

УДК 541.136

ЛИТИРОВАННЫЕ ОКСИДЫ МАРГАНЦА КАК МАТЕРИАЛЫ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЕВОГО АККУМУЛЯТОРА

В.Д.Присяжный, А.А.Андрійко*, Н.А.Чмиленко**

Межведомственное отделение электрохимической энергетики, Киев, Украина

** Институт общей и неорганической химии НАН Украины, Киев*

*** Научно-инженерный центр Техноэлектрохим НАН Украины, Киев*

Поступила в редакцию 03.08.2000 г.

Получены новые фазы системы $\text{Li}_2\text{O-MnO}_2$, способные обратимо электрохимически внедрять литий при потенциале около 3 В и имеющие стабильную емкость на уровне 70-80 мА·ч/г. Низкая стоимость, простота изготовления и высокая циклируемость синтезированных оксидов делает их перспективным катодным материалом для литий-ионных аккумуляторов.

New phases in the $\text{Li}_2\text{O-MnO}_2$ system were obtained, capable of introducing lithium electrochemically at potentials about 3 V and reversibly. They possess a stable capacity on the level 70-80 mA-hour/g. Due to their low cost, simplicity of synthesis, and high cycling ability, the oxides synthesized show promise as a cathodic material for lithium-ionic batteries.

1. СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

1.1. Литий-ионные батареи

Проблема создания перезаряжаемых литиевых источников тока привлекает внимание исследователей уже около 30 лет, практически со времени освоения первичных электрохимических систем с литиевым анодом. На первом этапе этих исследований основное внимание уделялось разработке обратимых систем с анодом на основе металлического лития и катодом, не содержащим подвижных ионов лития в исходном состоянии. Решались, соответственно, две проблемы – обратимость анодной и катодной систем. Первая в конечном итоге была решена созданием анодных материалов на основе сплавов лития с алюминием, кремнием, оловом и некоторыми другими металлами. Что же касается второй, то были предложены несколько материалов, способных к обратимой электрохимической интеркаляции лития. Из них наиболее перспективными считались катоды на основе оксидов ванадия и слоистых сульфидов (титана, молибдена) [1, 2].

Следует отметить, что указанные аккумуляторные системы не получили широкого распространения главным образом из-за невысокой эффективности, сложности получения и плохой воспроизводимости характеристик катодных материалов. Кроме того, считается, что аккумуляторы с металлическим литием потенциально опасны для массового применения.

С начала 80-х годов начались исследования в русле совершенно иной концепции вторичных литиевых источников – литий-ионных [3, 4], получивших также название «кресло-качалка» (rocking chair battery). В отличие от систем предыдущего типа, эти

аккумуляторы отличаются повышенной безопасностью, поскольку собираются в разряженном состоянии и не содержат при этом металлического лития. Собственно источником лития является материал положительного электрода (катада) – соединение внедрения, интеркалат. Анодом является материал, также способный обратимо электрохимически внедрять литий-активные формы углерода. Соединяя эти два электрода в электрохимическую систему через электролит, проводящий по ионам лития, получаем возможность перегонять ионы лития из катада в анод (заряд) и обратно (разряд) [5].

Промышленный выпуск литий-ионных аккумуляторов был начат фирмой Sony в 1990 году. С тех пор это производство развивалось очень быстрыми темпами (рис.1). Несмотря на довольно высокую стоимость, литий-ионные аккумуляторы существенно потеснили традиционные батарейные системы на рынке вторичных химических источников тока (ХИТ).

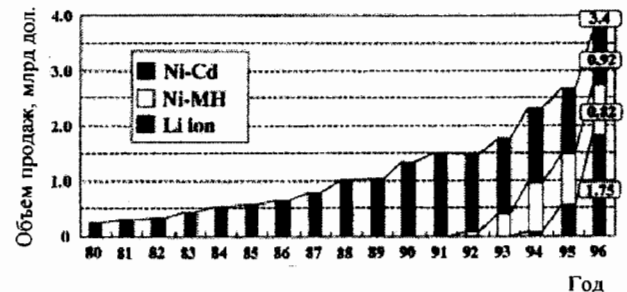
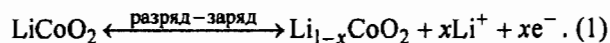


Рис.1. Изменения в структуре производства различных типов вторичных аккумуляторных батарей (по данным International Trade and Industry Statistics of MITI, 1997)

1.2. «Высоковольтные» катодные материалы

Коммерческий успех литий-ионных аккумуляторов стал возможным во многом благодаря откры-

тию в 1981 году обратимой электрохимической реакции интеркаляции лития в соединение LiCoO_2 со слоистой структурой [6]:



В этой реакции обратимость достигается при $0 < x < 0,5$, что дает теоретическую емкость материала $137 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ при потенциале около 4 В относительно Li .

Возможность практического применения LiCoO_2 в четырехвольтовых аккумуляторах была установлена в конце 80-х годов [7]; с тех пор этот оксид остается стандартным материалом практически для всех производимых литий-ионных батарей (см. рис.1).

Несмотря на очевидный коммерческий успех, оксид лития-кобальта имеет и явные недостатки. Главные из них, на которые чаще всего указывают в литературе, – достаточно высокая стоимость и токсичность. Кроме того, удельная емкость по сравнению с катодными материалами для первичных источников [1, 2] не столь уж высока.

В связи с этим ведутся постоянные поиски катодных материалов на замену LiCoO_2 , которые были бы лишены указанных недостатков. В качестве одного из первых претендентов рассматривался никелевый аналог LiNiO_2 [8], который имеет потенциально большую емкость и значительно дешевле, чем литий-кобальтовый оксид. Однако было показано, что при циклировании этот оксид довольно быстро теряет емкость из-за структурной перестройки [9]. По-видимому, может оказаться приемлемым смешанный оксид $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($0,1 < x < 0,3$) как компромиссный вариант [10] – он дает более высокую емкость и дешевле, чем конечный член ряда LiCoO_2 с примерно одинаковыми темпами потери емкости при циклировании [11].

Огромное число исследований за последнее десятилетие было посвящено другому сложному оксиду – LiMn_2O_4 со структурой шпинели. Этот оксид имеет несколько большую теоретическую удельную емкость ($148 \text{ А}\cdot\text{ч/г}$ при условии полного извлечения лития), однако довольно быстро теряет емкость при циклировании [12, 13]. Интенсивно изучалась возможность улучшения циклируемости литий-марганцевой шпинели путем замены части катионов марганца на другие металлы [14-16]. Таким образом удалось добиться стабилизации параметров циклирования, однако за счет снижения емкости до $110\text{-}115 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ [14].

1.3. Трехвольтовые катодные материалы

Общим свойством всех рассмотренных выше материалов есть высокие (выше 4 В относительно Li) рабочие напряжения. С одной стороны, это можно расценивать как положительный фактор, увеличивающий удельную энергию элемента. С другой сто-

роны, столь высокие окислительные потенциалы положительного электрода приводят к ряду технических проблем: повышенному саморазряду, коррозии корпуса. Главное же, что стандартные дешевые и хорошо отработанные электролиты для трехвольтовых систем на основе пропиленкарбоната и перхлората лития становятся непригодными – применяются растворы гексафторфосфата лития в специально подобранных смесях, включающих диметилкарбонат. Однако даже эти электролиты становятся нестабильными, если параметр x в уравнении (1) даже слегка превысит $0,5$ – следовательно, необходим тщательный контроль режима заряда. Поэтому наряду с отмеченными выше усилиями по улучшению «высоковольтных» материалов проводятся исследования по перезаряжаемым катодным материалам с рабочим напряжением 3 В . Дополнительным преимуществом таких систем является соответствие разработанным ранее стандартам на напряжения питания радиоэлектронных устройств (кратным, как известно, $1,5 \text{ В}$), что позволило бы легко заменить огромное количество применяемых сейчас цинк-марганцевых первичных элементов.

Разработка перезаряжаемых трехвольтовых материалов, которые могли бы служить также и источником лития для литий-ионных аккумуляторов, уже имеет свою историю.

По-видимому, первый достаточно эффективный материал был разработан исследователями из Sanyo Electric Company, Япония [17, 18]. Электроактивный оксид получали термообработкой смеси LiNO_3 или LiOH с $\gamma\text{-MnO}_2$ при $300\text{-}400^\circ\text{C}$ и отношении $\text{Li}:\text{Mn}$ около $3:7$. Этот материал получил название «композитный оксид марганца» (Composite Dimensional Manganese Oxide: CDMO), поскольку считалось, что он представляет собой композит, состоящий из доменов Li_2MnO_3 и $\gamma/\beta\text{-MnO}_2$. Позже эти представления подверглись сомнению. В работе [19] показано, что не Li_2MnO_3 (который электрохимически неактивен), а шпинельные структуры системы $\text{Li}_2\text{O}\cdot y\text{MnO}_2$ ($2,5 < y < 4$) оказывают стабилизирующее влияние и улучшают циклируемость материала. Необратимый процесс образования шпинели LiMn_2O_4 на поверхности зерен в процессе многократного циклирования недавно рассматривался как основная причина деградации емкости практических электродов [20]. Материал CDMO показал неплохую обратимую емкость (около $140 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ в интервале $2,2 - 3,5 \text{ В}$) и был использован фирмой Sanyo в коммерческих литиевых аккумуляторах [21]. Тем не менее этот материал нашел лишь ограниченное применение. Дело в том, что только очень небольшая часть имеющегося в нем лития способна обратимо интеркалироваться – указанная емкость соответствует случаю работы в паре с литиевым анодом (или со сплавом лития). Следовательно, CDMO непригоден для работы в литий-ионном аккумуляторе, поскольку

не может быть источником лития для работы в паре с угольным анодом.

С этой точки зрения значительное внимание привлекала шпинельная фаза с избыточным содержанием лития $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ [22,23]. Этот материал способен обратимо интеркалировать сверхстехиометрический литий ($0 < x < 1$) при потенциалах около 3 В, что дает очень большую теоретическую емкость (308 мА·ч/г) [24]. К сожалению, при циклировании этот оксид быстро деградирует, что связано с необратимой перестройкой структуры вследствие эффекта Яна-Теллера, которая происходит, если средняя степень окисления марганца становится меньше 3,5 [23, 25]. Эта же причина, по-видимому, обуславливает быструю потерю емкости при циклировании и другого многообещающего сложного оксида – орторомбического LiMnO_2 , который интенсивно изучается в настоящее время [26-28]. На первых циклах этот материал отдает обратимую емкость более 200 мА·ч/г; затем, как показали результаты рентгенофазового анализа, он превращается в шпинель $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, которая быстро теряет емкость на последующих циклах.

В настоящей работе сообщаются результаты исследований, касающихся синтеза и свойств оксидов системы Li-Mn-O, которые не относятся к рассмотренным выше структурам.

2. НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СИСТЕМЫ Li-Mn-O, СПОСОБНЫЕ К ОБРАТИМОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ЛИТИЯ

2.1. Синтез

Ранее авторами был разработан простой одностадийный метод синтеза шпинельной структуры $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) [29]. Суть этого синтеза иллюстрирует рис. 2.

Как известно, все фазы, имеющие искаженные структуры шпинели и, следовательно, потенциально способные к обратимой электрохимической интеркаляции лития, на плоскости составов системы Li-Mn-O находятся внутри треугольника $\lambda\text{-MnO}_2\text{-Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}\text{-Mn}_3\text{O}_4$ [30]. Стехиометрические шпинели $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1,33$) расположены на линии $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}\text{-Mn}_3\text{O}_4$. При электрохимическом циклировании составы смещаются вдоль линий, направленных в литиевый угол. Обратимая емкость определяется длиной отрезка этой линии, которая находится в пределах указанного треугольника. Она, как видно из рис. 2, наибольшая для составов $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-}\lambda\text{-MnO}_2$.

Задача синтеза состояла в получении литированных оксидов, принадлежащих к указанным составам, и заключалась прежде всего в выборе предшественника (оксида марганца) и литирующего агента. Использование в качестве предшественника стехиометрического MnO_2 (например, β - или γ -модификаций) вряд ли целесообразно, поскольку желательно, чтобы исходный оксид уже имел открытую структуру. С этой точки зрения интересным является нестехиометрический оксид MnO_{2-n} ($n = 0,2 \div 0,3$) с гауссманнитоподобной структурой, химический способ получения которого был разработан авторами ранее [31]. Что касается литирующего агента для этого предшественника, то желательно, чтобы он обладал окислительными свойствами. Данному требованию идеально удовлетворяет перманганат лития ($\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Изучение реакции между перманганатом лития и нестехиометрическим оксидом подтвердило правильность выбранной стратегии – в одну стадию были получены кубические соединения $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ [29]. Было также установлено, что в качестве промежуточного продукта образуются не описанные ранее соединения системы $\text{Li}_2\text{O-MnO}_2$.

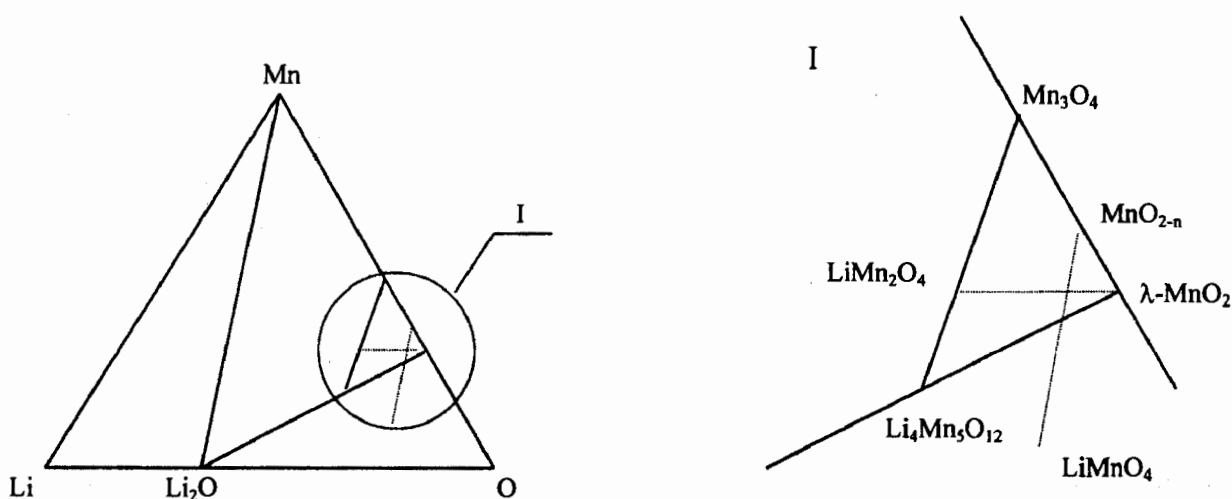


Рис.2. Треугольник составов фазовой диаграммы системы Li-Mn-O и его увеличенная часть (справа)

2.2. Структура и физико-химические свойства

Рентгенограммы исходного нестехиометрического оксида марганца и низкотемпературных продуктов его взаимодействия с перманганатом лития показаны на рис.3.

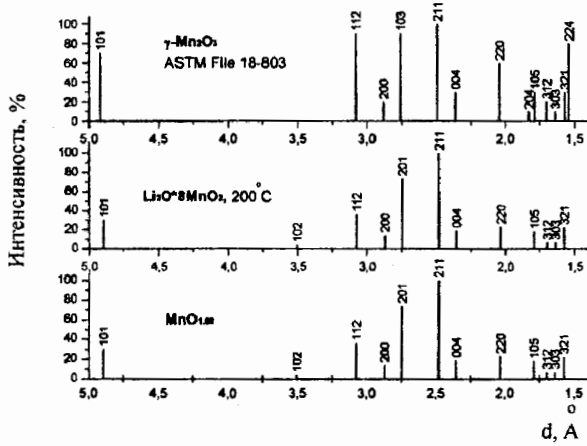


Рис.3. Рентгеновские дифрактограммы исходного нестехиометрического оксида марганца (предшественник) и литированного перманганатом при 200°C продукта. Верхняя дифрактограмма соответствует структуре $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, подобной гауссманниту Mn_3O_4

Установлено, что литирование перманганатом практически сохраняет исходную тетрагональную гауссманнитоподобную структуру типа $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ [32] с параметрами ячейки $a = 5,74 \pm 0,01 \text{ \AA}$ и $c = 9,44 \pm 0,03 \text{ \AA}$, которые практически не изменяются в широком интервале содержания лития ($0,05 < x < 0,75$ в Li_xMnO_y).

Более тщательный анализ рентгеновских данных, однако, показал, что при отношении $\text{Li}/\text{Mn} > 1/4$ начальный максимум имеет сложное строение (рис.4), указывающее на наличие примесей кубической шпинельной фазы $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$.

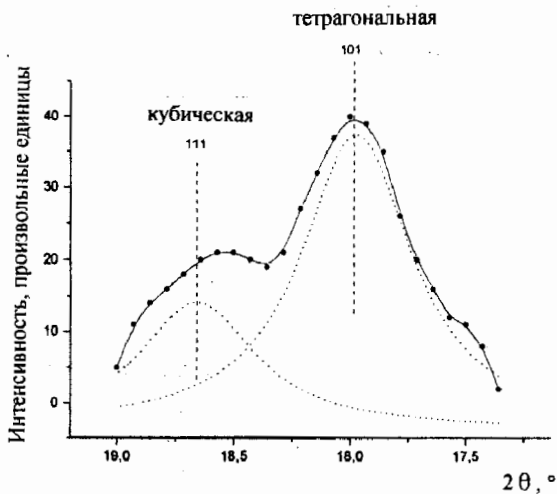
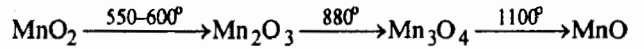


Рис.4. Структура начального дифракционного максимума низкотемпературного оксида (200°C) при атомном отношении $\text{Li}/\text{Mn} = 0,35$

Данные электронной микроскопии также указывают на наличие сингулярности: при соотношении $\text{Li}/\text{Mn} < 1/4$ кристаллы однородны, а при большем содержании лития наблюдаются образования другой формы.

Таким образом, путем взаимодействия перманганата лития с нестехиометрическим оксидом марганца можно получить однородную тетрагональную фазу системы $\text{Li}_2\text{O-MnO}_2$ с предельным составом $\text{Li}_2\text{O-8MnO}_2$ при температурах синтеза, не превышающих 300°C. При температурах около 330°C эта фаза необратимо превращается в шпинельную структуру с вакансиями по литию ($\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$). Методами дериватографии и рентгенофазового анализа была также установлена схема превращений этого оксида при дальнейшем нагревании. Около 400°C образуется стехиометрическая шпинель LiMn_2O_4 в смеси с почти аморфным MnO_2 . В дальнейшем шпинельная фаза остается без изменений, а оксид марганца претерпевает ряд обычных превращений:



2.3. Электрохимическая активность низкотемпературных фаз

Электрохимические свойства полученных соединений изучались в опытных элементах пуговичной конструкции (габариты 2325 и 2016) с литий-алюминиевым анодом и электролитом 1M LiClO_4 в пропиленкарбонате. Первые же опыты показали, что эти материалы циклируются при 3 В относительно лития. Примеры зарядно-разрядных кривых приведены на рис. 5.

Стационарное значение зарядно-разрядной емкости устанавливается не сразу, а на 3 – 4-м цикле, как показано на диаграмме (рис. 6). Сравнение емкости с количеством Li, введенного при синтезе, пока-

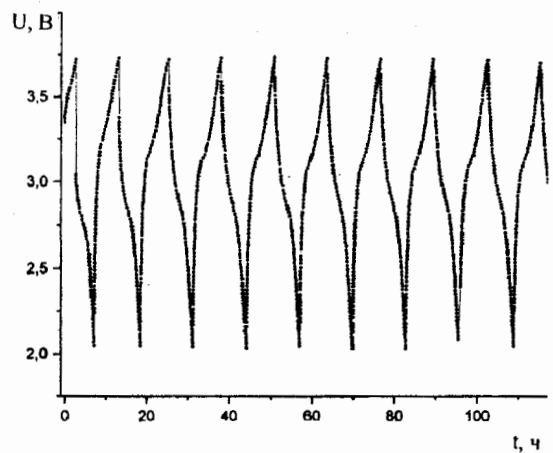


Рис.5. Зарядно-разрядные кривые пуговичного элемента (габариты 2325) с катодом $\text{Li}_2\text{O-8MnO}_2$ (масса 42,5 мг), температура синтеза 200°C

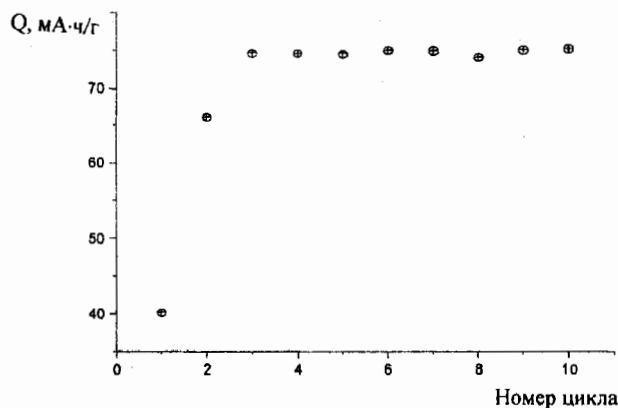
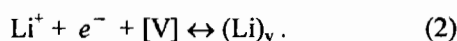


Рис.6. Зависимость отдаваемой емкости от номера зарядно-разрядного цикла

зывает, что активными являются практически только те места структуры, которые уже были заняты атомами Li в исходном синтезированном оксиде.

2.4. Эффективность и электрохимическая активность низкотемпературных фаз

Представляло интерес получить более точные данные о количестве активных мест в структуре оксида, а также о скорости их освобождения-заполнения при заряде-разряде. Эти показатели соответственно характеризуют максимально достижимую емкость и рабочие токи электрода. Для исследования данных вопросов разработана простая теоретическая модель электрохимического внедрения лития [33]. Такой процесс представляется как заполнение (разряд) или освобождение (заряд) вакансий, существующих в структуре материала:



Если электронная проводимость достаточно велика, а она обеспечивается матрицей из добавленного углеродного порошка, то процесс (2) протекает на внешней границе материала. Свободные вакансии диффундируют из объема при заряде и уходят в объем материала при разряде, а заполненные литием места – наоборот. Окончание процесса заряда наступит, когда концентрация $(\text{Li})_v$ на границе станет равной нулю, а окончание разряда – когда концентрация свободных вакансий на этой границе станет равной нулю.

Математическая задача, соответствующая изложенным представлениям, заключается в решении дифференциального уравнения 2-го закона Фика

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

с начальным условием

$$t = 0; C = C_0 \quad (4)$$

и граничными условиями, соответствующими гальваностатическому режиму:

$$D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{i}{F}, \quad (5)$$

$$D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=l} = 0. \quad (6)$$

Здесь D – коэффициент диффузии вакансий; C – концентрация вакансий; x – координата диффузии; i – плотность тока; F – постоянная Фарадея; l – толщина образца.

При больших токах, как и следовало ожидать, решение аналогично уравнению Санда для хронопотенциометрии:

$$Q = i \cdot \tau = \pi \cdot D \cdot F^2 \cdot C_0^2 / 4 \cdot i, \quad (7)$$

где Q – емкость при времени τ , соответствующем окончанию процесса заряда/разряда, когда $C|_{x=0} = 0$.

При малых токах зависимость емкости от плотности тока описывается уравнением

$$Q = Q_m - \frac{l^2}{3 \cdot D} i, \quad (8)$$

где $Q_m = l \cdot F \cdot C_0$ – максимальная емкость, которая определяется концентрацией активных мест в материале.

Зависимость емкости от плотности тока для одного из экспериментальных элементов показана на рис. 7.

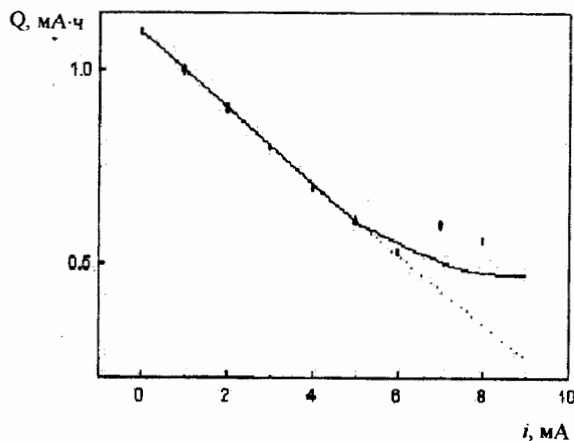


Рис.7. Экспериментальная зависимость обратимой емкости от величины рабочего тока

При обработке таких зависимостей получены данные по Q_m и коэффициент диффузии при различных содержаниях лития в синтезированных образцах. Эти данные представлены на рис.8. Число активных мест (емкость) проходит через максимум при Li/Mn = 1/4 и равно при этом составу 0,30-0,32 атома Li на 1 атом Mn, что соответствует максимальной емкости материала 90 – 100 мА·ч/г.

ВЫВОДЫ

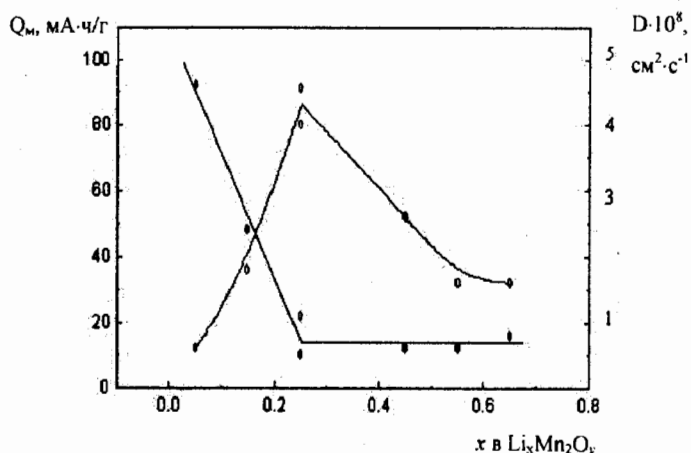


Рис. 8. Зависимость максимальной емкости и коэффициента диффузии лития ($D \cdot 10^8 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) от состава фазы

Начиная с состава $\text{Li/Mn} = 0,25$, коэффициент диффузии практически не изменяется и находится в пределах $(0,6 \div 0,8) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$. При меньшем содержании лития значения D существенно выше и увеличиваются с уменьшением содержания лития.

Измеренный таким образом коэффициент диффузии наряду с толщиной активного слоя вещества определяет допустимый режим заряда положительного электрода аккумулятора. Если задаться требуемой глубиной заряда η , которая определяется как доля максимально возможной емкости Q_m , то для времени заряда τ_3 можно получить следующую формулу:

$$\tau_3 = \frac{l^2}{3 \cdot D} \cdot \frac{\eta}{1 - \eta} \quad (9)$$

Вычислив время заряда и зная удельную емкость, можно легко определить ток заряда.

Расчет по формуле (9), например, для $l = 1 \text{ мм}$, $D = 1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ и $\eta = 0,8$, приводит к величине $\tau_3 = 370 \text{ ч}$, что, очевидно, лишено практического смысла. Если $l = 100 \text{ мкм}$, то при прочих одинаковых параметрах уже получается приемлемое время $\tau_3 = 3,7 \text{ ч}$. Приведенный пример показывает, что практические конструкции перезаряжаемых на большую глубину электродов могут быть только тонкопленочными. (Отметим, что этот вывод относится ко всем твердотельным перезаряжаемым электродам, а не только к рассматриваемому материалу.)

Задача о заряде электрода программируемым линейно изменяющимся током (что отражается в граничном условии (5)) недавно решена в [34]. Установлено, что применение режима заряда с линейно уменьшающимся током позволяет уменьшить время заряда как минимум в 3 раза при сохранении заданной глубины.

Путем взаимодействия нестехиометрического оксида марганца со структурой $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ с перманганатом лития получены новые фазы системы $\text{Li}_2\text{O-MnO}_2$, способные обратимо электрохимически внедрять литий при потенциалах около 3 В относительно литиевого электрода сравнения. Оксид с соотношением $\text{Li/Mn} = 1/4$ показал высокую циклируемость – на настоящий момент получено около 60 циклов при стабильной емкости 70-80 $\text{мА} \cdot \text{ч/г}$ (без признаков деградации) и среднем разрядном напряжении 2.8 В. Удельная энергия этого материала примерно вдвое меньше, чем у LiCoO_2 . Однако, учитывая значительно более низкую стоимость, простоту приготовления, можно сделать вывод о возможности практического применения полученных оксидов в электродах трехвольтовых литиевых аккумуляторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Batteries / Ed. D.Linden. N.-Y.: McGraw-Hill, 1995.
2. Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники тока. М.: Энергоатомиздат, 1992. 241 с.
3. Murphy D.W., Carides J.N. // J. Electrochem. Soc. 1979. V.26. P.324.
4. Lazzari M., Scrosati B. // J. Electrochem. Soc. 1980. V.127. P.773.
5. Sony's catalogue. Lithium ion rechargeable battery. ACG-4012-N-9707-P3-002. 1997.
6. Mizushima K., Jones P.C., Wiseman P.J., Goodenough J.B. // Solid State Ionics. 1981. V.3/4. P.171.
7. Plichta E., Salomon M., Slane S., Uchiyama M. // J. Power Sources. 1987. V.21. P.25.
8. Dahn J.R., von Sacken U., Jozhkov M.W., Al-Janaby H. // J. Electrochem. Soc. 1991. V.138. P.2007.
9. Yamada S., Fujitvara M., Kanda M. // J. Power Sources. 1995. V.54. P.209.
10. Delmas C., Saadoune I., Rougier A. // J. Power Sources. 1993. V.43-44. P.59.
11. Li W., Currie J.C. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144. P.2773.
12. Tarascon J.M. et al. // J. Electrochem. Soc. 1991. V.137. P.10.
13. Gummow R.J., de Kock A., Thackeray M.M. // Solid State Ionics. 1994. V.69.
14. Robertson D., Lu S.H., Howard F.W., Jr. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144. P.3505.
15. Guohua Li, Ikuta H., Uchida T., Wakihara M. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. P.178.
16. Arora P., Popov B.N., White R.E. // J. Electrochem. Soc. 1998. V.145. P.807.
17. Nohma T., Saito T., Furukawa N., Ikeda H. // J. Power Sources. 1989. V.26. P.389.
18. Nohma T., Yamamoto Y., Nakane I., Furukawa N. // J. Power Sources. 1992. V.39. P.51.
19. Thackeray M.M. et al. // J. Power Sources. 1993. V.43-44. P.289.
20. Levi E. Et al. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144. P.4133.
21. Sanyo's Lithium Rechargeable, Battery // JEC Battery Newsletter. 1989. N 3. P.15.
22. Thackeray M.M., David W.I.F., Bruce P.G., Goodenough J.B. // Mater. Res. Bull. 1983. V.18. P.461.

23. Tarascon J.M., Guyomard D. // J. Electrochem. Soc. 1991. V.138. P.2864.
24. Pistoia G., Wang G., Wang C. // Solid State Ionics. 1992. V.58. P.258.
25. Guyomard D., Tarascon J.M. // J. Electrochem. Soc. 1992. V.139. P.937.
26. Reimers J.N., Fuller E.W., Rossen E., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1993. V.140. P.3396.
27. Koetschau I. et al. // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. P.2906.
28. Crouguennec L., Deniard P., Brec R. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144. P.3323.
29. Andriiko A. u др. // Solid State Ionics. 1996. V.86-88. P.805.
30. Thackeray M.M. et al. // J. Electrochem. Soc. 1992. V.139. P.363.
31. Ныркова Л.И., Андрийко А.А., Кузьминский Е.В. // Укр. хим. журн. 1994. Т.60. С.540.
32. ASTM File 18-803.
33. Andriiko A.A., Rudenok P.V., Nyrkova L.I. // J. Power Sources. 1998. V.72/2. P.146.
34. Chung S.K., Andriiko A.A., Mon'ko A.P., Lee S.H. // J. Power Sources. 1999. V.79/2. P.205.