

4. H. Kun, W. Yanhang, Z. Chengkui et al. High-temperature X-ray analysis of phase evolution in lithium ion conductor  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ , Mater. Charact. 80 (2013) 86–91.

Е.Ю.Евщик<sup>1</sup>, А.В.Шиховцева<sup>1</sup>, Е.А.Сангинов<sup>1</sup>,  
В.Г.Колмаков<sup>1</sup>, О.В.Бушкова<sup>1,2</sup>, Ю.А.Добровольский<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,  
<sup>2</sup>Институт химии твёрдого тела УрО РАН, Екатеринбург  
liza@icp.ac.ru

## ТВЕРДОТЕЛЬНЫЙ ЛИТИЙ-ИОННЫЙ АККУМУЛЯТОР НА ОСНОВЕ $\text{LiFePO}_4$ , ЛИТИРОВАННОЙ ФОРМЫ МЕМБРАНЫ NAFION И $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Перфторированная иономерная мембрана Нафион в протонированной форме обладает отличной механической, химической и термической стабильностью и широко используется в качестве электролита/сепаратора в различных электрохимических системах, таких как датчики, топливные элементы и батареи. Протон в мембране Нафион достаточно легко замещается на другие катионы, в том числе, литий, без ухудшения её стабильности. Введение в такую мембрану пропиленкарбоната позволяет получить полиэлектролит с униполярной литиевой проводимостью, достигающей  $10^{-4} \text{ Ом}^{-1}/\text{см}^{-1}$  при комнатной температуре [1]. Этого достаточно для обеспечения приемлемых характеристик литиевой электрохимической системы при условии, что используемый электролит является униполярным литиевым проводником.

В ходе работы был разработан полностью твердотельный литий-ионный аккумулятор (ЛИА), сочетающий в себе положительный электрод на основе  $\text{LiFePO}_4$ , отрицательный электрод на основе  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и литированную форму мембраны Нафион (Li-Нафион), выполняющей функцию полимерного электролита и сепаратора. В качестве материала отрицательного электрода был выбран  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , способный внедрять три иона лития без изменений в объёме. Потенциал разряда  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  относительно лития составляет 1,55 В. Это выше, чем для графитовых анодов, следовательно, при использовании  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  не возникает сложности с формированием стабильного твёрдоэлектролитного слоя на поверхности отрицательного электрода, который в случае графита стабилизирует структуру анода.

Напряжение разряда макета ЛИА на основе системы  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li-Нафион}/\text{LiFePO}_4$  составило  $\sim 1.8$  В. Удельная разрядная

ёмкость на первом цикле заряда-разряда составила 90 мАч/г, однако к 10 циклу наблюдалось снижение ёмкости до 70.4 мАч/г. Следует отметить, что при циклировании кулоновская эффективность возросла от 82% (1 цикл) до 98 % (2 цикл) и далее практически не менялась. Это говорит об обратимости циклирования макета ЛИА и стабилизации процессов внедрения-экстракции лития в материал положительного электрода. Таким образом, показано, что литированная форма мембраны Нафион, пластифицированная пропиленкарбонатом, может быть успешно использована в качестве электролита/сепаратора в аккумуляторе, включающем в себя отрицательный электрод на основе  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и положительный электрод на основе  $\text{LiFePO}_4$ .

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00014).

Работа выполнена в Центре компетенций НТИ при ИПХФ РАН.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lithium-ion conductivity of the nafion membrane swollen in organic solvents // Sanginov E.A., Evshchik E.Y., Kayumov R.R., Dobrovolskii Y.A. Russian Journal of Electrochemistry. 2015. Т. 51. № 10. С. 986-990.

УДК 621.355

И.С. Макеева,  
Б.П. Мазур

Киевский Национальный Университет Технологий и Дизайна

#### **ОКСИДНЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТиеВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА**

Катодные материалы на основе диоксида марганца находят широкое применение в химических источниках тока (ХИТ), так как имеют высокие электрические и удельные показатели, низкую технологическую себестоимость. Основной недостаток такого материала состоит в необратимом характере при разряде, что не позволяет применить его во вторичных источниках питания. В последнее время перспективными катодными материалами являются литий - марганцевые шпинели общего состава  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Способы получения таких материалов основаны на твердофазном синтезе в гетерогенных системах при разных температурных условиях и подготовки образцов. Модификация исходных реагентов и выбор режима позволяют существенно расширить диапазон характеристик и