

На правах рукописи

НИЧВОЛОДИН Алексей Геннадиевич

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТОДНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ХРОМА (VI)  
ДЛЯ ЛИТИЕВОГО АККУМУЛЯТОРА**

Специальность 02.00.05 – Электрохимия

**А в т о р е ф е р а т**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**



Саратов 2005

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет».

Научный руководитель - доктор химических наук, профессор  
Ольшанская Любовь Николаевна

Официальные оппоненты - доктор химических наук, профессор  
Серянов Юрий Владимирович

- доктор технических наук, профессор  
Сербиновский Михаил Юрьевич

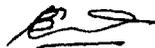
Ведущая организация - ОАО «Литий-элемент» (г. Саратов)

Защита состоится « 23 » декабря 2005 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 212.242.09 при ГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет» по адресу: 410054, Саратов, ул. Политехническая, 77.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ГОУ ВПО Саратовский государственный технический университет».

Автореферат разослан « 23 » ноября 2005 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



В.В. Ефанова

2006-4

2254692

3

28382

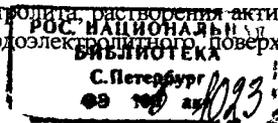
## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Развитие современной техники немислимо без развития высокоэнергоемких источников тока, главное место среди которых занимают литиевые и литий-ионные аккумуляторы (ЛА, ЛИА), являющиеся в настоящее время одними из самых приоритетных автономных источников электрической энергии. За последнее десятилетие такие аккумуляторы вышли на уровень широкомасштабного промышленного выпуска, и основная задача теперь сводится к их совершенствованию. В них используются аноды из углеродных материалов или сплавов лития и высокопотенциальные катоды, в основном из оксидов и литированных оксидов переходных металлов (марганец, кобальт, никель, титан и ванадий). Однако следует отметить, что одной из основных проблем в создании положительных электродов на основе литированных оксидных соединений кобальта, никеля и марганца, имеющих наиболее высокие характеристики, является отсутствие достаточно надежных, доступных и дешевых технологий получения материалов, обладающих способностью обратимо интеркалировать ионы лития. Кроме того, например, использование  $\text{LiCoO}_2$ , который почти на порядок дороже других катодов, значительно удорожает стоимость ЛА, а синтез  $\text{LiNiO}_2$  или шпинелей  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  достаточно сложен и отличается высокой энергоемкостью.

Хорошим кандидатом на роль активного катодного материала ЛА являются модифицированные оксиды хрома и соединения внедрения оксида хрома (VI) в графит –  $\text{C}_8\text{CrO}_3$ .  $\text{C}_8\text{CrO}_3$  сравнительно недорогое соединение, обладающее достаточно высокой интеркаляционной емкостью при внедрении лития. Степень интеркаляции "x" в соединении  $\text{Li}_x\text{C}_8\text{CrO}_3$  может достигать 3...4. Теоретическая удельная емкость  $\text{C}_8\text{CrO}_3$  по литию, отвечающая образованию стехиометрических соединений  $\text{Li}_3\text{...C}_8\text{CrO}_3$ , составляет соответственно ~ 406...541 мА ч/г или ~ 975...1300 мА ч/см<sup>3</sup>. Теоретическая энергия может достигать 1500...2000 Вт ч/кг. Эти величины значительно выше соответствующих параметров многих обратимых катодных материалов, широко используемых в литиевых аккумуляторах.

Усовершенствование существующих и создание новых катодных материалов с высокой эффективностью циклирования является актуальной проблемой и в настоящее время. Перспективным направлением является модифицирование (активация) электродов химических источников тока (ХИТ) с целью повышения электрохимических и разрядных характеристик ЛА. Широким фронтом ведутся работы по активации электродов ЛА механическими, физико-химическими и электрохимическими способами. Методы активации чаще всего заложены в процессы изготовления катодных или анодных материалов, и большинство опубликованных статей касаются в основном технологических вопросов, а не вопросов исследования кинетики и механизма процессов, протекающих на таких электродах. Технология получения литированных оксидов основана на разнообразных высокотемпературных (спекание) и низкотемпературных (осаждение из растворов, ионный обмен, золь-гель и др.) процессах. Описано большое количество вариантов синтеза оксидов и литированных оксидов, различающихся стехиометрией:  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_3\text{O}_8$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{14}$ ,  $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ ;  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_8$ ;  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  и т.п.

Основное преимущество литированных оксидных соединений – высокий потенциал при интеркаляции лития является одновременно и большим недостатком, предопределяющим процессы: разложения электролита, растворения активных материалов, сопровождающихся образованием твердого электролитного поверхностного пас-



сивного слоя (при разряде ЛА); повышения давления внутри источника тока и расхода активных веществ (при заряде); саморазряда положительного электрода (при хранении). Образование ионопроводящего пассивного слоя при разложении компонентов электролита является одним из значимых факторов, определяющих свойства катодных материалов литиевых систем. Окислительная активность оксидов зависит от их природы, структуры, наличия примесных соединений, добавок. Многие исследователи считают, что характеристики смешанных оксидов могут быть лучше в сравнении с индивидуальными материалами. При этом исходят из предположения, что в смешанных соединениях недостатки одних компонентов могут быть нивелированы достоинствами других. Установлено, что коррозия шпинелей  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  снижается при их допировании кобальтом, никелем и другими металлами. В ряде работ предложены технологии синтеза допированных оксидов ( $\text{Mn}_{2,15}\text{Co}_{0,37}\text{O}_4$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Ti}_{x/2}\text{Mg}_{x/2}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_8(\text{Ni}_5\text{Co}_2\text{Mn})\text{O}_{16}$ ,  $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  и др.).

В связи с изложенным следует отметить, что в последнее время именно модифицированные катодные материалы на основе оксидов металлов являются предметом пристального внимания исследователей, работающих в области создания высокоэнергоемких перезаряжаемых литиевых аккумуляторов.

**Целью данной диссертационной работы** является разработка технологии изготовления и модифицирования катодных интеркалируемых материалов (КИМ) на основе оксида хрома (VI), выяснение основных закономерностей процессов интеркаляции-деинтеркаляции в них лития из неводных органических растворов электролита.

В связи с этим были поставлены следующие **задачи**:

- определение влияния природы и концентрации модифицирующих добавок в составе активной массы КИМ на основе оксида хрома (VI) на удельные разрядные характеристики и эффективность циклирования;

- исследование влияния физико-химических и электрохимических способов модифицирования (введение добавок в состав активной массы (АМ), обработка компонентов АМ ультразвуком, в магнитном поле, выбор величины потенциала, тока) на интеркаляцию-деинтеркаляцию лития в исследуемые электроды;

- установление термодинамических, кинетических закономерностей и механизма электрохимических процессов, протекающих на модифицированных электродах в процессах внедрения (экстракции) в электрод лития;

- исследование циклируемости модифицированных  $\text{C}_8\text{CrO}_3$ -электродов в макетах источников тока системы  $\text{LiAl/C}_8\text{CrO}_3$  с биполярными электродами.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР СГТУ по основному научному направлению "Разработка теории и методов электрохимического синтеза новых композиционных материалов различного назначения"(№ государственной регистрации 01.09.0001649), "Создание научных основ перспективных технологий и новых химических материалов в промышленности"(№ государственной регистрации 01.20.00002999).

**Научная новизна** диссертационной работы подтверждается следующими положениями, выносимыми на защиту:

1. Разработаны и апробированы методики модифицирования и синтеза композитных катодных интеркалируемых материалов (КИМ) на основе оксида хрома (VI).

2. Получены новые экспериментальные данные по влиянию природы и концентрации модифицирующих добавок ( $MnO_2$ ,  $(CF_{0.5})_n$  и графитированной сажи) в составе электрода на удельные разрядные характеристики и циклируемость электродов.

3. Изучено влияние физико-химических и электрохимических способов воздействия (ультразвук, магнитное поле, температура, величина потенциала, тока) на удельные зарядно-разрядные характеристики КИМ.

4. Установлен характер изменения термодинамических параметров, скорости массопереноса и коэффициента диффузии лития ( $D_L$ ) в структуре КИМ в широком интервале температур, составов электрода, при физико-химических и электрохимических способах активации. Показано, что  $D_L$  имеет экстремальную зависимость при изменении состава электрода, длительности и силы воздействия ультразвука и магнитного поля.

5. Впервые исследованы кинетика и механизм поведения ионов лития на межфазной границе модифицированного  $C_8CrO_3/LiClO_4$  в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (ПК+ДМЭ) методом измерения импеданса электрода. Определена электрическая эквивалентная схема, моделирующая переменноточковое поведение интеркаляционного электрода с учетом вклада поверхностного пассивирующего слоя (ППС); предложена физическая интерпретация элементов эквивалентной схемы и установлена их связь с основными транспортными характеристиками электродной матрицы и ППС.

6. Проведены макетные испытания источников тока системы  $LiAl/C_8CrO_3 (MnO_2)$  с биполярными электродами.

**Практическая значимость работы.** Разработаны технологии и определены оптимальные составы модифицированных электродных материалов, обеспечивающие удовлетворительные электрохимические и удельные характеристики и высокую скорость массопереноса лития в процессах интеркаляции-деинтеркаляции. Определены оптимальные параметры физико-химической и электрохимической активации КИМ на основе оксида хрома (VI). Разработаны и апробированы высокоэнергоемкие модельные электроды биполярной конструкции, показавшие механическую, электрохимическую стабильность характеристик и удовлетворительную работу в качестве обратимых катодных материалов со стабильной обратимой емкостью при циклировании.

**Публикации и апробация работы.** По теме диссертационной работы опубликовано 10 печатных работ, включая 3 статьи в центральной печати и 7 статей в реферируемых сборниках. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на международных, российских и региональных научных симпозиумах, конференциях и совещаниях. Основные публикации приведены в конце автореферата.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, включая литературный обзор, выводов, списка использованной литературы и приложений. Работа изложена на 197 страницах, содержит 79 рисунков, 16 таблиц, список использованной литературы состоит из 249 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение.** Во введении обосновывается актуальность исследования, сформулированы цель и задачи работы, отражены научная новизна и практическая значимость, апробация работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

## 1. Литературный обзор

Представлены литературные данные по технологии изготовления материалов положительных электродов для литиевых и литий-ионных аккумуляторов с апротонными органическими электролитами. Рассмотрена взаимосвязь технологии и механизма процесса с кинетическими закономерностями интеркаляции лития в твердые катодные материалы на основе оксидов металлов и слоистых соединений графита; проанализированы способы модифицирования; физико-химической и электрохимической активации катодных материалов; проведен анализ современных методов исследования структуры и состава катодных интеркалируемых материалов, которые применяются для изучения процессов массопереноса в интеркаляционных системах. Показано, что процесс интеркаляции-деинтеркаляции ионов лития сопровождается изменением термодинамических, электрических, структурных, химических и электрохимических характеристик катодных материалов. Рассмотрены основные модели процессов, протекающих на положительных электродах литиевого аккумулятора.

## 2. Методика эксперимента

Посвящена описанию объектов и методов исследования. Представлена методика синтеза активных масс  $C_8CrO_3$  и композитов  $CrO_3 \cdot MnO_2$  и  $CrO_3 \cdot (CF_0.5)_n \cdot C$ , описаны способы химического и физического модифицирования  $C_8CrO_3$  и изготовления  $C_8CrO_3$  электродов биполярной конструкции; методики подготовки неводного хлорсеребряного электрода сравнения; подготовки электродов, электролита и ячейки к эксперименту. Дано описание использованных в работе электрохимических (гальваностатический, потенциостатический, потенциодинамический, метод переменного тока, бестоковая потенциометрия, метод измерения равновесного потенциала) и физико-химических (рентгенофазовый, термогравиметрический) методов исследования. Представлены основные уравнения и методики для расчета величин: коэффициента диффузии, начальной концентрации литиевых дефектов, тока обмена, сопротивления переноса заряда, емкости двойного слоя, удельной емкости энергии, мощности и других характеристик.

## 3. Физико-химические способы активации $C_8CrO_3$ – электрода

Приведены экспериментальные данные по исследованию влияния модифицирующей добавки диоксида  $MnO_2$  в составе активной массы (АМ)  $C_8CrO_3(MnO_2)$  катода, а также воздействия ультразвука и предварительной обработки АМ в магнитном поле на изменение термодинамических, электрохимических, кинетических характеристик и механизм процесса интеркаляции-деинтеркаляции лития.

### 3.1. Модифицирование $C_8CrO_3$ электрода диоксидом марганца и комплексное исследование процессов внедрения (экстракции) лития

Комплексное исследование процессов интеркаляции-деинтеркаляции лития в модифицированный добавками диоксида марганца  $C_8CrO_3$ -электрод позволило установить активирующее действие добавок на работоспособность катода, определить оптимальную концентрацию  $MnO_2$  в составе АМ.

Методами бестоковой хронопотенциометрии (рис.1), гальваностатического разряда (рис.2), снятия циклических хронопотенциограмм (табл. 1) и вольтамперограмм (рис.3) показано, что допирование активной массы  $C_8CrO_3$  диоксидом марганца способствует улучшению его электрохимических и разрядных характеристик. Активирующее влияние  $MnO_2$  обусловлено несколькими факторами. Во-первых, реализуется работа смешанного электрода, в котором недостатки одного компонента нивелируются достоинствами другого. На первой стадии происходит разряд  $C_8CrO_3$ , сопровождающийся внедрением катионов лития и образованием непрерывного ряда соединений переменного состава  $Li_xC_8CrO_3$ :

$$xLi + xe + C_8CrO_3 \leftrightarrow Li_xC_8CrO_3 \quad (1)$$

а затем при достижении потенциала разряда  $MnO_2$  по реакции (2) протекает параллельный процесс:

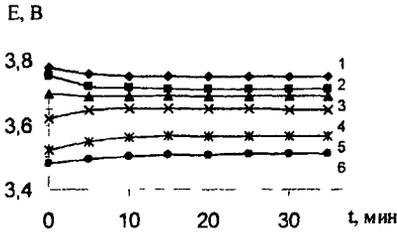
$$xLi + xe + MnO_2 \leftrightarrow Li_xMnO_2 \quad (2)$$


Рис 1. Бестоковые хронопотенциограммы  $C_8CrO_3$  электродов в  $1M LiClO_4$  в ПК+ДМЭ (1.1) без и с добавками диоксида  $MnO_2$ , мас % 1-0 (б/д), 2-10, 3-20, 4-30, 5-40, 6 -  $MnO_2$  электрод,  $T=298 K$

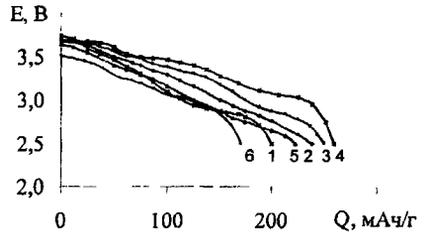


Рис 2. Влияние добавки  $MnO_2$  в составе  $C_8CrO_3$  электрода на величину стационарного (Ест) потенциала (а) и ход разрядных  $E, Q$ -кривых на 2 цикла (б) в  $1M LiClO_4$  в ПК+ДМЭ (1.1), мас. %: 1-0 (б/д); 2-10, 3-20, 4-30; 5-40; 6 -  $MnO_2$ ;  $j_p=0,5 A/cm^2$ ,  $T=298 K$

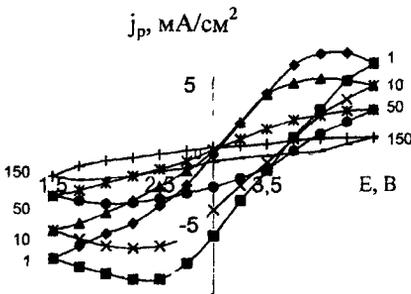


Рис 3. Циклические потенциодинамические кривые (1-150 цикл)  $C_8CrO_3$  (30 %  $MnO_2$ ) электродов в  $1M LiClO_4$  в ПК+ДМЭ (1.1),  $V_p=0,02 B/c$ ,  $T=298 K$

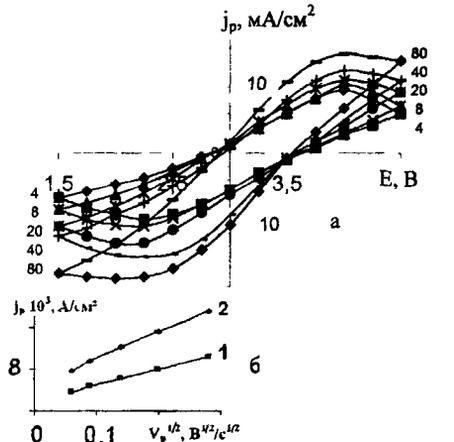


Рис 4. Циклические потенциодинамические кривые (3 цикл)  $C_8CrO_3$  (30 %  $MnO_2$ ) электрода в  $1M LiClO_4$  в ПК+ДМЭ (1:1) при различных  $V_p$ , мВ/с - (а); (б) - зависимость  $j_p - \sqrt{V_p}$  для катодной (1) и анодной (2) областей

При этом разрядные реакции протекают более плавно, напряжение процесса стабилизируется, увеличивается коэффициент использования активного вещества, повышается отдаваемая электродами емкость. Во-вторых, нельзя исключать возможность взаимодействия компонентов смешанного электрода, изменения их первичной структуры, физико-химических свойств. В-третьих, весьма вероятным является и то, что активирующие добавки, внедряясь в межслоевое пространство графита, образуют с  $\text{CrO}_3$  в структуре слоистого соединения окислительно-восстановительную пару  $\text{Mn(IV)/Cr(VI)}$ . При этом обеспечивается переток электронов к  $\text{Cr(VI)}$  и, таким образом, достигается ускорение протекания катодной реакции образования  $\text{Li}_x\text{C}_8\text{CrO}_3$  при более низких поляризациях и в течение более длительного времени. Хронопотенциограммы электрохимического восстановления  $\text{C}_8\text{CrO}_3$ , допированного диоксидом марганца (рис.2, кр.2-5) имеют по две площадки, которые лежат при более высоких напряжениях разряда, чем  $\text{C}_8\text{CrO}_3$ . Это свидетельствует об участии катионов марганца в общем процессе литизации катода. Кроме того, их присутствие в составе АМ способствует выравниванию разрядных потенциалов на каждой стадии электрохимической реакции. Наблюдаемый эффект может быть обусловлен уменьшением поляризационных характеристик смешанных катодов. Это, в свою очередь, связано с тем, что внедрение лития в структуру  $\text{MnO}_2$  сопровождается повышением электронной проводимости последнего на 2-3 порядка (Кошель Н.Д. // Электрохимия. 2004). Это возможно вследствие разрушения кристаллической решетки диоксида марганца (эффект Яна-Теллера), увеличения дефектности ее структуры и, что более важно, появлением микродефектов, на которых коэффициент поверхностной диффузии (по границам кристаллов) на несколько порядков больше, чем объемный, то есть при добавлении  $\text{MnO}_2$  в состав активной массы электрода значительно возрастают транспортные процессы, а именно увеличивается скорость диффузии катионов лития в электроде при разряде.

Таблица 1

Изменение с циклированием удельных характеристик исходного и модифицированного диоксидом марганца  $\text{C}_8\text{CrO}_3$ -электродов

Электрод	№ цикла	Q, мА·ч/г	$\alpha$	$U_{\text{ср}}^p$ , В	W, Вт·ч/кг	N, Вт/кг
$\text{C}_8\text{CrO}_3$	1	216	1,6	3,4	723,6	83,8
	2	190	1,4	3,3	634,6	83,6
	10	156	1,1	3,3	508,6	81,7
	20	125	1,0	3,2	403,8	80,5
	30	115	0,9	3,2	370,3	80,0
$\text{C}_8\text{CrO}_3$ + 30 мас. % $\text{MnO}_2$	1	274	1,7	3,4	928,9	85,6
	2	242	1,5	3,4	818,0	84,8
	10	190	1,2	3,3	627,0	82,8
	20	180	1,1	3,3	594,0	82,0
	30	160	0,9	3,3	528,8	81,3

Исследование циклируемости в гальваностатическом режиме показало (табл.1), что для всех электродов значительное снижение емкости происходит на первых 3-5 циклах. Для модифицированных  $\text{C}_8\text{CrO}_3$  катодов необратимая емкость первого цикла и падение разрядной емкости на ~5-10 % меньше, чем для электродов без добавки  $\text{MnO}_2$ . Наиболее высокие разрядные характеристики реализованы для электрода состава  $\text{C}_8\text{CrO}_3$

(30 %  $MnO_2$ ). Для них удельная емкость и энергия с циклированием изменяются более плавно, а их величины оказались на 15...30 % выше, чем исходного  $C_8CrO_3$  электрода.

Циклирование электродов в потенциодинамическом режиме (рис. 3, 4) показало их достаточно высокую кулоновскую обратимость. Скорости процессов на  $C_8CrO_3$  модифицированном диоксидом  $MnO_2$  значительно выше и менее деградируют при циклировании. Все ПДК сходятся в одной точке при  $E \approx 3,75$  В при небольшом смещении потенциала от стационарного значения, что может свидетельствовать об одинаковой природе процесса, протекающего на исследуемых электродах. Этим потенциалопределяющим процессом является интеркаляция ионов лития в  $C_8CrO_3$  (1).

Кинетика диффузии лития в структуре  $C_8CrO_3$  и  $C_8CrO_3 (MnO_2)$  была проанализирована автором с использованием модели гальваностатического разряда в тонком слое электрода (Тысячный В.П. // Электрохимия. 1976), а также на основе уравнений Санда и Рэндлса-Шевчика. Определенные величины начальной концентрации литиевых дефектов и коэффициентов диффузии лития в структуре  $C_8CrO_3$  электродов с различной концентрацией допанта  $MnO_2$  представлены в табл. 2.

Таблица 2  
Величины  $c_L^0$ , и  $D_L$  в структуре  $C_8CrO_3$  и  $C_8CrO_3 (MnO_2)$  в  $1M LiClO_4$  в ПК+ДМЭ (1:1),  $T=298$  К

Параметры	$C_8CrO_3+MnO_2$				
	0 (б/д)	10 %	20 %	30 %	40 %
$c_L^0 \cdot 10^3$ , моль/см <sup>3</sup>	4,2	4,4	5,2	5,2	4,9
$D_L$ , 10 <sup>8</sup> , см <sup>2</sup> /с	4,2	5,8	5,5	7,9	5,3

Сопоставление величин  $c_L^0$ , и  $D_L$  указывает на их рост в ряду катодов: 0 (б/д) < 10 < 20 < 40 < 30. Наиболее высокие характеристики имеют электроды состава  $C_8CrO_3$  (30 %  $MnO_2$ ). Полученные результаты подтверждаются и при анализе электрохимических характеристик электродов методом циклической вольтамперометрии (ЦВАМ) (рис. 3, 4). Рассматривая эволюцию вольтамперограмм от цикла к циклу, можно определить степень структурной разупорядоченности исследуемых материалов. Тот факт, что появляющиеся в процессе первичного литирования пики в катодной и анодной областях в дальнейшем становятся гораздо менее выраженными, является свидетельством аморфной разупорядоченной структуры материала. Существование пиков связано с образованием фаз внедрения. Получив линейную зависимость плотности тока в пике от корня квадратного из скорости развертки потенциала (рис. 5), мы рассчитали значения произведения  $c_L^0 \cdot \sqrt{D_L}$  по уравнению Рэндлса-Шевчика. Эта величина составила в катодном и анодном процессах, соответственно, для  $C_8CrO_3$  –  $1,9 \cdot 10^{-8}$  и  $2,1 \cdot 10^{-8}$  моль/см<sup>2</sup>·с<sup>1/2</sup>, а для  $C_8CrO_3$  (30 %  $MnO_2$ ) –  $3,4 \cdot 10^{-8}$  и  $7,2 \cdot 10^{-8}$  моль/см<sup>2</sup>·с<sup>1/2</sup>.

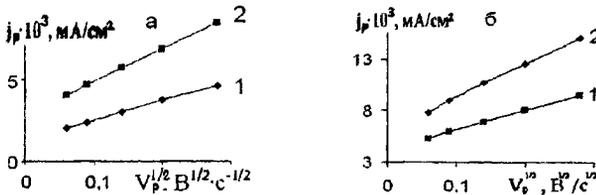


Рис 5 Зависимость  $j_p \cdot \sqrt{v_p}$  для  $C_8CrO_3$  (б/д)-электрода (а) и  $C_8CrO_3$  (30 %  $MnO_2$ )-электрода (б) для катодной (1) и анодной (2) областей (на 3 цикле) в  $1M LiClO_4$  в ПК+ДМЭ (1:1),  $T=298$  К

### 3.2. Влияние ультразвуковой обработки активной массы $C_8CrO_3$ на электрохимические и удельные характеристики электрода

Процессы диспергирования широко используются в технологии изготовления различных материалов, в том числе электродов ХИТ для увеличения поверхности контакта и активности взаимодействующих фаз, способствуя резкому ускорению процессов, протекающих в системах. Кроме того, при малых размерах зерен активного вещества электрода их расширение и сжатие в процессе циклирования происходит равномерно от поверхности к центральной части, растрескивание электрода при этом предотвращается и достигается высокая степень эффективности при циклировании.

Проведенные исследования позволили выбрать оптимальные условия диспергирования и гомогенизирования активной массы (АМ)  $C_8CrO_3$  с помощью ультразвуковой обработки. Проведенные комплексные исследования микроструктуры компонентов АМ до и после их обработки ультразвуком и электрохимические измерения (табл. 3) показали зависимость удельных и разрядных характеристик электродов от размера частиц активного вещества. Наиболее высокие параметры были получены после ультразвукового диспергирования АМ  $C_8CrO_3$  в течение 30 минут ( $r_{частиц} = 10 \dots 15$  мкм). Высокие удельные и энергетические характеристики и более высокий коэффициент использования твердых катодов МА с тонкодисперсными компонентами активного материала обусловлены тем, что уменьшение размера пористых частиц при сохранении полной массы активного компонента катода способствует увеличению не только полной наружной поверхности частиц, но и площади поперечных сечений открытых пор при одновременном уменьшении их глубины. Это приводит к уменьшению необходимой плотности диффузионных потоков катионов лития в порах для обеспечения требуемой величины тока при заданном напряжении; более полному использованию поверхности и объема пор; облегчению процессов массопереноса в них и росту коэффициента использования катода. Установленный факт может быть обусловлен также и тем, что при ультразвуковой обработке в течение 30 мин достигается и более высокая степень гомогенизирования компонентов АМ; формируется оптимальная структура и возникает наиболее прочная связь между частицами АМ ( $C_8CrO_3$  и сажи). При этом улучшаются условия для прохождения электрического тока и подвода (отвода) катионов  $Li^+$  и электронов в зону реакции, что, в свою очередь, способствует облегчению и ускорению процессов интеркаляции-деинтеркаляции лития в структуре катодного материала. Более высокая степень дисперсности ( $< 10$  мкм) частиц приводит, по всей видимости, к росту контактного сопротивления между компонентами АМ, что снижает электрические характеристики электродов (табл. 3).

$C_8CrO_3$  катоды после ультразвуковой обработки в течение 30 мин имели лучшую воспроизводимость от цикла к циклу (рис.6), наиболее низкую необратимую емкость первого цикла, а также наиболее низкие величины потерь емкости с циклированием. Среднее значение потери удельной емкости за цикл для  $C_8CrO_3$  электродов растет в ряду:

	без УЗ >	10 мин >	20 мин >	40 мин >	30 мин	составляя:
в мА ч/г	1,92	1,73	1,51	1,21	0,81	
в %	0,91	0,85	0,77	0,58	0,37	

Рассчитанные в работе величины  $s_{L}^{\alpha}$  и  $\sqrt{D_L}$  в соответствии с теорией вышеописанных методов (табл. 4) показали удовлетворительную сходимость между собой и с данными для модифицированного диоксидом марганца катодным материалом (см. табл. 2).

Таким образом, среднее значение потери емкости за цикл для  $C_8CrO_3$  (30 мин УЗ) оказалось лучшим, и оно значительно ниже (в  $\sim 2,5$  раза) по сравнению с исходным  $C_8CrO_3$  (без УЗ обработки).

Все электроды показали удовлетворительную обратимость при циклировании в потенциодинамическом режиме. За 150 циклов скорость процесса как в катодном, так и в анодном полупериодах уменьшилась не более чем в 2,5...3 раза (от  $\sim 5$  до 2  $mA/cm^2$  – в катодном и от  $\sim 6$  до 2  $mA/cm^2$  – в анодном направлении).

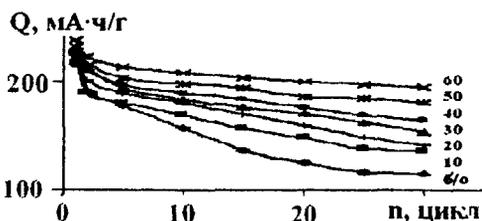


Рис. 6 Влияние времени обработки УЗ на изменение емкости  $C_8CrO_3$  электродов с циклированием (t, мин)

Таблица 3

Дисперсность компонентов активной массы после УЗ обработки в течение различного времени и изменение удельных характеристик  $C_8CrO_3$  электродов при циклировании (1-30 цикл)

Время диспергирования, t, мин	Циклы	0	10	20	30	40	50	60
		40-150	30-90	30-50	10-15	10-15	10-15	<10
Удельная разрядная емкость, Q, А·ч/кг	1	216	226	221	237	232	224	226
	2	190	196	213	224	219	212	201
	10	158	170	184	204	192	184	181
	20	125	149	172	190	187	177	160
	30	115	136	154	185	181	165	141
Среднее напряжение разряда, $U_{ср}$ , А·ч/кг	1	3,40	3,23	3,34	3,44	3,36	3,28	3,31
	2	3,33	3,20	3,30	3,43	3,32	3,23	3,30
	10	3,30	3,00	3,22	3,36	3,20	3,10	3,06
	20	3,24	2,92	3,11	3,31	3,11	3,00	2,94
	30	3,20	2,90	3,04	3,25	3,06	2,93	2,90
Удельная энергия, W, Вт·ч/кг	1	724	730	738	815	780	735	748
	2	638	608	703	768	727	684	663
	10	522	510	593	719	614	589	554
	20	405	435	535	629	581	570	470
	30	368	394	468	601	554	483	409
Удельная мощность, N Вт/кг	1	85,0	81,0	83,5	86,2	83,4	82,4	82,8
	2	84,6	80,2	82,5	85,8	83,2	80,8	82,5
	10	83,3	75,4	80,5	84,0	80,5	77,6	76,5
	20	80,2	73,0	77,8	82,5	77,1	75,0	73,7
	30	80	72,2	76,0	80,8	76,6	73,4	72,4
Кoeffициент использования активного вещества, %	10	83	87	86	91	88	90	90
	20	66	76	81	85	85	86	79
	30	61	69	72	83	82	83	70

Диффузионно-кинетические параметры для  $C_8CrO_3$ -электродов,  
подвергнутых ультразвуковой обработке

Параметр	Время обработки УЗ, мин					
	0	10	20	30	40	60
	по методу тонкослойной хронопотенциометрии					
$c_{Li}^0 \cdot 10^3$ , моль/см <sup>3</sup>	4,2	3,7	3,8	3,9	4,0	3,6
$D_L \cdot 10^8$ , см <sup>2</sup> /с	4,2	3,8	4,9	7,7	6,1	2,8
по уравнению Санда						
$c_{Li}^0 \sqrt{D_L} \cdot 10^7$ , моль/см <sup>2</sup> · с <sup>1/2</sup>	6,7	7,5	8,1	9,6	8,0	6,6
$D_L \cdot 10^8$ , см <sup>2</sup> /с	2,7	4,1	4,4	6,1	4,2	3,4
* - $D_L$ определяли при подстановке $c_{Li}^0$ *						

### 3.3. Влияние магнитной обработки активной массы $C_8CrO_3$ на процессы литизации электрода

Изучение взаимосвязи магнитных свойств с химическим строением и реакционной способностью материалов входит в сферу прогрессивно развивающейся науки – магнитохимии. Механизм влияния магнитного поля на состояние веществ до конца не выяснен. Вместе с тем имеются многочисленные доказательства изменения свойств электропроводящих систем в результате магнитной обработки. Развитие проблемы, пережив период отрицания и огульной критики, по мнению ученых (д.т.н. С.А. Кошкарлов), находится в настоящее время в фазе накопления результатов фундаментальных и прикладных исследований, которые в свое время смогут обеспечить прорыв в понимании этого явления. Но уже сейчас можно с уверенностью говорить о положительном эффекте воздействия постоянно действующего магнитного поля или остаточном благоприятном воздействии предварительной обработки материалов в магнитном поле на их свойства.

Активация  $C_8CrO_3$  электрода способом магнитной обработки позволила установить влияние величины напряженности и времени воздействия постоянного магнитного поля (ПМП) на кинетику и механизм процессов интеркаляции-деинтеркаляции лития. Это влияние подтверждено комплексом проведенных исследований: анализом ЦПДК, импульсных поляризационных гальваностатических катодно-анодных кривых, потенциостатических кривых, годографов импеданса. Наиболее высокие разрядные характеристики – низкую поляризацию в начальный момент, высокий потенциал разряда, наибольшую отдаваемую емкость – имели электроды, активная масса (АМ) которых была обработана в ПМП с напряженностью  $H=1,5$  кА/м в течение 5 минут. Полученные данные представлены в табл. 5. Уменьшение или увеличение напряженности ПМП приводило к ухудшению удельных разрядных и кинетических характеристик катодов. Анализ зависимости величины разрядной емкости от напряженности магнитного поля позволил установить скачкообразный характер  $Q_n$ -кривой с фиксированным максимумом при  $H=1,5$  кА/м (рис. 7). Полученные эффекты обусловлены, вероятнее всего, увеличением удельной электропроводности АМ вследствие роста подвижности зарядоносителей. Кроме того, в магнитообработанной (МО) АМ возможно повышение скорости переноса внедряющихся катионов лития в глубь электрода. Наблюдаемый эффект может быть обусловлен также структурными и адгезионными изменениями, изменением дипольного момента, магнитных свойств, произошедшими в АМ  $C_8CrO_3$  в результате воздействия внешнего ПМП.

Влияние величины напряженности (Н) ПМП на параметры внедрения ионов лития в  $C_8CrO_3$  из  $1M LiClO_4$  в ПК+ДМЭ (1:1),  $T=298 K$ ,  $\tau_{MO}=5$  мин

Параметры		Напряженность ПМП Н, кА/м					
		0 (б/о)	0,5	1,0	1,5	1,8	2,6
ГДК	$c_L^0 \sqrt{D_L} \cdot 10^7$ , моль $cm^{-2} \cdot c^{-1/2}$ (катодный процесс)	1,9	2,9	3,5	5,0	3,6	3,0
	$c_L^0 \sqrt{D_L} \cdot 10^7$ , моль $cm^{-2} \cdot c^{-1/2}$ (анодный процесс)	2,1	3,3	3,9	5,4	4,1	3,6
Импульсные ГСК	$j_0 \cdot 10^3$ , А $cm^{-2}$	2,9	2,7	2,8	3,6	2,6	2,4
	$E_p$ , В	3,67	3,77	3,79	3,91	3,69	3,81
ПСК ( $E_{ст}=2,8$ В)	$c_L^0 \sqrt{D_L} \cdot 10^7$ , моль $cm^{-2} \cdot c^{-1/2}$ (ПС)	—	—	—	1,3	—	—
	$c_L^0 \sqrt{D_L} \cdot 10^7$ , моль $cm^{-2} \cdot c^{-1/2}$ ( $Li_xC_8CrO_3$ )	—	—	—	5,8	—	—
ГСК (3 цикл)	$c_L^0 \cdot 10^3$ , моль $cm^{-3}$	—	—	—	5,3	—	—
	$D_L \cdot 10^8$ , $cm^2 \cdot c^{-1}$	—	—	—	6,7	—	—

В соответствии с современными воззрениями метод электродного импеданса (импедансная спектроскопия) позволяет с высокой степенью надежности и достоверности описать процессы, происходящие в системах, близких к равновесным. Одним из важных факторов, определяющих электрохимическое поведение литий-аккумулирующих электродов, является наличие на поверхности электродов пассивного слоя (ПС), обладающего значительным сопротивлением электрическому току. Образование ПС для катодных материалов происходит по сходному механизму с образованием ПС на литии и литий-углеродных материалах через разложение компонентов электролита. Кроме того, большая часть КИМ отличается низкой проводимостью, и в состав их активной массы вводят электропроводные добавки сажи и графита, которые также способствуют формированию ПС на электроде. Наблюдающиеся две полукруглости на годографах импеданса  $C_8CrO_3$  электрода (рис.8) соответствуют процессам, протекающим в ПС – полукруглости в области высоких частот (I), и в собственно интеркаляте  $Li_xC_8CrO_3$  – полукруглости в области низких частот (II). Исследования методом переменного тока проводили в диапазоне частот от 200 до 20 Гц. Анализ полученных годографов импеданса  $C_8CrO_3$  электродов позволил определить параметры эквивалентной схемы (табл.б) и установить влияние силы ПМП и времени его воздействия ( $\tau_{MO}$ ) на изменение свойств исследуемого  $C_8CrO_3$  электрода. Было показано, что для АМ, обработанной в ПМП при  $H=1,5$  кА/м в течение 5 мин, наблюдается самое низкое сопротивление раствора электролита  $R_{ра}$  как для ПС ( $\sim 7,4$  Ом  $cm^2$ ), так и для интеркалята  $Li_xC_8CrO_3$  ( $\sim 13,2$  Ом  $cm^2$ ).

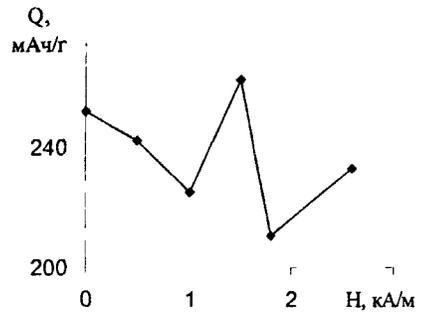


Рис. 7 Зависимость разрядной емкости (3 цикл)  $C_8CrO_3$ -электрода от величины напряженности ПМП ( $\tau_{MO}=5$  мин)

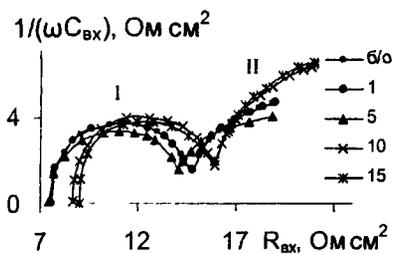


Рис 8 Влияние времени выдержки  $t_{\text{мин}}$   $\text{C}_8\text{CrO}_3$  электродов, АМ которых обработана в ПМП при  $H=1,5$  кА/м, на ход годографов импеданса, электролит 1М  $\text{LiClO}_4$  в ПК+ДМЭ (1:1),  $T=298$  К

в ПМП с напряженностью  $H=1,5$  кА/м. При этом электроды отличаются высокими диффузионно-кинетическими параметрами, высокой кулоновской обратимостью и эффективностью при циклировании (табл. 6). Эффект обработки АМ в магнитном поле обусловлен, вероятнее всего, изменением физико-химических параметров активных веществ, о чем указывалось выше. Кроме того, в обработанной в магнитном поле АМ возможно повышение скорости переноса внедряющихся катионов лития в глубинные слои электрода из-за снижения количества стопоров (электронных «ловушек»).

Таблица 6

Влияние времени обработки АМ  $\text{C}_8\text{CrO}_3$  электродов в ПМП при  $H=1,5$  кА/м на параметры эквивалентной схемы в 1М  $\text{LiClO}_4$  в ПК+ДМЭ (1:1) при 298 К

Параметры	Время обработки в магнитном поле, мин									
	0 (б/о)		1		5		10		15	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
$R_{\text{г-р}}, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	7,7	14,2	7,5	14,5	7,4	13,2	8,7	15,7	9,0	15,6
$C_{\text{од}} \cdot 10^6, \text{ Ф/см}^2$	3,12	6,6	3,1	6,9	3,7	12,2	4,7	7,2	9,0	7,2
$\theta, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	16,4	20,2	16,0	19,1	13,3	16,0	16,4	21,7	17,9	22,1
$W, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1/2}$	1457	379	1478	380	346	27	2901	514	2883	510
$c_{\text{L}}^0 \sqrt{D_{\text{L}}} \cdot 10^{10}, \text{ моль}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1/2}$	1,3	—	1,4	—	5,5	—	0,7	—	0,6	—
$c_{\text{L}}^0 \sqrt{D_{\text{L}}} \cdot 10^{10}, \text{ моль}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1/2}$	—	5,0	—	4,9	—	6,9	—	3,7	—	3,8
$j_0 \cdot 10^3, \text{ А/см}^2$	1,6	1,3	1,6	1,4	1,9	1,6	1,6	1,2	1,6	1,2
I – пассивный поверхностный слой										
II – интеркалят $\text{Li}_x\text{C}_8\text{CrO}_3$										

### 3.4. Термодинамика процесса интеркаляции лития в модифицированный $\text{C}_8\text{CrO}_3$ электрод

#### 3.4.1 Термодинамические характеристики интеркалятов лития в $\text{C}_8\text{CrO}_3$ , модифицированном добавками графитированной сажи

Информацию о процессах, протекающих на  $\text{C}_8\text{CrO}_3$  электроде, модифицированном добавками сажи в количестве 40 мас. %, можно получить изучением изменения термодинамических характеристик (ТДХ) в системе при протекании реакции (1). Со-

став образующихся фаз можно установить путем измерения равновесных потенциалов ( $E_p$ ) системы  $Li_xC_8CrO_3$  (твердая фаза) /  $Li^+$  (раствор) при различных температурах (рис. 9). По величинам  $E_p$  при различных температурах 283...333 К (шаг 5 К) определяли ТДХ соединений внедрения, оценивали их состав, структуру и свойства:

$$\Delta G(x, T)_p = -E_p F; \quad \Delta S(x, T) = F \left( \frac{dE}{dT} \right)_p; \quad \Delta H = \Delta G + T \Delta S, \quad (3)$$

где  $\Delta G$  – термодинамический потенциал системы (свободная энергия Гиббса),  $\Delta S$  – энтропия,  $\Delta H$  – энтальпия,  $F = 96485$  Кл/моль – число Фарадея.

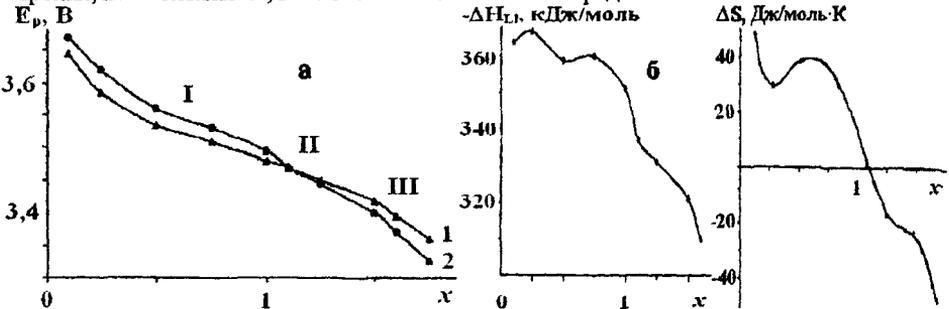


Рис. 9 Зависимость равновесного потенциала (а), энтальпии (б) и энтропии (в) для  $Li_xC_8CrO_3$  электрода от степени интеркаляции  $x$  лития в  $1M LiClO_4$  в ПК+ДМЭ (1.1) при  $T, K$  1 – 283, 2 – 333

Анализ полученных данных показал, что в области  $0 < x < 1,0$  температурный коэффициент имеет положительное значение, при  $x \approx 1,1 - \left( \frac{dE}{dT} \right)_p \approx 0$ , а при  $x > 1,1 - \left( \frac{dE}{dT} \right)_p < 0$ .

Знак температурного коэффициента определяет соотношение между  $\Delta G$  и  $\Delta H$ , что позволяет оценить тепловой эффект и характер реакции, протекающей в системе. В соответствии с уравнениями (3) были рассчитаны изменения энтропии и энтальпии и построены зависимости  $\Delta H-x$  и  $\Delta S-x$  (рис. 9 б, в). Полученные результаты можно трактовать следующим образом. При отрицательном температурном коэффициенте  $T \Delta S < 0$  работа электрического тока меньше теплового эффекта процесса, протекающего в системе (реакция экзотермическая). В этом случае процесс внедрения лития не сопровождается дополнительными энергетическими затратами и протекает без затруднений и структурных изменений активного вещества электрода. На начальном этапе внедрения лития на зависимости  $\Delta H - x$  в области  $0 \leq x \leq 0,8$  появляются минимум при  $x \approx 0,25$  и плато при  $0,5 \leq x \leq 0,8$  (рис. 9 б, в), которым на кривых зависимости  $\Delta S - x$  (рис. 9 в) также соответствуют минимум и плато. Это позволяет предположить, что в данном интервале значений  $x$  происходит упорядочение структуры соединений  $Li_xC_8CrO_3$ . Дальнейшее внедрение лития ( $x > 0,8$ ) приводит к резкому росту величины  $\Delta H$  и снижению  $\Delta S$ , что может быть связано с явлением изменения структуры соединения при  $x \approx 1$  (искажение Яна-Теллера). При  $x \approx 1,1$  термодинамический коэффициент  $\left( \frac{dE}{dT} \right)_p \approx 0$  и  $E_p$  не зависят от температуры. Работа происходит за счёт убыли энтальпии, без теплообмена, а процесс внедрения катионов лития испытывает затруднения. При более высоком значении  $x > 1,1$  за счёт внедрения ионов лития и электронов по реакции (1) происходит значительное изменение параметров структуры формирующихся соединений. В этом случае дальнейшее внедрение ионов лития приводит к заселению ими вакансий, сосед-

них с занятыми и, вследствие этого, к появлению в системе ближнего порядка, что должно привести к усилению деформационных взаимодействий между внедряющимися частицами  $Li^+$  и изменению структуры решётки  $C_8CrO_3$  (например, к расширению между слоями графита). Это незамедлительно сказывается на изменении ТДХ системы:  $\Delta H$  резко возрастает при увеличении  $x$ . Такое поведение характерно для процессов упорядочения ионов лития на двух типах междоузлий (вакантных мест), различающихся энергией (Гаврилюк В.И., Плахотник В.Н. // ЖФХ. 1994). Усиление зависимости  $\Delta H$  от  $x$  объясняется переходом при увеличении  $x$  от преимущественного заполнения ионами лития вакантных мест с меньшей энергией к преимущественному заполнению вакансий с большей энергией. При  $1,1 < x \leq 1,5$  происходит некоторая стабилизация термодинамических параметров при внедрении лития, что можно объяснить незначительной деформацией решетки соединения  $C_8CrO_3$  вследствие уменьшения свободной энергии системы при размещении ионов  $Li^+$  на вакансионных местах с более высокими энергетическими уровнями. Тенденция к появлению максимума на  $\Delta H - x$  и минимума на  $\Delta S - x$  зависимостях (рис. 9 б, в) в области  $x > 1,5$  может быть связана с некоторым разупорядочением структуры соединения при более глубокой степени интеркаляции лития, а также с заполнением ионами лития всех вакантных мест в структуре исследуемого соединения.

### 3.4.2 Исследование влияния магнитной обработки активной массы $C_8CrO_3$ на термодинамические характеристики процесса интеркаляции лития

При исследовании влияния предварительной обработки активной массы  $C_8CrO_3$  в постоянном магнитном поле было установлено, что температурный коэффициент ЭДС  $\left(\frac{\Delta E_p}{\Delta T}\right)_p$  системы  $Li | 1 M LiClO_4$  в ПК+ДМЭ (1:1) |  $C_8CrO_3$  (40 % С) и  $C_8CrO_3$ , пропорциональный энтропии реакции  $-\Delta S = F \left(\frac{\Delta E_p}{\Delta T}\right)_p$ , демонстрирует отсутствие интервалов

независимости энтропии от степени интеркаляции  $x$  (рис. 10) и подтверждает образование фаз переменного состава  $Li_xC_8CrO_3$  при внедрении лития в структуру  $C_8CrO_3$  катода, обработанного в ПМП. Зависимость энтропии от  $x$  проходит через минимум при  $x \approx 0,2 \dots 0,15$ , после чего наблюдается рост  $\Delta S$  с ростом  $x$ , и достигается максимум при  $x \approx 0,5$ . В области минимума энтропии внедрение ионов лития, сопровождается упорядочением структуры. Полученные автором данные (рис. 9, 10) свидетельствуют о том, что состав электрода (введение модифицирующей добавки и предварительная обработка компонентов АМ в магнитном поле) оказывают влияние на изменение термодинамических характеристик в процессе интеркаляции лития. Наблюдается рост энтропийного фактора, отвечающего за процессы упорядочения в системе и связанного с совокупностью всех взаимодействий между ее частицами и со строением вещества. Введение в АМ  $C_8CrO_3$  частиц графитированной сажи и магнитная обра-

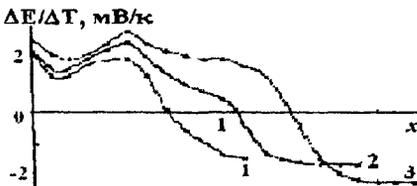


Рис. 10 Зависимость  $\frac{\Delta E}{\Delta T}$  -  $x$  для: 1 -  $C_8CrO_3$  (без магнитной обработки), 2 -  $C_8CrO_3$  и 3 -  $C_8CrO_3$  (40% С) после магнитной обработки при  $H = 1,5$  кА/м

ботка компонентов АМ в магнитном поле) оказывают влияние на изменение термодинамических характеристик в процессе интеркаляции лития. Наблюдается рост энтропийного фактора, отвечающего за процессы упорядочения в системе и связанного с совокупностью всех взаимодействий между ее частицами и со строением вещества. Введение в АМ  $C_8CrO_3$  частиц графитированной сажи и магнитная обра-

ботка компонентов АМ электрода, вероятнее всего, вызывают изменения в первоначальной структуре соединения. При этом увеличение количества внедренных частиц  $\text{Li}^+$  приводит к изменению энтропии, зависимой от  $x$  (Равдель Б.А., Тихонов К И // Электрохимия. 1987, 1993) Одновременно это означает упорядочение системы, что отражается на величине измеренного температурного коэффициента  $(\Delta E/\Delta T)_p$ , имеющего отрицательное значение. Это отрицательное значение достигается для  $\text{C}_8\text{CrO}_3$  (исх.) при  $x \approx 0,70$ , для обработанного при ПМП с  $H=1,5$  кА/м при  $x \approx 1,10$ , а для магнитообработанного и модифицированного сажей при  $x \approx 1,35$  (рис. 10).

#### 4. Синтез композитных электродов на основе оксида хрома (VI) и изучение кинетики и механизма интеркалирования лития

##### 4.1. Изготовление и анализ $\text{CrO}_3 \cdot \text{MnO}_2$ электродов на основе оксидной системы $\text{CrO}_3 \cdot \text{MnO}_2$

Применение смешанных (композитных) электродов, в которых недостатки одного компонента нивелируются достоинствами другого, по мнению многих исследователей, позволяет реализовать более высокие электрохимические и удельные характеристики в сравнении с индивидуальными катодными материалами. Учитывая полученные положительные результаты по модифицированию  $\text{C}_8\text{CrO}_3$ -электрода диоксидом марганца (раздел 3.1), проведен синтез композитного катодного материала на основе  $\text{CrO}_3$  и  $\text{MnO}_2$ . Электрод готовили путем механического смешения взятых в стехиометрическом соотношении компонентов и последующего спекания гомогенной массы при температуре, близкой к температуре разложения  $\text{CrO}_3$  ( $198 \pm 1$  °С) в течение 48 ч. Затем полученную массу охлаждали, перетирали в течение 2 ч до однородного состава и подвергали вторичному спеканию при  $198 \pm 1$  °С в течение 48 ч. Данные дериватографического анализа свидетельствуют о получении нового соединения  $\text{CrO}_3 \cdot \text{MnO}_2$ , отличающегося от исходных  $\text{CrO}_3$  и  $\text{MnO}_2$  собственными эндо- и экзотермическими пиками (рис. 11).

Синтезированный электрод показал более высокое по сравнению с исследованными материалами (см.рис.1) значение бестокового потенциала порядка  $+0,8$  В, который был стабилен во времени. Для этого электрода были получены наиболее высокие разрядные характеристики: на втором цикле емкость при разряде составляла  $\sim 290$  мА·ч/г и оказалась на  $\sim 15$  % выше ёмкости  $\text{C}_8\text{CrO}_3$  (30%  $\text{MnO}_2$ ) и на  $\sim 35$  % выше ёмкости  $\text{C}_8\text{CrO}_3$  электрода.  $\text{CrO}_3 \cdot \text{MnO}_2$  электрод показал сравнимые с ранее исследованными катодами электрохимические диффузионно-кинетические параметры:  $c_i^0 \approx 6,3 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup>,  $D_L = 3,4 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с. Однако в процессе циклирования уже на 10 цикле электрод терял  $\sim 50$  % от начальной емкости, а к 20 циклу – более 65 %. Кривые разряда приобретали падающий характер, площадь среднего раз-

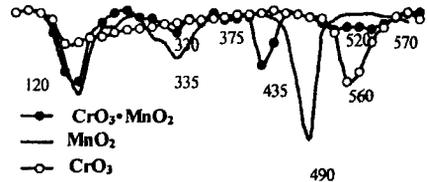


Рис 11 Сравнительные дериватографические термогравиметрические кривые (ДТГ) для  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CrO}_3 \cdot \text{MnO}_2$  при скорости нагрева  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$

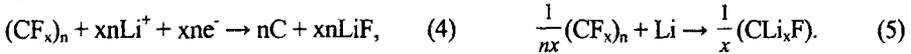
рядного напряжения смещалась в область менее положительных потенциалов ( $\sim 2,9$ – $2,7$  В). Разрядные кривые, напротив, имели тенденцию к резкому росту среднего зарядного напряжения, вплоть до достижения напряжения разложения электролита ( $\sim 4,3$  В и более) на пятом и последующих циклах.

Таким образом, полученные автором данные по исследованию ресурса работы композитного электрода не дали ожидаемых высоких результатов, хотя начальная разрядная ёмкость электродов была достаточно высока. Наблюдаемый эффект обусловлен, по всей видимости, деградацией компонентов композитного электрода, не способных к образованию устойчивых интеркаляционных фаз с внедряющимися катионами лития (Н.Д. Кошель). Вероятнее всего, это обусловлено особенностями строения структуры  $\text{CrO}_3 \cdot \text{MnO}_2$ , в котором, в отличие от слоистого соединения  $\text{C}_8\text{CrO}_3$ , нет условий для внедрения катионов лития. Тем не менее, учитывая высокие начальные характеристики композитного материала, можно рекомендовать его к использованию в качестве катода первичных ЛИТ.

#### 4.2. Композитный катод на основе оксида хрома (VI) и полифторуглерода

Учитывая высокие разрядные характеристики полифторуглерода ( $\text{CF}_x$ )<sub>n</sub> и слоистую, не полностью заполненную атомами фтора структуру  $(\text{CF}_{0,5})_n$ , а также для увеличения электрохимических характеристик оксида хрома (VI) –  $\text{CrO}_3$  как катодного материала литиевых аккумуляторов и предотвращения процесса его растворения в неводных электролитах, в работе предложена технология синтеза композитных материалов (КМ) на основе полифторуглерода  $(\text{CF}_{0,5})_n$ ,  $\text{CrO}_3$  и аккумуляторного графита ГАК-1(С). При этом в процессе синтеза  $\text{CrO}_3$  распределяется в межплоскостных слоях  $(\text{CF}_{0,5})_n$  и графита, образуя новые, сложные по составу соединения:  $\text{CrO}_3 \cdot (\text{CF}_{0,5})_n$  и  $\text{CrO}_3 \cdot (\text{CF}_{0,5})_n \cdot \text{C}$ . Все компоненты, входящие в состав КМ, имеют слоистую структуру и при разряде способны интеркалировать литий. Активное вещество для электродов готовили по следующей схеме: брали исходные компоненты в соотношениях  $\text{CrO}_3 : (\text{CF}_{0,5})_n = 1:1$  (I);  $\text{CrO}_3 : (\text{CF}_{0,5})_n : \text{C} = 1:0,75:0,25$  (II);  $\text{CrO}_3 : (\text{CF}_{0,5})_n : \text{C} = 1:0,5:0,5$  (III);  $\text{CrO}_3 : (\text{CF}_{0,5})_n : \text{C} = 1:0,25:0,75$  (IV). Смесь тщательно перемешивали и для ускорения процесса внедрения оксида  $\text{CrO}_3$  в слоистые структуры полифторуглерода и графита подвергали непрерывной термообработке при  $198 \pm 1^\circ\text{C}$  в течение 48 часов при нормальном давлении в воздушной атмосфере, аналогично получению соединения  $\text{C}_8\text{CrO}_3$  (М.В. Алтман), который хорошо зарекомендовал себя в качестве КИМ. Величины стационарных потенциалов электродов составляли  $3,68 \pm 0,05$  В и были близки к потенциалу  $\text{C}_8\text{CrO}_3$  (3,74 В). Проведенные испытания в гальваностатическом и потенциодинамическом режимах показали, что электроды I–III имеют более высокие разрядные и электрохимические характеристики в сравнении с  $\text{C}_8\text{CrO}_3$ . Лучшие параметры показал электрод состава (I) (рис. 12). При этом наиболее существенным преимуществом  $\text{CrO}_3 \cdot (\text{CF}_{0,5})_n$  катода перед  $\text{C}_8\text{CrO}_3$  является более полное использование АМ при высоких токах разряда. Отдаваемая электродами ёмкость при увеличении тока разряда до  $1,5$  мА/см<sup>2</sup> оставалась выше на  $\sim 25$  %, а коэффициент использования активного вещества – на  $6 \dots 8$  %. Необходимо отметить, что для всех катодов разрядные кривые имеют ступенчатую форму. Для катода (I) с большим содержанием полифторуглерода в составе катодной массы разрядная ёмкость достигает  $\sim 300$  мА·ч/г и закономерно снижается с ростом содержания сажи в составе АМ до  $160$  мА·ч/г (катод (IV), то есть снижение содержания полифторуглерода в составе активного вещества катода приводит к уменьшению ёмкости, отдаваемой при разряде.

Если для  $C_8CrO_3$ -электрода процесс литизации можно описать с помощью уравнения (1), то в случае синтезированных композитных электродов процесс более сложен, так как электрохимически активны и хром, и фторсодержащие компоненты, находящиеся в составе смешанного катода. Для  $(CF_x)_n$  процесс внедрения ионов  $Li^+$  осуществляется в соответствии с уравнениями:



Тогда для исследуемого электрода можно предположить следующий механизм процесса, сопровождающий интеркалирование ионов лития. Кроме стадий (1), (4), (5) весьма вероятным является образование более сложного соединения по уравнению

$$CF_x \cdot CrO_3 + xnLi^+ + xne^- \rightarrow Li_m CF_x \cdot CrO_3, \quad (6)$$

Рассчитанные диффузионно-кинетические параметры процесса интеркаляции катионов лития в композитные электроды представлены в табл. 7.

Таблица 7

Диффузионно-кинетические характеристики внедрения  $Li^+$  в композитные электроды из  $1M LiClO_4$  в ПК+ДМЭ (1:1) при  $T=298 K$

Параметры	Катод				
	I	II	III	IV	$C_8CrO_3$
$c_L^0, 10^3, \text{моль/см}^3$	5,8	5,1	4,4	4,8	4,2
$D_L, 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	3,4	4,0	5,1	5,0	4,2

Полученные результаты позволяют рекомендовать технологию синтеза новых композитных электродов (I–III) на основе оксида хрома (VI), полифторуглерода  $(CF_{0,5})_n$  и графита. Установлено, что при содержании  $(CF_{0,5})_n$  в составе АМ в количествах более 25 мас. % разрядные характеристики электродов улучшаются, растет начальная концентрация литиевых дефектов, но при этом наблюдается снижение коэффициента диффузии  $D_L$  в структуре активной массы (I). Последний факт может быть обусловлен мешающим влиянием (взаимным отталкиванием) большего количества (по величинам  $c_L^0$  в  $\sim 1,1 \dots 1,4$  раза, чем для других катодов (см. табл. 7)) внедряющихся катионов лития. Композитные электроды показали более высокие электрохимические характеристики, чем  $C_8CrO_3$  электрод, особенно при высоких токах разряда. В связи с этим они могут оказаться весьма перспективными катодными материалами для использования в литиевых и литий-ионных аккумуляторах.

### 5. Технологические рекомендации по изготовлению и испытанию модифицированных $C_8CrO_3$ электродов биполярной конструкции в макетах литиевого аккумулятора

Для достижения значительной экономии массы и объема аккумулятора и увеличения удельных электрических характеристик в технологии изготовления химических источников тока широко применяются биполярные электроды различной

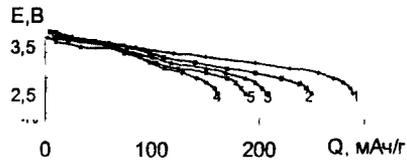


Рис 12 E, Q-кривые разряда (2 цикл) исследуемых катодов при  $j_p=0,5 \text{ мА/см}^2$  в  $1M LiClO_4$  в ПК+ДМЭ (1:1) при  $T=298 K$  1–1, 2–II, 3–III; 4–IV, 5– $C_8CrO_3$

конструкции. Одна из сторон работает как положительный электрод, а другая – как отрицательный. Если используются твердые реагенты, то они наносятся на тонкую сплошную металлическую пластину: восстановитель с одной стороны, окислитель с другой. Биполярные электроды чередуются с электролитом. По контуру биполярные электроды и электролитные камеры тщательно герметизируются, чтобы не было токов утечки, вытекания электролита, и чтобы каждая электродная пластина надежно разделяла электролит в двух соседних электролитных камерах.

Предложены технологические рекомендации по изготовлению биполярного  $\text{C8CrO3}$  электрода, модифицированного диоксидом марганца. Испытания макетов ЛА  $\text{LiAl/C8CrO3}$  (без и при модифицировании электрода), проведенные в области температур 0-50 °С (табл. 8), показали их высокие электрохимические и удельные характеристики. Зависимости напряжения разряда от времени при различных токах были использованы для феноменологического моделирования разрядного процесса и анализа связи емкости аккумулятора с величиной разрядного тока с использованием уравнения Пейкертта  $\ln t = K$ . Было установлено, что емкость (Q) аккумулятора зависит от конструктивных особенностей, состава АМ, тока разряда и температуры (табл. 8).

Таблица 8

Разрядные характеристики и величины констант «п» и «К» аккумуляторов типоразмера R316 при токах разряда 1 и 10 мА (данные 5-го цикла)

Температура, °С	Время разряда, ч		«К» мА·ч	«п»	Емкость разряда, мА·ч	
	$\tau_1$	$\tau_{10}$			$Q_1$	$Q_{10}$
<b>LiAl/C<sub>8</sub>CrO<sub>3</sub> рулонная конструкция</b>						
0	370	28	370	1,12	370	280
5	410	33	410	1,09	410	330
10	486	37	486	1,12	486	370
15	554	48	554	1,07	554	480
20	603	57	603	1,02	603	570
25	641	59	641	1,04	641	590
30	692	63	692	1,04	692	630
35	728	66	728	1,04	728	660
40	773	72	773	1,03	773	720
45	872	81	872	1,03	872	810
50	885	75	885	1,07	885	750
<b>LiAl/C<sub>8</sub>CrO<sub>3</sub> прессованная конструкция</b>						
20	496	41	496	1,13	496	410
<b>LiAl/C<sub>8</sub>CrO<sub>3</sub> (MnO<sub>2</sub> 30 мас.%) прессованная конструкция</b>						
20	492	46	492	1,05	492	460
<b>LiAl/C<sub>8</sub>CrO<sub>3</sub> (MnO<sub>2</sub> 30 мас %) биполярная конструкция (ЛА призматического типа)</b>						
10	569	53	569	1,04	569	530
20	643	61	693	1,03	693	610

Показана возможность применимости уравнения Пейкертта. Определены константы «п» и «К», установлено, что величина «п» колеблется в пределах 1,02, 1,12 и практически не зависит от внешних и внутренних факторов при работе источников тока. Постоянная «К» является линейной функцией температуры (растет с ростом температуры), зависит от состава активной массы электродов и конструкции источников тока.

## ВЫВОДЫ

1. Проведено комплексное исследование электрохимических и кинетических параметров модифицированного диоксидом марганца  $C_8CrO_3$  электрода. При оптимальной концентрации  $MnO_2$  30 мас. % достигается снижение необратимой емкости первого цикла и падение разрядной емкости на 8...15 %.  $C_8CrO_3$  (30 мас. %  $MnO_2$ ) электроды менее деградируют при циклировании; имеют более высокие удельные и диффузионно-кинетические параметры  $D_L \approx (6...8) \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с в ~ 2 раза выше в сравнении с немодифицированным  $C_8CrO_3$ .

2. Установлено влияние ультразвуковой обработки активной массы  $C_8CrO_3$  на электрохимические и удельные характеристики электрода. Ультразвуковое диспергирование и гомогенизирование способствует уменьшению размера частиц исходных компонентов, что приводит к увеличению контакта поверхности катода и электролита. При этом улучшаются условия для прохождения электрического тока, подвода и катионов лития и электронов в зону реакции и, как следствие, увеличивается скорость внедрения и степень интеркаляции лития в соединении  $Li_xC_8CrO_3$ , повышаются разрядные характеристики и эффективность при циклировании.

3. Согласно совокупности полученных результатов показано, что предварительная магнитная обработка компонентов активной массы  $C_8CrO_3$  приводит к изменению физико-химических и электрохимических свойств электродного материала (изменению параметров д.э.с., проводимости, образованию дефектов в объеме вещества), что, в свою очередь, оказывает влияние на кинетику и механизм процессов внедрения (экстракции) катионов лития в структуре электрода. В большей степени положительный эффект воздействия магнитного поля проявляется при величине напряженности 1,5 кА/м и времени воздействия 5 мин.

4. Показано, что процесс электрохимического внедрения ионов лития в структуру  $C_8CrO_3$ , модифицированного добавками графитированной сажи и подвергнутого физико-химическому воздействию, сопровождается изменением термодинамических характеристик (ТДХ) при образовании соединения –  $Li_xC_8CrO_3$  и структурными превращениями, происходящими в системе. В области  $0 < x < 0,8$ ;  $1,1 < x < 1,3$  и  $1,3 < x < 1,6$  размещение ионов лития на вакантных местах, различающихся уровнями энергии, сопровождается упорядочением структуры и, соответственно, изменением ТДХ исследуемой системы по мере изменения степени интеркалирования катионов лития. Модифицирование активной массы  $C_8CrO_3$  приводит к процессам упорядочения в системе при больших значениях  $x$ .

5. Разработаны оригинальные методики синтеза новых катодов на основе оксидной системы  $CrO_3 \cdot MnO_2$  и композита  $CrO_3 \cdot (CF_{0,5})_x \cdot C$  для литиевого аккумулятора. Выявлено, что хромово-марганцевый электрод имеет высокие начальные энергетические характеристики, но с циклированием ( $k \sim 10$  циклу) они снижаются. Хромово-полифторуглеродный катод показал более высокие характеристики, чем  $C_8CrO_3$ , особенно при высоких токах разряда и может оказаться весьма перспективным для ЛХИТ многоразового действия.

6. Предложены технологические рекомендации по изготовлению и эксплуатации модифицированных  $C_8CrO_3$  электродов биполярной конструкции для

литиевых и литий-ионных аккумуляторов. Испытания макетов системы  $\text{LiAl} / \text{C}_8\text{CrO}_3$  (30 %  $\text{MnO}_2$ ) показали, что они отличаются высокой емкостью и эффективностью при циклировании.

7. Полученные экспериментальные зависимости напряжения разряда от времени при различных величинах тока и температуры позволили предложить феноменологическую модель разрядного процесса и проанализировать зависимость емкости аккумулятора от величины тока разряда. Показана применимость уравнения Пейкерта  $I^n \cdot t = K$  для литиевых аккумуляторов. Определены константы «n» и «K».

### Список публикаций по теме диссертации

1. Ничволодин А.Г. Разрядные характеристики литиевого аккумулятора системы  $\text{LiAl} / \text{C}_8\text{CrO}_3$  с органическим электролитом / Л.Н. Ольшанская, С.С. Попова, А.Г. Ничволодин // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т.74, № 1. – С.53-55.

2. Ничволодин А.Г. Термодинамические характеристики интеркалятов лития в  $\text{C}_8\text{CrO}_3$  электроде, модифицированном добавками графитизированной сажи / Л.Н. Ольшанская, Е.Н. Терина, А.Г. Ничволодин // Электрохимическая энергетика. – 2001. – Т.1, № 4. – С.49-53.

3. Ничволодин А.Г. Кинетические и термодинамические закономерности процесса интеркалирования  $\text{C}_8\text{CrO}_3$  электрода ионами лития / Л.Н. Ольшанская, А.Г. Ничволодин, А.А. Ольшанская // Приоритетные направления в развитии химических источников тока: материалы II Междунар. симп., Иваново-Плес, 20-24 сент. 2001 г. – Иваново: ИГХТУ, 2001. – С.46-49.

4. Ничволодин А.Г. Активация электрохимических характеристик  $\text{C}_8\text{CrO}_3$  электрода путем магнитной обработки / А.Г. Ничволодин, Л.Н. Ольшанская, В.Н. Студенцов // Современные электрохимические технологии «СЭХТ-2002». Сб статей по материалам Всерос. конф., Саратов (Энгельс), 27-30 июня 2002 г. – Саратов: СГТУ, 2002. – С.117-120.

5. Ничволодин А.Г. Кинетические и термодинамические закономерности процесса интеркалирования  $\text{C}_8\text{CrO}_3$  электрода ионами лития / Л.Н. Ольшанская, А.Г. Ничволодин, А.А. Ольшанская // Известия вузов. Сер. Химия и химическая технология. – 2005. – № 2. – С.18-23.

6. Ничволодин А.Г. Повышение характеристик  $\text{C}_8\text{CrO}_3$  электрода литиевого аккумулятора / Л.Н. Ольшанская, А.Г. Ничволодин, Т.В. Поминаева // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: материалы конф. молодых ученых, Саратов 3-5 сент. 2001 г. – Саратов: СГУ, 2001. – С.253-254.

7. Импедансметрия  $\text{C}_8\text{CrO}_3$  электрода / Е.М. Терина, А.Г. Ничволодин, Д.В. Терин, Л.Н. Ольшанская // Современные электрохимические технологии в машиностроении: материалы IV Междунар. науч.-практич. семинара, посвященного памяти Е.М. Румянцева. Иваново, 16-17 окт. 2003 г. – Иваново: ИГХТУ, 2003. – С.119-121.

8. Технологические аспекты утилизации электродов литиевых источников тока / Л.Н. Ольшанская, А.Г. Ничволодин, А.П. Клепиков и др. // Фундамен-

тальные проблемы электрохимической энергетики: материалы VI Междунар. конф. Саратов, 12-16 сент. 2005 г. – Саратов: СГУ, 2005. – С.297-300.

9. Ничволодин А.Г. Влияние предварительной магнитной обработки на термодинамику интеркалирования лития в  $C_8CrO_3$  электрод / А.Г. Ничволодин, Л.Н. Ольшанская, В.Н. Студенцов // Актуальные проблемы электрохимической технологии: сб. статей молодых ученых. – Саратов: СГТУ, 2005. – С. 191-194.

10. Ничволодин А.Г. Композитный катод на основе оксида хрома (VI) и полифторуглерода для литиевого аккумулятора / А.Г. Ничволодин, Л.Н. Ольшанская // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2005. – №3 (7). – С. 38-40.

Лицензия ИД № 06268 от 14.11.01

Подписано в печать 18.11.05

Формат 60×84 1/16

Бум. тип.

Усл. печ.л. 1,16

Уч.-изд.л. 1,0

Тираж 100 экз.

Заказ 418

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет

410054, Саратов, Политехническая ул., 77

Отпечатано в РИЦ СГТУ. 410054, Саратов, Политехническая ул., 77

№25562

РНБ Русский фонд

2006-4

28382,