285-290.
- Minami T., Hayashi A., Tatsumisago M. // *Solid State Ionics*. 2006. Vol. 177. P. 2715-2720.
- Fu J. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1997. Vol. 80, No. 7. P. 1901-1903.
- Улихин А. С., Уваров Н. Ф. // *Электрохимия*. 2009. Т. 45, № 6. С. 755-758.
- Матейшина Ю. Г., Уваров Н. Ф., Улихин А. С. // *Электрохимия*. 2007. Т. 43, № 5. С. 634-637.
- Улихин А. С., Уваров Н. Ф. // *Электрохимия*. 2007. Т. 43, № 6. С. 676-679.
- Ulihin A. S., Slobodyuk A. B., Uvarov N. F., Kharlamova O. A., Isupov V. P., Kavun V. Ya. // *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 179, No. 27-32. P. 1740-1744.
- Liang C. C. // *J. Electrochem. Soc.* 1973. Vol. 120. P. 1289-1292.
- Crompton T. R. Battery Reference Book, 3rd Ed. Oxford: Newnes, 2000. 800 p.
- Bates J. B., Dudney N. J., Neudecker B., Ueda A., Evans C. D. // *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 135, No. 1-4. P. 33-45.
- Jee S. H., Lee M. J., Ahn H. S., Kim D. J., Choi J. W., Yoon S. J., Nam S. C., Kim S. H., Yoon Y. S. // *Solid State Ionics*. 2010. Vol. 181, No. 19-20. P. 902-906.
- Iriyama Y. // *Lithium-Ion Batteries* / Ed. by Chong Rae Park. InTech Pubs, 2010. ISBN 978-953-307-058-2.
- Oundenhoven J. F. M., Baggetto L., Notten P. H. L. // *Adv. Energy Mater.* 2011. Vol. 1. P. 10-33.



- 43 Minami T., Tatsumisago M., Wakihara M., Iwakura C., Kohjiya S., Tanaka I. *Solid State Ionics for Batteries*. Tokyo: Springer, 2005. 276 p.
- 44 Liu C. L., Dong W., Cao G., Song J., Liu L., Yang Y. // *J. Electrochem. Soc.* 2008. Vol. 155, No. 1. P. F1–F7.
- 45 Naoi K., Simon P. // *Electrochem. Soc. Interface*. 2008. Vol. 17, No. 1. P. 34–37.
- 46 Conte M., Prosini P. P., Passerini S. // *Mater. Sci. Eng. B*. 2004. Vol. 108. P. 2–8.
- 47 Park K.-W., Ahn H.-J., Sung Y.-E. // *J. Power Sources*. 2002. Vol. 109. P. 500–506.
- 48 Rathod D., Vijay M., Islam N., Kannan R., Kharul U., Kurungot S., Pillai V. // *J. Appl. Electrochem.* 2009. Vol. 39. P. 1097–1103.
- 49 Wang Y. G., Zhang X. G. // *Solid State Ionics*. 2004. Vol. 166. P. 61–67.
- 50 Hendriks M. G. H. M., Hejman M. J. G. W., Zyl W. E. van, Elshof J. E. ten, Verweij H. // *J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 90, No. 10. P. 5303–5307.