

СИСТЕМА ЛИТИЙ–ТЕЛЛУР: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА (обзор)

© А. Г. Морачевский

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29
E-mail: morachevski@mail.ru

Поступила в Редакцию 3 декабря 2019 г.

После доработки 5 декабря 2019 г.

Принята к публикации 5 декабря 2019 г.

В связи с перспективностью применения теллура, соединений и композитов на его основе в различных системах преобразования энергии с участием лития в обзоре суммированы и анализируются с большой полнотой имеющиеся в литературе сведения о фазовой диаграмме системы литий–теллур, термодинамических свойствах жидких сплавов и образующихся твердых фаз. Сопоставлены результаты исследований термодинамических свойств теллуридов лития различными методами. Кратко рассмотрены результаты основных исследований, связанных с применением теллура в химических источниках тока (ХИТ) различных конструкций.

Ключевые слова: система литий–теллур; термодинамика жидких сплавов; термодинамика теллуридов лития; катодные материалы с участием теллура; химические источники тока на основе системы литий–теллур

DOI: 10.31857/S0044461820030019

Введение

Электрохимические и термодинамические исследования сплавов системы литий–теллур в твердом и расплавленном состояниях проводились начиная с середины шестидесятих годов прошлого века в Аргоннской Национальной лаборатории (Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, USA), в Ленинградском политехническом институте (ныне Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого), в некоторых других научных центрах. Работы, выполненные в 1966–1990 гг., до сих пор являются основой термодинамического описания сплавов системы Li–Te. В те же годы начались исследования по применению этой системы в жидкометаллических батареях с расплавленным элект-

ролитом, они будут кратко рассмотрены, так как интерес к такого рода системам в последнее десятилетие возобновился. В большом обзоре сотрудников Массачусетского технологического института (Massachusetts Institute Technology, Massachusetts, USA) «Liquid metal batteries: past, present, and future» (190 ссылок) [1] обсужден широкий круг вопросов, связанных с разработкой жидкометаллических батарей. В число рассматриваемых металлов для отрицательного электрода входят литий, натрий, магний, щелочноземельные металлы, в число элементов, пригодных для положительного электрода, включен теллур. Современная конструкция жидкометаллического источника тока описана в работе [2].

В обзоре Нитты с соавторами «Li-ion battery materials: present and future» (267 ссылок) [3] специ-

альный раздел посвящен применению селена и теллура в качестве катодных материалов в литий-ионных аккумуляторах с учетом высоких значений их теоретической удельной энергии, отнесенной к единице объема. Для теллура эта величина составляет $2621 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{см}^{-3}$. Теллур также имеет относительно невысокую температуру плавления (450°C), что позволяет сравнительно простыми способами изготавливать его композиты с пористым углеродом. В большом числе работ последних лет описаны перезаряжаемые батареи на основе системы Li–Te с апротонным электролитом, которые могут быть использованы при комнатной температуре. Такие батареи включают литиевый анод и главным образом композит Te–C в качестве катода.

Примером могут служить работы [4–6]. Преимущества батарей на основе теллура перед системами Li–Se и Li–S заключаются также в более высокой электропроводимости теллура. Соединения теллура могут быть использованы в ХИТ с реакционно формирующимся электролитом [7], очень кратко об этом упомянем в последующем изложении.

Для анализа и реализации любых систем преобразования энергии с участием лития и теллура важное значение имеют надежные сведения о термодинамических свойствах системы в твердом и жидком состояниях. Следует добавить, что жидкие сплавы лития с теллуром представляют самостоятельный научный интерес, сильное взаимодействие компонентов ведет к образованию ассоциатов (кластеров) в жидкой фазе, влияет на ее структуру и характер проводимости.

Фазовая диаграмма системы литий–теллур

Фазовая диаграмма системы литий–теллур в богатой литием части системы изучена недостаточно, это нашло отражение в обобщающей сводке [8], опубликованной в 1992 г. С того времени каких-либо уточняющих работ нам не известно. По данным [8], представленным на рис. 1, в системе Li–Te образуются два плавящихся конгруэнтно соединения: Li_2Te [т. пл. $(1477 \pm 10) \text{ K}$] и LiTe_3 [т. пл. $(733 \pm 1) \text{ K}$], причем второе соединение имеет очень пологий максимум. Оба соединения не имеют видимой области гомогенности, что существенно облегчает определение их термодинамических свойств путем снятия поляризационных кривых, а также выполнение термодинамических расчетов. Не образуется заметных твердых растворов на основе теллура. В богатой литием части системы, вероятно, имеется область расслоения, контуры которой четко не выявлены. Приводимая фазовая диаграмма базируется на данных работы

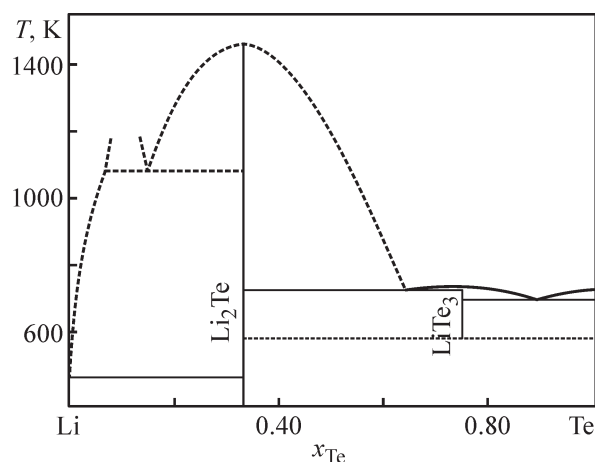


Рис. 1. Контурсы фазовой диаграммы системы литий–теллур по данным работы [8].

[9]. Кристаллографическая структура LiTe_3 изучена достаточно подробно [10]. Имеются не вполне обоснованные сведения о разложении соединения LiTe_3 при понижении температуры (пунктир на рис. 1) [8].

Влияние высокого давления на кристаллическую структуру, электронные и другие свойства соединений лития с теллуром рассмотрены в работах [11, 12].

Термодинамические свойства жидких сплавов лития с теллуром

Сведения о термодинамических свойствах жидких сплавов системы Li–Te сопоставлены и анализируются в работах [13, 14], очень кратко они суммируются также в работе [8]. В первом из экспериментальных исследований [15] были измерены потенциалы сплавов лития с теллуром относительно литий-висмут-ового электрода сравнения (жидкий сплав Li–Bi, насыщенный соединением Li_3Bi) при одной температуре (798 K). Авторы изучили бедную литием часть системы Li–Te в гомогенной области ($0.056 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.380$, 10 составов) и в равновесии с твердой фазой ($0.41 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.52$, 4 состава). Электролитом служил расплав LiF–LiCl. В гомогенной области составов зависимость парциальной молярной избыточной энергии Гиббса от состава сплава описывается полиномом ($\Delta G_{\text{Li}}^{\text{изб}}$, Дж·моль $^{-1}$):

$$\Delta G_{\text{Li}}^{\text{изб}} = -153000 - 24000x_{\text{Li}} + 48850x_{\text{Li}}^2.$$

Стандартное отклонение составляет $121 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Из уравнения следует, что при бесконечном разбавлении ($x_{\text{Li}} \rightarrow 0$) $\Delta G_{\text{Li}}^{\text{изб}}$ равна $-153.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, соответственно коэффициент активности лития $\gamma_{\text{Li}}^\infty$

при 798 К при $x_{\text{Li}} \rightarrow 0$ равен $9.6 \cdot 10^{-11}$. Из приведенной зависимости $\Delta G_{\text{Li}}^{\text{изб}} = f(x_{\text{Li}})$ также можно заключить, что в области гомогенности величина $\Delta G_{\text{Li}}^{\text{изб}}$ мало изменяется по мере увеличения содержания лития и составляет (кДж·моль⁻¹): -154.9 ($x_{\text{Li}} = 0.10$), -155.8 ($x_{\text{Li}} = 0.20$), -155.8 ($x_{\text{Li}} = 0.30$). Среднее значение $\Delta G_{\text{Li}}^{\text{изб}}$ в жидких сплавах равно (-155.4 ± 0.6) кДж·моль⁻¹ (798 К).

Позднее в работе [16] в продолжение систематических исследований термодинамических свойств жидких сплавов лития с различными элементами [17] также были изучены сплавы системы Li–Te в ограниченной области составов ($0.016 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.222$, 7 составов, 823 К). Исследование было выполнено методом ЭДС с расплавленным электролитом LiF–LiCl. Проводились также измерения потенциала сплавов с применением свинцового электрода сравнения. Полученные результаты представлены в работе



Система Li–Te исследовалась в интервале температур 733–803 К ($0.008 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.283$, 10 составов). Результаты измерений ЭДС и рассчитанные на их основании значения парциальных молярных величин лития в табличной форме представлены в работе [18].

Зависимость $E = f(\lg x_{\text{Li}})$ по данным работ [15, 18] приведена на рис. 2. Зависимость близка к линейной и при 785 К по данным работы [18] может быть описана уравнением (E , В)

$$E = 1.661 - 0.124 \lg x_{\text{Li}},$$

полученным методом наименьших квадратов. Коэффициент корреляции 0.993, средняя квадратичная погрешность 0.35%. Коэффициент активности теллура определялся путем интегрирования уравне-

[16] в табличной форме. В изученном интервале составов величина $\Delta G_{\text{Li}}^{\text{изб}}$ сохраняла постоянное значение, равное (-154.3 ± 0.2) кДж·моль⁻¹. Коэффициент активности лития при бесконечном разбавлении при 823 К $\gamma_{\text{Li}}^{\infty} = 1.6 \cdot 10^{-10}$.

При изучении методом ЭДС термодинамических свойств систем литий–халькоген в жидком состоянии была разработана конструкция измерительной ячейки с использованием твердых электролитов, отделяющих жидкие сплавы литий–халькоген от расплавленного электролита. В качестве твердого электролита использовались специально синтезированные фторборатные стекла. По совокупности свойств был принят следующий состав стекла (мас%): 8.3 Li₂O, 84.7 В₂O₃, 7.0 LiF. Стекло обладало чисто ионной проводимостью. При изучении жидких сплавов системы Li–Te измерялась ЭДС цепи

Гиббса–Дюгема. В табл. 1 приведены величины активности и коэффициента активности лития и теллура в жидких сплавах при 785 К для интервала составов $0.08 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.28$ с шагом 0.04 мол. доли.

Среднее значение коэффициента активности лития в этом интервале составов по сглаженным данным равно $(3.23 \pm 0.14) \cdot 10^{-11}$, а коэффициента активности теллура — 1.05 ± 0.02 . Как известно, если для растворенного вещества, в данном случае лития, выполняется закон Генри, то для растворителя (теллура) в той же области составов выполняется закон Рауля [19].

Сделаем некоторое отступление. В упомянутой выше сводке экспериментальных данных [8] отмечается, что расхождения в величине $\Delta G_{\text{Li}}^{\text{изб}}$ по данным работ [15, 18] лежат в пределах до 5000 кДж·моль⁻¹ (около 3.3% к определяемой величине). На самом де-

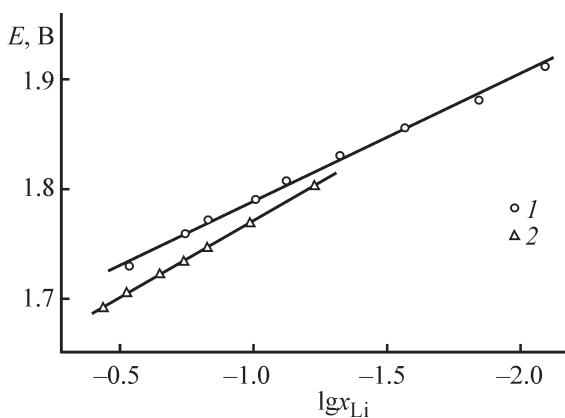


Рис. 2. Зависимость ЭДС цепи от состава по данным работ [18] (1) и [15] (2).

Таблица 1

Активность и коэффициент активности лития и теллура в жидких сплавах системы Li–Te при 785 К по данным работы [18]

x_{Li}	α_{Li}	γ_{Li}	α_{Te}	γ_{Te}
0.08	2.67	3.34	0.957	1.04
0.12	3.57	2.97	0.928	1.06
0.16	5.30	3.31	0.876	1.04
0.20	7.08	3.54	0.821	1.03
0.24	7.85	3.27	0.798	1.05
0.28	8.23	2.94	0.793	1.10

Таблица 2

Сравнение величин $\Delta G_{\text{Li}}^{\text{изб}}$ в сопоставимой области составов по данным работ [15, 18] при 798 К

Работа [15]		Работа [18]	
x_{Li}	$\Delta G_{\text{Li}}^{\text{изб}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	x_{Li}	$\Delta G_{\text{Li}}^{\text{изб}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
0.056	–154.33	0.046	–156.80
0.10	–155.02	0.060	–156.43
0.14	–155.55	0.092	–157.22
0.18	–155.68	0.137	–157.62
0.22	–156.18	0.167	–158.36
0.29	–156.02	0.222	–157.33
0.32	–155.00	0.280	–157.98

ле расхождения существенно меньше, как это видно из данных табл. 2.

Если принять, что область относительного выполнения закона Генри распространяется на все указанные составы сплавов, то средние значения величины $\Delta G_{\text{Li}}^{\text{изб}}$ окажутся равными соответственно –155.40 и –157.39 кДж·моль^{–1} (расхождение около 1.3%). При этом техника измерений в работах [15, 18] существенно различалась. В работе [18] впервые использовался твердый электролит, отделяющий сплавы системы Li–Te от расплавленного электролита.

Интегральные молярные термодинамические характеристики жидких сплавов системы Li–Te приведены в табл. 3.

Как видно из рис. 3, зависимость интегральной молярной избыточной энергии Гиббса $\Delta G^{\text{изб}}$ от состава практически линейна, что находится в соответствии с малыми отклонениями величин $\Delta G^{\text{изб}}$ от среднего значения (табл. 2) в изученном интервале составов.

Таблица 3

Интегральные молярные термодинамические характеристики жидких сплавов системы Li–Te при 785 К по данным работы [18]

x_{Li}	$\Delta G^{\text{изб}}$	ΔG	ΔH
	кДж·моль ^{–1}		
0.05	–7.79	–9.10	–8.84
0.10	–16.0	–18.1	–17.4
0.15	–23.2	–27.2	–26.0
0.20	–32.4	–31.4	–34.4
0.25	–40.4	–39.2	–42.7

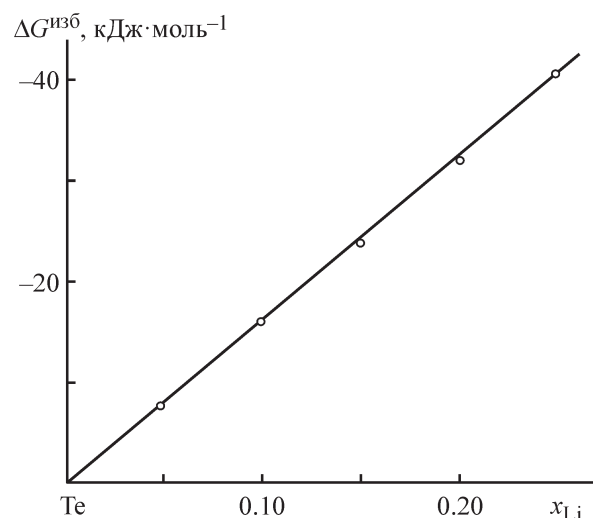


Рис. 3. Зависимость $\Delta G^{\text{изб}}$ в системе Li–Te от состава сплава при 785 К.

С помощью безразмерной функции $Q = \Delta G^{\text{изб}}/RT$ можно оценить предельное значение коэффициента активности лития в жидких сплавах с теллуром [19]:

$$\ln \gamma_{\text{Li}}^{\infty} = (Q/x_{\text{Li}} \cdot x_{\text{Te}})_{x_{\text{Li}} \rightarrow 0}.$$

Графическое построение (рис. 4) позволяет оценить величину $\ln \gamma_{\text{Li}}^{\infty}$ с относительно небольшой погрешностью.

В работе [20] методом абсорбционной спектроскопии определено равновесное давление пара Te_2 над расплавленным соединением LiTe_3 ($x_{\text{Li}} = 0.25$) в интервале температур 733–1030 К. По данным авторов получена следующая зависимость $\lg \alpha_{\text{Te}}$ от температуры (T , К):

$$\lg \alpha_{\text{Te}} = -0.471 + 296.5T^{-1}.$$

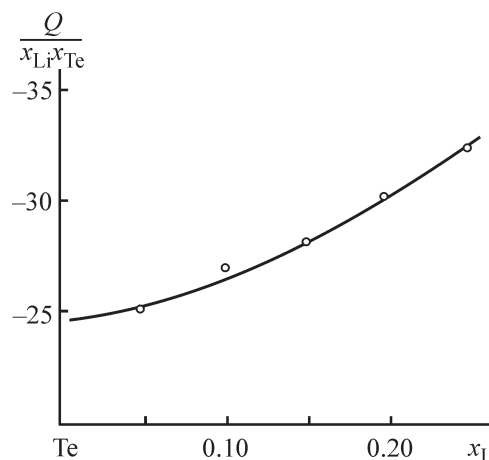
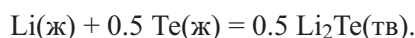


Рис. 4. Зависимость безразмерной функции $Q/x_{\text{Li}}x_{\text{Te}}$ в системе Li–Te от состава сплава при 785 К.

При $T = 735$ К активность теллура в жидкой фазе оказывается равной 0.807, а коэффициент активности теллура 1.08, что хорошо согласуется с приведенными выше величинами (табл. 1), полученными из измерений ЭДС [18]. При температуре плавления соединения LiTe_3 активность теллура равна 0.869, коэффициент активности 1.159.

Термодинамические свойства соединений в системе литий–теллур в твердом состоянии

Сведения о термодинамических свойствах соединений в основном получены из различных электрохимических исследований. В уже упоминавшейся работе [15] при 798 К в области составов $0.41 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.52$ измерения производились в гетерогенной области: $\text{Te(ж)} + \text{Li}_2\text{Te(тв)}$, что позволило рассчитать изменение энергии Гиббса для реакции



Изменение стандартной энергии Гиббса ΔG_{798} при образовании одного моля Li_2Te из чистых жидких компонентов при 798 К оказалось равным (-325.9 ± 1.7) кДж·моль⁻¹. Эта же величина приводится в справочнике Миллса [21]. Там же указывается полученная методом приближенного расчета стандартная энтропия Li_2Te : $S_{298}^\circ = (77.4 \pm 12.6)$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. В работе Воронина [22] другим расчетным методом получено близкое значение: $S_{298}^\circ = (80.8 \pm 12.6)$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Методы приближенных расчетов стандартной энтропии соединений подробно рассмотрены в справочном руководстве [23].

Термодинамическая информация о процессах сплавообразования была получена также путем снятия поляризационных кривых на твердых теллуровых электродах в расплавленных электролитах, содержащих соединения лития [13]. При трактовке экспериментальных данных авторы исходили из предпосылки, что выделение металла на чужеродном катоде с образованием соединения или сплава определенного состава представляет собой единый электрохимический акт. Это положение носит принципиальный характер и определяет термодинамику процесса сплавообразования [24]. Происходит не только перенос электрона, но и одновременное взаимодействие выделяющегося металла с материалом электрода.

Для получения сведений предварительного характера, оценки числа фазовых областей при сплавообразовании, числа катионов, участвующих в катодном процессе в случае разнокаатионного электролита, могут быть использованы поляризационные измерения

в потенциодинамическом режиме с различной скоростью развертки потенциала. Однако для получения надежных термодинамических характеристик того или иного процесса предпочтительным является метод снятия поляризационных кривых в импульсном гальваностатическом режиме с последующей записью кривых выключения [13, 25].

Не так давно в обзоре «Thermodynamic properties of solid binary antimonides» [26] его автор, ссылаясь на целый ряд наших работ, назвал применяемый в них метод снятия поляризационных кривых «полярографией». Термин «полярография» был предложен в 1922 г. чешским ученым Я. Гейровским в качестве названия аналитического метода с применением ртутного капельного электрода. Никакой термодинамической информации метод не дает. Применявшийся в 1950–1960 гг. метод «полярографии с твердыми электродами» не позволяет получить не только термодинамической, но и аналитической информации. Любое расширенное толкование предложенного Гейровским термина смысла не имеет, термин относится только к конкретному аналитическому методу.

Поляризация теллура изучалась в электролите LiF-LiCl-LiI при 650 К [27]. На поляризационной кривой (рис. 5, а) и на кривой выключения фиксируются два участка с постоянными значениями потенциала, равными (1.774 ± 0.002) В и (1.721 ± 0.002) В

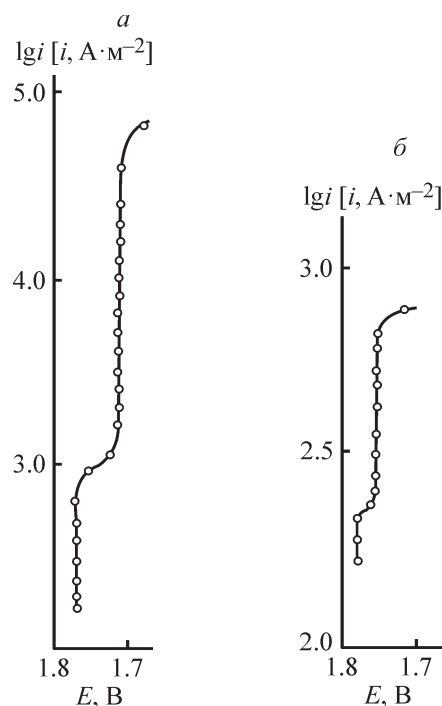


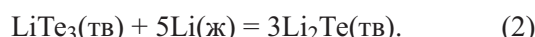
Рис. 5. Катодная поляризация теллура в расплаве LiF-LiCl-LiI при 650 К (а), в расплаве $\text{LiNO}_3\text{-LiNO}_2\text{-LiOH}$ при 423 К (б) по данным работы [27].

относительно жидкого литиевого электрода сравнения, что следует связывать с фазовыми областями $\text{Te} + \text{LiTe}_3$ и $\text{LiTe}_3 + \text{Li}_2\text{Te}$. Первой фазовой области соответствует реакция



Стандартное изменение энергии Гиббса при образовании LiTe_3 из чистых компонентов в указанном агрегатном состоянии в соответствии с реакцией (1) при 650 К оказывается равным (-171.2 ± 0.2) кДж·моль⁻¹ или (-42.8 ± 0.1) кДж·моль⁻¹ для соединения $\text{Li}_{0.250}\text{Te}_{0.750}$.

Вторая фазовая область соответствует протеканию реакции



Изменение энергии Гиббса при 650 К для этой реакции составляет (-830.4 ± 0.2) кДж·моль⁻¹. С учетом полученного для LiTe_3 значения ΔG_{650}° соответствующая величина для Li_2Te оказывается равной (-333.3 ± 0.4) или (-111.1 ± 0.2) кДж·моль⁻¹ для соединения $\text{Li}_{0.667}\text{Te}_{0.333}$.

Зависимость энергии Гиббса от состава для системы Li–Te при 650 К представлена на рис. 6. Как видно, излома при составе соединения LiTe_3 ($x_{\text{Li}} = 0.333$) не заметно. Парциальная молярная энергия Гиббса лития (ΔG_{Li}) в фазовой области LiTe_3 – Li_2Te равна -166.1 , а в области $\text{Te} + \text{LiTe}_3$ составляет -171.2 кДж·моль⁻¹. Различие между этими величинами, определяющими наклон линейных участков, слишком мало и в принятом для рис. 6 масштабе практически не заметно.

Наряду с галогенидным электролитом при изучении поляризации теллурического катода в работе [27] применялся нитратный электролит с добавлением гидроксида лития (LiNO_3 – LiNO_2 – LiOH , 423 К), что по-

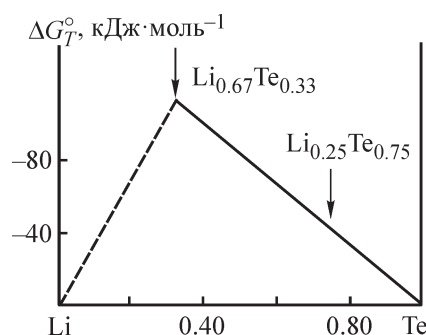


Рис. 6. Зависимость интегральной молярной энергии Гиббса ΔG_T° в системе Li–Te от состава сплава при 650 К.

зволило заметно снизить температуру эксперимента. В однокатионном нитратно-гидроксидном электролите (рис. 5, б) четко фиксируются два вертикальных участка при 423 К. Существенных различий в величинах потенциалов двухфазных областей в галогенидном и нитратно-гидроксидном электролитах не отмечается. Потенциалы указанных выше двухфазных областей равны (1.775 ± 0.009) и (1.750 ± 0.002) В относительно твердого литиевого электрода сравнения. Энергия Гиббса образования из компонентов в твердом состоянии равна для LiTe_3 (-171.3 ± 0.9) и для Li_2Te (-338.0 ± 0.5) кДж·моль⁻¹.

Если пренебречь зависимостями энтальпии и энтропии образования от температуры в интервале 298–423 К, то можно оценить стандартную энтальпию образования Li_2Te , ΔH_{298}° , которая оказывается равной (-347 ± 5) кДж·моль⁻¹, что хорошо согласуется с величиной, приводимой в справочнике Миллса [27].

При снятии поляризационных кривых для теллура в расплавленных разнокатионных электролитах LiNO_3 – KNO_3 (423 К) или LiCl – KCl (650 К) дополнительно появляются участки на поляризационных кривых, которые связаны с разрядом ионов калия (рис. 5, б).

Следует отметить, что снятые при 423 К поляризационные кривые ставят под сомнение содержащиеся в работах [8, 20] предположения о распаде соединения LiTe_3 при температуре 577 К (304°C). Необходимо также иметь в виду, что работа [9] выполнена весьма тщательно и не дает каких-либо оснований считать возможным распад соединения LiTe_3 .

В работе [28] электрохимическим методом (кулонометрическое титрование) при 298 К с использованием пропиленкарбонатного электролита, содержащего LiF_6As , определен потенциал двухфазной области $\text{Te} + \text{Li}_2\text{Te}$ относительно литиевого электрода сравнения, который оказался равным (1.779 ± 0.003) В, что соответствует стандартной энергии Гиббса образования Li_2Te из чистых твердых компонентов (-343.5 ± 1.3) кДж·моль⁻¹. Полученные в этой работе значения ΔG_{298}° для образования Li_2Te из чистых твердых компонентов лишь на 1.6% отличаются от аналогичной величины, полученной в работе [27] при 423 К. К сожалению, об этой работе авторы статьи [28] не упоминают. В работе [28] принимается, что соединение LiTe_3 распадается на фазы Li_2Te и Te при температуре ниже 250°C (523 К). Каких-либо дополнительных указаний на это авторами не приводится.

В одной из работ [29] изучалась анодная и катодная поляризация теллура в расплавленной эвтектической смеси LiCl – KCl при температуре 673 К. Анодная

поляризация ведет к процессу $\text{Te} \rightarrow \text{Te}^{2+} + 2e$, катодная поляризация приводит к образованию соединения Li_2Te , растворимость которого в солевой фазе очень низка. Каких-либо термодинамических расчетов в работе не содержится.

Приводимые в справочнике Миллса [21] стандартные термодинамические функции энтальпии и энтропии Li_2Te использованы в другом справочном издании [30] для приближенной оценки термодинамических характеристик соединения в широком интервале температур (298–1100 К). Теплоемкость теллурида лития рассчитывалась по принципу аддитивности. Приводимые в широком интервале температур величины энергии Гиббса не представляются достаточно надежными.

Применение теллура и его соединений в химических источниках тока с участием лития

Химические источники тока с расплавленным электролитом. Еще в конце шестидесятых годов прошлого века в поисках систем, реализация которых в ХИТ позволит получить высокие значения удельной энергии, в упоминавшейся выше Аргоннской Национальной лаборатории (США) в числе других рассматривалась система литий–теллур с расплавленным электролитом LiF-LiCl-LiI (т. пл. 341°C) [31–33]. Температура эксплуатации $470\text{--}480^\circ\text{C}$, анод (литий) и катод (теллур) находились в жидком состоянии. Для обеспечения надежной работы ХИТ в любом положении электролит либо помещали в пористую матрицу, либо придавали ему консистенцию пасты. Напряжение разомкнутой цепи 1.75 В. Разряд осуществляется до содержания лития в катодном сплаве 60 ат% (плотность $3.3\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). Детали описаны в работах [1, 32, 33]. На рис. 7 приведена разрядная кривая.

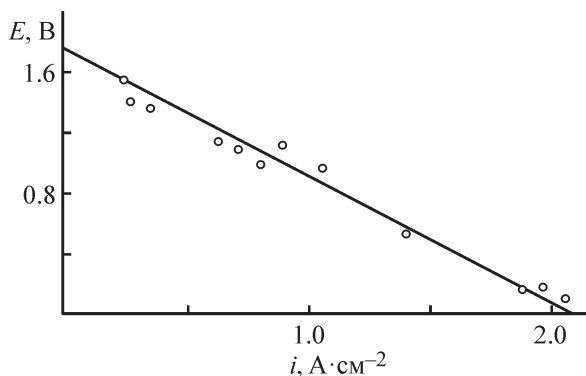


Рис. 7. Разрядная кривая элемента $\text{Li}|\text{расплавленный электролит}|\text{Te}$ при 748 К по данным работы [32].

Имеются сведения о поляризации жидкого теллуrowого катода в расплавленных электролитах LiF-LiCl и LiCl-KCl [34, 35]. При малых плотностях тока потенциал жидкого теллуrowого катода остается практически постоянным относительно жидкого литиевого электрода (рис. 8). Повышение плотности тока в интервале $0.2\text{--}1.0\text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ резко сдвигает потенциал в сторону меньших значений, и начинается выделение щелочного металла. В однокатионном электролите LiF-LiCl при 823 К этот процесс начинается при потенциале 1.95 В. При поляризации жидкого теллура в разнокатионном электролите LiCl-KCl при той же температуре разряд ионов начинается ранее, при потенциале 2.10 В, что, вероятно, связано с участием ионов калия в процессе сплавообразования.

Равновесие в системе, образованной при 773 К двумя жидкими фазами: Li-K-Te и LiCl-KCl , — экспериментально изучено в работе [36]. Участие ионов калия в процессе сплавообразования должно учитываться в случае разработки жидкометаллических источников тока на основе системы Li-Te с разнокатионным электролитом.

В случае однокатионного расплавленного электролита величина деполяризации, разность между потенциалами выделения лития на индифферентном твердом и на жидком катодах, не может служить базой для термодинамически строгих расчетов характеристик сплавообразования ввиду неопределенности содержания лития в поверхностном слое жидкого сплава. Однако она позволяет качественно оценивать степень взаимодействия компонентов в жидком сплаве. При этом надо иметь в виду, что величина деполяризации в определенных пределах зависит

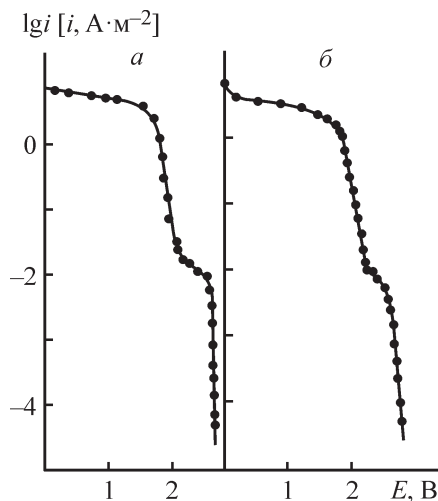


Рис. 8. Катодная поляризация жидкого теллура в расплавах LiF-LiCl (а), LiCl-KCl (б) при 823 К.

от техники ее измерения и сравнивать величины потенциалов выделения лития на различных жидких катодах можно только при одинаковых условиях измерений. Величина деполяризации при выделении лития на жидком теллуровом катоде лежит в пределах от 1.95 до 2.10 В и мало зависит от температуры. Для сравнения при 723 К эта величина для выделения лития на жидком висмутовом катоде составляет 0.94 В, а для свинцового катода — 0.68 В [37].

Применение теллура в качестве компонента электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов. В конце XX века начались широкомасштабные поиски более эффективных анодных и катодных материалов для следующих поколений литий-ионных аккумуляторов. В ряде опубликованных работ XXI века изучены теллурсодержащие композиты для литий-ионных батарей. В работе [38] в качестве анодного материала использовался теллурид висмута Bi_2Te_3 в смеси с графитом. При интеркаляции лития образуются соединения Li_2Te и Li_3Bi . При комнатной температуре исходная обратимая емкость анода составляет $510 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$.

В уже упоминавшейся работе [4] изучалось электрохимическое поведение композита, образованного теллуrom и пористым углеродом (весовое соотношение 1:1) в неводном растворе 1 М LiPF_6 в смеси этиленкарбонат–диэтилкарбонат (объемное соотношение 1:1). Снимались вольтамперограммы при скорости наложения потенциала $0.1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ в интервале 0.8–2.5 В относительно литиевого электрода. Авторами отмечается, что композит Te-C может быть использован как электродный материал в литий-ионных аккумуляторах, позволяющий достичь хороших показателей в стандартном (коммерциализированном) электролите.

Теллур включен в число элементов, которые представляют интерес в отношении использования их в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах [39].

Подробное исследование возможности применения анодов на основе системы теллур–углерод в литий-ионных аккумуляторах выполнено китайскими исследователями [40]. Молекулы теллура, как и в работе [4], размещались в порах углерода. Потенциал относительно электрода Li/Li^+ составляет 1.5 В. Электроды способны к быстрому разряду, при длительном циклировании (1000 циклов) сохраняют 85% исходной емкости. В работе [40] изучалась также батарея, анодом в которой служил теллур-углеродный композит, а катодом — соединение $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$. Апротонный электролит содержал LiPF_6 (1 М раствор). В работе подробно

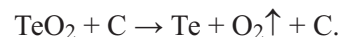
описаны приготовления составных частей батареи (анод, катод, электролит) и результаты циклирования.

Перезаряжаемые источники тока на основе системы литий–теллур для комнатной температуры. Еще в далеком 1975 г. глава российских электрохимиков академик А. Н. Фрумкин в получившем широкую известность выступлении, названном «Слово о пользе электрохимии» [41], отмечал особую перспективность использования в качестве электродных материалов в перезаряжаемых источниках тока щелочных металлов, апротонных растворителей, халькогенов. Одновременно ученый подчеркивал тесную связь электрохимии с химической термодинамикой, указывая, что «при создании источников тока основной задачей является возможное снижение отклонений работающей системы от условий равновесия» [41].

Высокие значения удельной энергии могут быть достигнуты при реализации в ХИТ реакции между щелочными металлами, прежде всего литием или натрием как самыми легкими, и халькогенами.

Исследования ХИТ на основе системы Li-Te с апротонным электролитом при комнатной температуре (интервал температур, как правило, достаточно велик) публиковались в 2014–2019 гг. Не претендуя на полноту охвата, кратко рассмотрим основные результаты, достигнутые в этих исследованиях [4–6, 42–51].

Работа Лиу с соавторами [4], в которой изучалось электрохимическое поведение композита Te-C , выше уже рассматривалась. Корейскими исследователями (Republic of Korea) [5] описаны получение и характеристики нанокompозита Te-C , позволяющие конструировать на основе системы Li-Te батареи, обладающие высокими энергетическими показателями. Батареи могут быть использованы для электронных приборов длительного действия и для гибридных сухопутных транспортных средств. Описанная перезаряжаемая батарея включает литиевый анод и нанокompозитный катод. Нанокристаллический композит получали механическим восстановлением TeO_2 по реакции



Нанокристаллы теллура, включенные в углеродную матрицу, имели размеры от 5 до 10 нм. Все приготовление нанокompозита в работе [5] подробно описано. Разряд батареи сводился к переходу Te (гексагональная модификация) в соединение Li_2Te (кубическая модификация). Заряд представлял собой обратный процесс. В работе [6] также описана перезаряжаемая батарея на основе системы Li-Te , отличающаяся весьма высокими показателями при

циклировании. Отрицательным электродом служил литий, положительный электрод представлял собой композит теллур–мезопористый углерод. В работе приводятся высокие значения сохранения удельной емкости при различных режимах циклирования.

Поскольку анодным материалом во всех исследованиях [42–51] служил литий, основное внимание уделялось катодным материалам, основой которых являлись композиты теллур–углерод, различные теллуровые наноматериалы. В работе [42] при изготовлении катодов использовались макропористый углерод и изделия из теллуровой нанопроволоки. В другом исследовании [43] применяли эластичные углеродные нанотрубки, теллуровую нанопроволоку. Особенностью работы [44] является использование восстановленного оксида графена в сочетании также с теллуровой нанопроволокой. Изготовление катодного материала подробно описано авторами.

Высокая эффективность циклирования (800 циклов) при различных его режимах была достигнута в работе [45]. В качестве катодного материала служил пористый углерод, допированный кобальтом и азотом и пропитанный теллуром (Te-C-Co-N). Содержание теллура достигало 77.2 мас%.

Особо приготовленный пористый углерод (Rib-like hierarchical porous carbon, RHPC) с добавлением теллура (RHPC–Te) позволил получить электрод с обратимой емкостью $238 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ($1797 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{см}^{-3}$) [46]. Длительное циклирование (3600 циклов) при различных режимах показало его высокие электрохимические характеристики. Электрод может быть успешно использован в батареях на основе системы Li–Te.

В работах [47–49], выполненных в Китае, описаны различные способы приготовления теллуровых наноматериалов для использования их в качестве катодов. Описано также применение для допирования углерода азота [50]. Величина емкости, отнесенной к единице объема (volumetric capacity) теллурового катода, может быть повышена допированием серой ($\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$) [51].

Химические источники тока с реакционно формирующимся электролитом. ХИТ с реакционно формирующимся электролитом основаны на эффекте, возникающем при приведении в непосредственное соприкосновение поверхностей электродов из двух химических элементов с сильно различающимися электроотрицательностями в конденсированном — жидком или твердом — состоянии. В результате контакта образуется пленка соединения, включающая оба компонента и обладающая, как правило, ионной проводимостью [7]. Принципиально образующаяся система представляет собой ХИТ, она не

требует дополнительного введения электролита. Первоначальная толщина электролита, которая достаточна для прерывания химической реакции между компонентами, составляет не более нескольких десятков или сотен нанометров. При относительно высокой удельной проводимости твердых халькогенидов (сульфидов, селенидов, теллуридов) и высоких температурах теоретическое значение начальной плотности тока может достигать десятков ампер на квадратный сантиметр, что совершенно недостижимо для ХИТ любых других конструкций. Описываемая система литий–теллур при температурах выше точки плавления LiTe₃ может быть перспективна для создания на ее основе особо мощных ХИТ кратковременного действия, включая импульсные (резервные для питания специальных устройств).

Основная особенность элемента, заложенная в его название, заключается в том, что электролит образуется и формируется в ходе химической и электрохимической реакции между компонентами. В монографии [7] анализируются все особенности такого класса ХИТ. В связи с тем что ионная проводимость халькогенидов уменьшается с понижением температуры, хранить ХИТ при комнатной температуре можно очень длительное время практически без саморазряда.

По расчетным данным [7] элемент на основе системы Li–Te при плотности тока $10 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ способен обеспечить стационарный разряд в течение 2–3 с, а при токе $1 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ — порядка 200 с.

Схема экспериментального элемента приведена на рис. 9. Корпус 1 из нержавеющей стали является одновременно токосъемником катода. Втулка 2 из алюминитрида бора служила для разделения катодного и анодного материалов. Напряжение с анода снималось токосъемником 3. Для предотвращения конвективного перемешивания жидких электродных

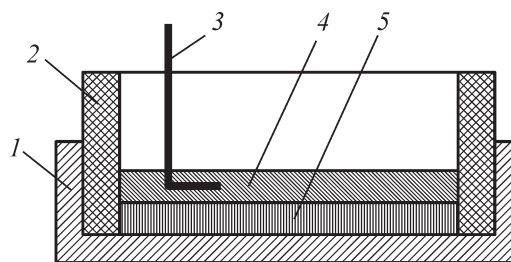


Рис. 9. Принципиальная схема элемента с реакционно формирующимся электролитом на основе системы натрий–теллур.

1 — корпус из нержавеющей стали, 2 — втулка из алюминитрида бора для разделения катодного и анодного материалов, 3 — анодный токосъемник, 4 — анод (натрий), 5 — катод (теллур).

материалов они помещались в систему вертикальных капилляров диаметром 0.5–1.0 мм. Для их изготовления наиболее подходит карбонитрид бора. Катодные и анодные материалы разделяются тонким слоем твердого электролита Li_2Te .

Изложенные в монографии [7] математические модели направлены на создание резервных и очень мощных ХИТ кратковременного действия, но пока соответствующими экспериментами эти модели не подтверждены. Проведенные эксперименты пока свидетельствуют только о принципиальной возможности создания ХИТ такого класса.

Заключение

Основным содержанием обзора является анализ имеющихся в литературе сведений о термодинамических свойствах твердых фаз и жидких сплавов системы литий–теллур. В XXI веке резко возросло число публикуемых исследований в области совершенствования химических источников тока с участием щелочных металлов — лития и натрия. Предложено большое число новых анодных и катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов последующих поколений. В 2019 г. Нобелевская премия по химии присуждена «за развитие литий-ионных батарей». Лауреатами Нобелевской премии стали: John B. Goodenough (США), M. Stanley Whittingham (США), Akira Yoshino (Япония) [52].

Как известно, широкомасштабное производство литий-ионных аккумуляторов рядом фирм Японии и США началось в 1991 г., т. е. почти тридцать лет назад. С тех пор ХИТ этого класса получили массовое распространение. Сделаем небольшое отступление и очень кратко упомянем о работах, удостоенных премии.

Исследования Whittingham были опубликованы в 1974–1978 гг. [53–56]. Они посвящены изучению процессов внедрения ионов лития в диалкогениты переходных металлов. Из числа изученных селенидов и сульфидов лучшие результаты получены для TiS_2 , он обладает наименьшей молекулярной массой, электронной проводимостью, исходные компоненты доступны по цене. Однако синтез дисульфида титана сложен, имеются трудности с его хранением. В предлагаемых источниках тока дисульфид титана служил катодом, анодом был литий, возможна его замена на сплав Li-Al с некоторым уменьшением величины ЭДС. Соответствующий патент был получен в 1975 г. (Belgian patent 819672, 1975).

Работа Goodenough с сотрудниками на тему « Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for

batteries of high energy density» [57] была опубликована в 1980 г. Большое различие в размерах радиусов катионов ($r_{\text{Li}} = 0.76 \text{ \AA}$, $r_{\text{Co}} = 0.545 \text{ \AA}$) приводит к образованию слоистого материала с очень малой смешиваемостью катионов. Литий можно вводить до содержания его 0.5 моль. При применении литиевого анода ЭДС цепи в случае катода из кобальтата лития возрастает вдвое. Соответствующий патент (совместно с Mizushima K) был получен в 1982 г. (US patent 4,357,215. 1982). По этой тематике имеются и другие работы Goodenough с соавторами [58, 59]. Yoshino изучал анодные материалы, способные к обратимой интеркаляции лития. Наиболее пригодным оказался углеродный материал, получаемый из нефтяного кокса. Ученым с соавторами получен патент в 1985 г. (Japanese patent 4,668,595. 1987). Опубликована статья «The birth of the lithium-ion battery» [60].

Главным в работах всех трех ученых, получивших Нобелевскую премию в 2019 г., является поиск катодного и анодного материалов, способных в апротонном электролите к обратимой интеркаляции лития. Катодное внедрение щелочных металлов изучалось и ранее, особой научной новизны в работах нет, но есть полезные технические решения, способствовавшие дальнейшему развитию исследований. Достаточно отметить, что в известном обзоре «Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries» [61] содержатся ссылки на 1041 работу, опубликованную в восьмидесятые и девяностые годы прошлого века. Создание и последующее совершенствование литий-ионных аккумуляторов — результат работы десятков лабораторий в различных странах.

Нобелевская премия по химии в 2019 г. присуждена за работы, опубликованные 35–45 лет назад, известные в основном тем, кто занимается историей науки. Как тут не вспомнить русскую поговорку: «Лучше поздно, чем никогда».

Конфликт интересов

А. Г. Морачевский заявляет, что он является членом редколлегии Журнала прикладной химии.

Информация об авторах

Морачевский Андрей Георгиевич, д.т.н., проф., главный научный сотрудник СПбГУ, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7122-9932>

Список литературы

- [1] Kim H., Boysen D. A., Newhouse J. M., Spatocco B. L., Chung B., Burke P. J., Bradwell D. J., Jang K.,

- Tomaszowska A. A., Wang K., Wei W., Ortiz L. A., Barriga S. A., Poizeau S. M., Sadoway D. R. // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. P. 2075–2099.
- [2] Ning X., Phadke S., Chung B., Yin H., Burke P., Sadoway D. R. // *J. Power Sources*. 2015. V. 275. P. 170–176.
- [3] Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G. // *Mater. Today*. 2015. V. 18. N 5. P. 252–264.
- [4] Liu Y., Wang J., Xu Y., Zhu Y., Bigio D., Wang C. // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. P. 12201–12207.
- [5] Seo J.-U., Seong G.-K., Park G.-M. // *Sci. Reports*. 2015. V. 5. N 7969.
- [6] Koketsu T., Paul B., Wu C., Kraehnert R., Huang Y., Strasser P. // *J. Appl. Electrochem.* 2016. V. 46. N 6. P. 627–633.
- [7] Тазетдинов Р. Г., Тибрин Г. С. Химические источники тока с реакционно формирующимся электролитом. М.: Изд-во Москов. авиац. ин-та (МАИ), 2013. 172 с.
- [8] Sangster J., Pelton A. D. // *J. Phase Equilibria*. 1992. V. 13. N 3. P. 300–303.
- [9] Cunningham P. T., Johnson S. A., Cairns E. J. // *J. Electrochem. Soc.* 1973. V. 120. N 3. P. 328–330.
- [10] Valentine D. Y., Cawin O. B., Yakel H. L. // *Acta Crystallogr. B*. 1977. V. 33. N 5. P. 1389–1396.
- [11] Zhang X. D., Shi H. F. // *Mater. Sci. Technol.* 2014. V. 30. N 6. P. 732–738.
- [12] Wang Y., Tian F., Li D., Duan D., Liu Y., Liu B., Zhou Q., Cui T. // *Mater. Res. Express*. 2017. V. 4. Art. 015701. P. 1–7.
- [13] Морачевский А. Г. // *ЖПХ*. 2001. Т. 74. № 4. С. 549–553.
- [14] Морачевский А. Г., Демидов А. И. Термодинамика и электрохимия систем литий–халькоген и натрий–халькоген. СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2017. 203 с.
- [15] Foster M. S., Liu C. C. // *J. Phys. Chem.* 1966. V. 70. N 3. P. 950–952.
- [16] Демидов А. И., Морачевский А. Г., Иванцова М. Н. // *Электрохимия*. 1975. Т. 11. № 5. С. 819–820 [Demidov A. I., Morachevskii A. G., Ivantsova M. N. // *Soviet Electrochem.* 1975. V. 11. N 5. P. 762–763].
- [17] Морачевский А. Г., Демидов А. И. // *ЖФХ*. 1983. Т. 57. № 9. С. 2113–2128.
- [18] Чекоев Н. Г., Морачевский А. Г. // *ЖПХ*. 1979. Т. 52. № 3. С. 685–687 [Chekoev N. G., Morachevskii A. G. // *J. Appl. Chem. USSR*. V. 52. N 3. P. 646–648].
- [19] Морачевский А. Г., Фирсова Е. Г. Термодинамика жидких металлов и сплавов. СПб: Изд-во «Лань», 2016. 240 с.
- [20] Hith B. F., Toth L. M., Brynstad J. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1978. V. 40. N 1. P. 31–34.
- [21] Mills K. S. *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides*. London: Butterworths, 1974. 845 p.
- [22] Воронин Г. Ф. // *ЖФХ*. 1970. Т. 44. № 3. С. 313–317.
- [23] Морачевский А. Г., Сладков И. Б., Фирсова Е. Г. Термодинамические расчеты в химии и металлургии. СПб: Изд-во «Лань», 2018. 208 с.
- [24] Морачевский А. Г. // Первый Украинский электрохимический съезд. Тезисы докл. Киев, 1995. С. 147.
- [25] Морачевский А. Г., Воронин Г. Ф., Гейдерих В. А., Куценко И. Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: Академкнига, 2003. 334 с.
- [26] Schlesinger M. E. // *Chem. Rev.* V. 113. P. 8066–8092.
- [27] Демидов А. И., Духанин Г. П., Симилов И. А., Морачевский А. Г. // *Электрохимия*. 1983. Т. 19. № 8. С. 1125–1129 [Demidov A. I., Dukhanin G. P., Simikov I. A. Morachevskii A. G. // *Soviet Electrochem.* 1975. V. 19. N 8. P. 1013–1016].
- [28] Fleming J. G., Stevenson D. A. // *J. Electrochem. Soc.* 1989. V. 136. N 12. P. 3859–3863.
- [29] Bodewig F. G., Plambeck J. A. // *J. Electrochem. Soc.* 1970. V. 117. N 5. P. 618–621.
- [30] Barin I., Knacke O., Kubaschewski O. *Thermochemical Properties of inorganic Substances. Supplement*. Berlin: Verlag Stahleisen m. b. H. Dusseldorf, 1977. 861 p.
- [31] Cairns E. J., Shimotake H. // *Science*. 1969. V. 164. N 3885. P. 1347–1353.
- [32] Shimotake H., Rogers G. L., Cairns E. J. // *Ind. Eng. Chem. Design and Develop.* 1969. V. 8. N 1. P. 51–56.
- [33] Демидов А. И., Морачевский А. Г. // Физико-химические исследования в технологических процессах: Межвуз. сб. Л.: Ленинград. политехн. ин-т, 1977. С. 46–57.
- [34] Темногорова Н. В., Демидов А. И., Морачевский А. Г. // *ЖПХ*. 1979. Т. 52. № 4. С. 929–933.
- [35] Демидов А. И., Никитин А. В., Морачевский А. Г. // *ЖПХ*. 1979. Т. 52. № 9. С. 1881–1882.
- [36] Булатова В. Ф., Морачевский А. Г. // *ЖПХ*. 1977. Т. 50. № 1. С. 133–184.
- [37] Темногорова Н. В., Демидов А. И., Морачевский А. Г. // *Изв. вузов. Цв. металлургия*. 1979. № 3. С. 89–96.
- [38] Zhao X. B., Cao G. S., Lv C. P., Zhang L. J., Hu S. H., Zhu T. J., Zhou B. C. // *J. Alloys Compd.* 2001. V. 315. P. 265–269.
- [39] Larcher D., Beattie S., Mokrette M., Edstrom K., Jumas J. C., Tarascon J.-M. // *J. Mater. Chem.* 2007. V. 17. P. 3769–3772.
- [40] Zhang J., Yin Y.-X., You Y., Yan Y., Guo Y.-G. // *Energy Technol.* 2014. V. 2. P. 757–762.
- [41] Фрумкин А. Н. Избранные труды. Электродные процессы. М.: Наука, 1987. С. 24–30.
- [42] Ding N., Chen S. F., Geng D. S., Chien S. W., An T., Hor T. S. A., Liu Z. L., Yu S. H., Zong Y. // *Adv. Energy Mater.* 2015. V. 5. N 8. Art. 1401999.
- [43] Xu J., Xin S., Liu J.-W., Wang Z., Lei Y., Yu S.-N. // *Adv. Funct. Mater.* 2016. P. 1580–1583.

- [44] He J., Chen Y., Lv W., Wen K., Wang Z., Zhang W., Li Y., Qin W., He W. // *ACS Nano*. 2016. V. 10. P. 8837–8842.
- [45] He J., Lv W., Chen Y. F., Wen K. S., Hu S., Zhang W. L., Li Y. R., Qin W., He W. D. // *ASC Nano*. 2017. V. 11. N 8. P. 8144–8152.
- [46] Li Y., Hu L. Y., Shen B. L., Dai C. L., Xu M. W. // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 250. P. 10–15.
- [47] Huang D. K., Li S., Xiao X., Cao M. L., Gao L., Xiang Y. G., Chen H., Shen Y. // *J. Power Sources*. 2017. V. 371. P. 48–54.
- [48] Yin H., Yu X. X., Yu Y. W., Cao M. I., Zhao H., Li C., Zhu M. Q. // *Electrochim. Acta*. 2018. V. 282. P. 870–876.
- [49] Li Y., Wang M.-Q., Chen Y., Hu L., Liu T., Bao S., Xu M. // *Energy Storage Mater.* 2018. V. 10. P. 10–15.
- [50] Li Y., Zhan Y., Xu Q., Hu L., Shen B., Liu H., Dai C., Bao S., Xu M. // *ChemSusChem*. 2019. V. 12. P. 1196–1202.
- [51] Ge X., Yin L. // *Energy Storage Mater.* 2019. V. 20. P. 89–97.
- [52] The Nobel Prize in Chemistry 2019 // Kungl. Vetenskaps. Akad. Press Release. 9 October 2019.
- [53] Whittingham M. S. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1974. P. 328–329.
- [54] Whittingham M. S., Gamble F. R. // *Mater. Res. Bull.* 1975. V. 10. N 5. P. 363–371.
- [55] Whittingham M. S. // *Science*. 1976. V. 192 (4944). P. 1126–1127.
- [56] Whittingham M. S. // *Progr. Solid State Chem.* 1978. V. 12. N 1. P. 41–99.
- [57] Mizushima K., Jones P. S., Wiseman P. J., Goodenough J. B. // *Mater. Res. Bull.* 1980. V. 15. N 6. P. 783–789.
- [58] Thackeray M. M., David W. I. F., Bruce P. G., Goodenough J. B. // *Mater. Res. Sci.* 1983. V. 18. P. 461–462.
- [59] Padhi A. K., Nanjundaswami K. S., Goodenough J. B. // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. P. 1188–1194.
- [60] Yoshino A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. Bd 51. S. 5798–5800.
- [61] Winter M., Besenhard J. O., Spahr M. E., Novak P. // *Adv. Mater.* 1998. V. 10. N 10. P. 725–763.
-