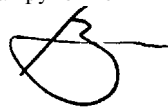


На правах рукописи



Зобенкова Виктория Анатольевна

**ЭЛЕКТРО- И ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В
СОЕДИНЕНИЯХ ВНЕДРЕНИЯ ЛИТИЯ В ДИОКСИД ТИТАНА,
ОЛОВО И УГЛЕРОД**

02.00.05. - ЭЛЕКТРОХИМИЯ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Саратов - 2004

Работа выполнена в Саратовском государственном университете
им. Н.Г. Чернышевского

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Чуриков А.В.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Дмитриенко А.О.
доктор химических наук,
профессор Ольшанская Л.Н.

Ведущая организация: Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Защита состоится 28 мая 2004 г. в 14— часов на заседании диссертационного
совета Д212.243.07 по химическим наукам при Саратовском государственном
университете им. Н.Г. Чернышевского по адресу: 410012, г. Саратов, ул.
Астраханская, 83,1 корп., химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке СГУ.

Автореферат разослан 22 апреля 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук,
профессор

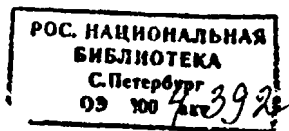
 О.В. Федотова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние годы проявляется значительный научный интерес к изучению электрохимического и фотоэлектрохимического поведения нестехиометрических литированных оксидов и халькогенидов переходных металлов, а также литиевых сплавов и соединений внедрения в неводных растворах электролитов, что обусловлено, в первую очередь, перспективами использования этих веществ в качестве электродных материалов литий-ионных аккумуляторов. В качестве материала, способного обратимо интеркалировать литий, довольно интенсивно исследуется диоксид титана. Среди металлов весьма перспективными анодными материалами являются тонкослойные оловосодержащие электроды, в основе их обратимой работы лежат процессы сплавообразования лития с оловом. К материалам, широко применяющимся в качестве анодов в литий-ионных аккумуляторах, относятся углеродные соединения внедрения типа Li_xC_6 . Однако на сегодняшний день практически не изучен вопрос связи электрохимических и фотоэлектрохимических свойств литий-аккумулирующих материалов. Между тем вопрос влияния концентрации лития в электродном материале на закономерности протекания электро- и фотостимулированных процессов представляет собой актуальную задачу как в теоретическом, так и в практическом отношении.

Цель настоящей работы состояла в установлении закономерностей электро- и фотостимулированных процессов на границе TiO_2 , Sn, C с неводным раствором электролита при внедрении ионов лития из раствора. В связи с этим были поставлены следующие задачи:

- ✓ определение механизмов электрохимических и фотоэлектрохимических процессов, протекающих на тонкопленочных TiO_2 , Sn и C-электродах в пропиленкарбонатном растворе электролита в процессе внедрения в электрод лития с образованием нестехиометрических фаз Li_xTiO_2 , Li_xSn и Li_xC_6 ;
- ✓ установление природы фотоэффекта на TiO_2 (Li_xTiO_2), Sn (Li_xSn) и C (Li_xC_6) электродах;
- ✓ изучение зависимостей параметров фотопроцесса от энергии возбуждающего излучения, потенциала (состава) электрода;



- ✓ определение зависимостей электрических, кинетических и диффузионных параметров от потенциала (состава) электрода;
- ✓ определение эквивалентной схемы, количественно описывающей спектры импеданса границы $\text{TiO}_2 (\text{Li}_x\text{TiO}_2)$ /пассивная пленка/раствор, а также выяснение физического смысла элементов эквивалентной схемы и их связи с основными транспортными параметрами электрода.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Природа и основные характеристики фотоэффекта на границе $\text{TiO}_2 (\text{Li}_x\text{TiO}_2)$, Sn (LiSn) и C (Li_xC_6) / пассивирующая пленка / неводный раствор электролита.
2. Влияние потенциала (состава) электрода и энергии кванта падающего света на параметры фотопроцессов на $\text{TiO}_2 (\text{Li}_x\text{TiO}_2)$, Sn (LiSn) и C (Li_xC_6) электродах в неводном растворе.
3. Количественное моделирование спектра импеданса границы $\text{TiO}_2 (\text{Li}_x\text{TiO}_2)$ /пассивирующая пленка/раствор.
4. Интерпретация элементов схемы и их связи с транспортными параметрами электрода и пассивной пленки.

Научная новизна:

- Определена электрическая эквивалентная схема, адекватно описывающая границу $\text{TiO}_2(\text{Li}_x\text{TiO}_2)$ /пассивный слой/раствор электролита, предложена физическая интерпретация элементов эквивалентной схемы и установлена их связь с основными транспортными характеристиками электродной матрицы и поверхностного пассивирующего слоя.
- Установлена природа, механизм и закономерности фотоэлектрохимических процессов для электродов из диоксида титана, олова и углерода в неводном растворе электролита.
- Установлена взаимосвязь электрических и фотоэлектрохимических характеристик электродов при внедрении/экстракции лития.

Содержание диссертации можно оценить как научно-валификационную работу, в которой решен ряд фундаментальных про-

блем, имеющих существенное значение для развития электрохимии и фотоэлектрохимии интеркаляционных соединений и сплавов.

Практическое значение работы. Разработан способ оценки качества литерованных электродных материалов для использования их в литий-ионных аккумуляторах, включающий определение ряда термодинамических, кинетических и диффузионных характеристик материала с помощью комплекса электрохимических и фотоэлектрохимических методов. Предложено использовать явление обратимого изменения фоточувствительности для контроля состояния Li_xTiO_2 -электродов для литий-ионных аккумуляторов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на VI Международной конференции «Литиевые источники тока», Новочеркасск, 2000; на 11-th International Symposium on Intercalation Compounds, Moscow, 2001; на VII Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика», Москва, 2001; на II Международном симпозиуме «Приоритетные направления в развитии химических источников тока», Плес, 2001; на II Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», Саратов, 2002; на XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Казань, 2003; на IV Всероссийской конференции молодых ученых, Саратов, 2003; на VII Совещании "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черноголовка, 2004.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 11 печатных работ, из них 3 статьи в центральной печати.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, включая литературный обзор, выводов и списка цитируемой литературы (145 наименований). Работа изложена на 178 страницах машинописного текста, содержит 74 рисунка, 4 схемы и 10 таблиц.

Во введении обосновывается актуальность исследования, сформулирована цель работы, отражены научная новизна и практическая значимость, перечислены положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен обзор литературных данных по физико-химическим и электрохимическим свойствам диоксида титана и способам его получения, проанализированы литературные данные по интеркаляции

лития в TiO_2 , углерод и олово; описаны особенности различных методов, используемых для изучения электрохимических процессов в интеркаляционных электродах; представлены сведения о природе процессов, протекающих в диоксиде титана, металлах и их сплавах, а также углеродных материалах под действием света.

Во второй главе приводятся результаты электрохимических исследований диоксида титана при внедрении в него лития из 1М раствора LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната (ПК) с диметоксиэтаном (ДМЭ) методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии электродного импеданса.

При погружении TiO_2 в ПК + ДМЭ-раствор стационарный потенциал электрода стабилизируется на уровне 2,2-3,6 В (все потенциалы E приведены относительно Li/Li^+ -электрода в том же растворе). В отсутствие внедренного лития электродный потенциал TiO_2 определяется побочными процессами. После катодной поляризации, сопровождаемой интеркаляцией (внедрением) ионов Li^+ из раствора в электродный материал, образовавшийся интеркалят Li_xTiO_2 , приобретает достаточно стабильный потенциал, лежащий вблизи 2 В.

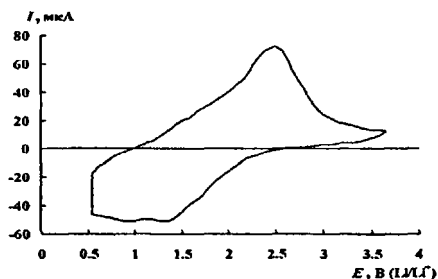


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма TiO_2 -электрода в 1 М LiClO_4 , ПК+ДМЭ, полученная в интервале потенциалов 0,5–3,5 В при $\nu=2$ мВ/с.

внедрением в матрицу и к обратному извлечению Li из материала электрода. При потенциалах положительнее 2,6 В интеркаляции лития с заметной скоростью не происходит. В диапазоне потенциалов, ограниченном началом катодного внедрения лития и началом анодного окисления компонентов раствора, TiO_2 в неводном электролите ведет себя как инертный электрод, и здесь должны проявляться его полупроводниковые свойства. Судя по вольтамперограммам, процесс электрохимического внедрения лития в

На рис. 1 показана установленная циклическая вольтамперограмма TiO_2 -электрода, зарегистрированная в максимально широком интервале потенциалов, использовавшемся в данной работе. На кривой имеются катодный и анодный пики тока, лежащие по обе стороны от $E \approx 2$ В и относящиеся соответственно к разряду ионов Li^+ с

диоксид титана начинается при катодном смещении потенциала приблизительно до 2,5 В и активно протекает при менее положительных потенциалах.

Характеристической величиной в хроновольтамперометрическом методе является ток пика. Как правило, ограниченный интервал $E(c)$ кривой интеркалируемого электрода может быть удовлетворительно описан «модернизированным уравнением Нернста», дополнительно содержащим эмпирический параметр z :

$$E = E^0 - \frac{RT}{znF} \ln c, \quad (1)$$

где E^0 — стандартный электродный потенциал, n — число электронов, F — число Фарадея, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, c — концентрация. Это позволяет вывести формулу для плотности тока максимума j_p с использованием выражения (1) для связи потенциала с концентрацией лития в электроде. В результате получим:

$$j_p = k \cdot \frac{nz^{1/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} D^{1/2} \nu^{1/2} c_0, \quad (2)$$

где D — химический коэффициент диффузии внедряющихся частиц, c_0 — начальная концентрация вакантных мест в интеркаляте при катодном процессе или исходная концентрация лития в интеркаляте при анодном процессе, k — коэффициент порядка единицы, зависящий от степени обратимости процесса ($k=0.4463$ для обратимого процесса).

При ограничении диапазона сканирования E областью ± 1 В вокруг стационарного потенциала интеркалята (рис. 2) получено закономерное изменение тока максимума со скоростью развертки потенциала, а именно $j_p \sim \nu^{1/2}$, что свидетельствует о диффузионном контроле процесса (рис. 3).

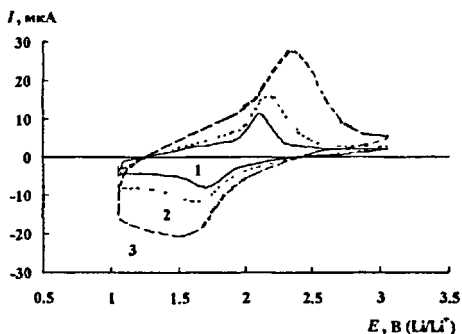


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма TiO_2 -электрода в 1 М LiClO_4 , ПК+ДМЭ, полученная в интервале потенциалов 1,0 – 3,0 В при ν , мВ/с: 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,5.

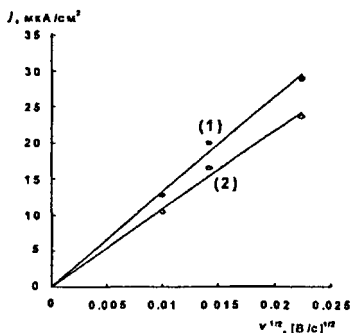


Рис. 3. Зависимость плотности анодного (1) и катодного (2) тока в пике ЦВА от скорости развертки потенциала.

Используя уравнение для тока максимума, мы рассчитали значение коэффициента диффузии лития в Li_xTiO_2 , которое составило $(3...4) \times 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$. Следует, однако, отдавать отчет, что такая оценка является весьма ориентировочной, т.к. параметры C_L и D не имеют фиксированных значений при большом изменении E . Из-за характерной для интеркали-

руемых материалов сильной зависимости коэффициента диффузии частиц «гостя» от их концентрации в материале «хозяина», корректное определение D возможно лишь «малоамплитудными» методами, обеспечивающими малое концентрационное возмущение. Вольтамперометрические пики соответствуют переходу одной твердой фазы в другую, что сопровождается, как правило, значительным изменением параметров переноса частиц.

Наиболее широко применяемым «малоамплитудным» методом является спектроскопия электродного импеданса. Вся информация, извлекаемая из импедансных измерений, может быть получена подгонкой вычисленной $Z(\omega)$ - зависимости для заданной электрической эквивалентной схемы к измеренной $Z(\omega)$ — зависимости, где Z - комплексное сопротивление (импеданс), ω — частота. Если импедансный спектр удастся количественно смоделировать достаточно простой эквивалентной схемой, содержащей небольшое число элементов, то эти элементы определяются при подгонке однозначно (ошибка в их определении мала). Приписывая этим элементам определенный физический смысл, полагают, что вычисляемые параметры схемы связаны с реальными физическими процессами в электроде.

Однако зачастую для описания результатов измерений электродного импеданса в широком диапазоне частот приходится использовать довольно сложные схемы с большим числом элементов. Элементы сложной схемы оказываются взаимозависящими, связанными друг с другом, и не могут быть определены точно. Подбор сложных эквивалентных схем к импедансным спектрам обычно не дает однозначного результата, т.к. из-за большого

числа подгоночных параметров один и тот же спектр может быть вполне удовлетворительно описан несколькими разными схемами. Эти схемы могут иметь совершенно различный вид и по-разному интерпретироваться.

На рис. 4 и 5 приведены типичные спектры (годографы) импеданса некоторых образцов TiO_2 -электродов, полученных химическим и электрохимическим окислением титановой фольги. Следует отметить, что электрохимическим окислением удавалось получать значительно более тонкие пленки, чем в случае термического окисления.

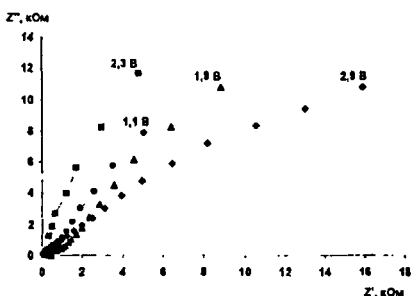


Рис. 4. Диаграмма импеданса TiO_2 -электрода, полученного электрохимическим окислением. Потенциал электрода (vs Li/Li^+) указан у кривых. Электролит 1 М LiClO_4 , ПК+ДМЭ.

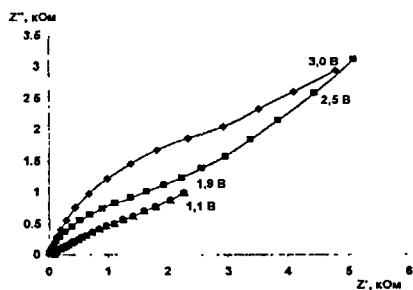


Рис. 5. Диаграмма импеданса TiO_2 -электрода, полученного химическим окислением. Потенциал электрода (vs Li/Li^+) указан у кривых. Электролит 1 М LiClO_4 , ПК+ДМЭ.

Согласно данным ЦВА и кулонометрического титрования, наиболее положительные точки на шкале потенциалов отвечают максимально окисленному (неинтеркалированному) диоксиду титана, начиная с $E \approx 2.6$ В электрод интенсивно обогащается литием, а наиболее отрицательные точки соответствуют фазе, практически насыщенной литием. Проследим, как отражается внедрение лития, а также толщина слоя диоксида титана на характере и количественных параметрах импедансных спектров.

Высокочастотная отсечка R_{e1} , полученная экстраполяцией годографа на действительную ось, имеет определенное значение для каждой ячейки и в большинстве случаев не зависит от потенциала (состава) электрода. Логично предположить, что омическое сопротивление R_{e1} полностью определяется электролитом без вклада сопротивления электрода.

Спектры импеданса, измеренные при наиболее положительных электродных потенциалах ($2,5 \text{ В} \leq E \leq 3,0 \text{ В}$) (Рис.4 и 5), содержат фрагмент прямой, проходящей под углом 45° к оси абсцисс, что отражает наличие неограниченного диффузионного процесса. Начиная с $E \approx 2,5 \text{ В}$ происходит сначала небольшая, а затем все более сильная трансформация спектра импеданса. Прямолинейный участок диффузионного импеданса быстро сокращается и при $E < 2.3 \text{ В}$ уже практически не обнаруживается, высокочастотная ветвь спектра становится частью отчетливо выраженной дуги окружности, сопряженной с очень большой низкочастотной дугой (рис. 4 и 5). Качественно такой вид годографа сохраняется во всем остальном диапазоне потенциалов у всех исследованных образцов независимо от способа их получения и толщины слоя оксида.

Характерные особенности частотных спектров импеданса позволяют достаточно надежно идентифицировать основные транспортные процессы в Li_xTiO_2 -электроде. Первой последовательной стадией является перенос ионов Li через границу электродит|электрод (сюда включается также перенос через поверхностный пассивный слой), что отражается высокочастотной полуокружностью. Второй стадией является диффузия внедренного лития через электродную матрицу, на которую дополнительно накладывается электронный транспорт за счет собственной проводимости матрицы.

Для представления импеданса границы TiO_2 /раствор электролита нами была выбрана электрическая эквивалентная схема, состоящая из четырех $R||C$ -цепочек и цепочки $R_b||C_{sc}||W$ (рис. 6). RC-цепи отражают перенос заряда через границу раствор|пассивный слой, через собственно пассивный слой и

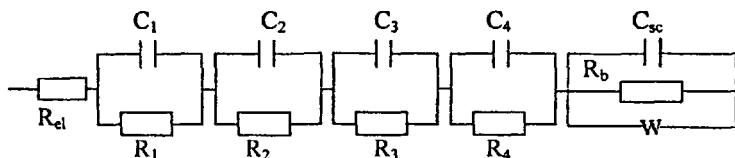


Рис. 6. Обобщенная электрическая эквивалентная схема, моделирующая спектр импеданса TiO_2 - и Li_xTiO_2 -электродов в неводном электролите.

через границу пассивный слой|интеркалят. Однако, поскольку на спектре не наблюдается отчетливого разделения вклада каждой из цепочек в общий импеданс, отнесение каждой из цепочек к определенному

электрохимическому процессу является в значительной мере условным. Поэтому имеет смысл анализировать влияние потенциала только на суммарную величину сопротивлений в схеме. Сопротивление R_b обусловлено электронной проводимостью матрицы, а элемент C_{sc} представляет собой электрическую емкость матрицы. Диффузионный импеданс W обусловлен концентрационной поляризацией при внедрении лития в TiO_2 .

Для TiO_2 -электродов, полученным электрохимическим окислением, катодное смещение потенциала сопровождается уменьшением суммарного сопротивления R_{Σ} . Это свидетельствует об улучшении проводящих свойств пассивирующей пленки при насыщении электрода литием. За счет этого снижается общее поверхностное сопротивление электрода. Рост C_{sc} при внедрении лития отражает сокращение протяженности области пространственного заряда (ОПЗ) за счет увеличения концентрации носителей заряда. Наименьшее значение C_{sc} может быть близко к геометрической емкости слоя TiO_2 . Электронная проводимость матрицы сложным образом зависит от концентрации лития, сначала возрастаая, а затем, вновь уменьшаясь, что находит отражение в изменении сопротивления R_b .

Начало интеркаляции лития сопровождается резким уменьшением постоянной Варбурга W . Быстрое уменьшение W в интервале E от $3,0 \div 2,7$ до $2,0 \div 1,5$ В связано с ростом концентрации внедренного Li. Для расчета коэффициентов диффузии лития в интеркаляте из данных спектроскопии электродного импеданса нами использовались два уравнения:

$$W = \frac{RT}{nzF^2 c_{Li} \sqrt{2D}} \quad (3)$$

и

$$W = \frac{-dE/dc}{F \cdot \sqrt{2D}} \quad (4)$$

Здесь c_{Li} - объемная концентрация лития при заданном электродном потенциале, dE/dc - производная электродного потенциала по концентрации, которая определялась дифференцированием квазиравновесных E, c -кривых, зарегистрированных методом кулонометрического титрования. В принципе, использование выражений (3) и (4) должно давать близкие результаты. На рис. 7 показаны зависимости коэффициентов диффузии лития D , вычисленных двумя этими способами, от потенциала TiO_2 -электрода. Действительно,

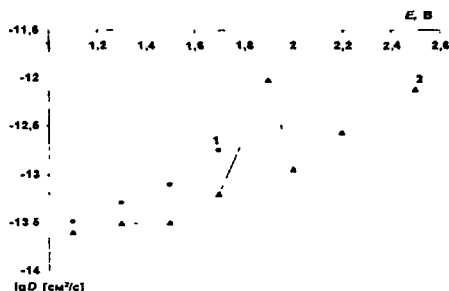


Рис. 7. Зависимости коэффициента диффузии лития в TiO_2 от потенциала электрода, определенные импедансным методом. Вычислено из постоянной Варбурга с использованием: 1 – формулы (3); 2 – формулы (4).

расхождение между результатами вычисления D двумя способами невелико и остается примерно одинаковым при переходе от образца к образцу.

Третья глава посвящена исследованию природы фотопроцессов; проявляющихся при освещении видимым и ближним УФ светом поверхности TiO_2 (Li_xTiO_2)-электродов в неводном растворе.

Изучено влияние способа получения TiO_2 -электродов, толщины слоя диоксида титана и процесса интеркаляции лития на характер вольтамперных и спектральных зависимостей фотоэффекта. Из представленных на рис. 8 и 9 вольтамперограмм фототока, снятых на образцах TiO_2 -электродов, получен-

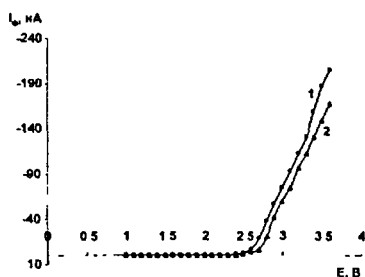


Рис. 8. Вольтамперограммы фототока для TiO_2 -электрода, полученного отжигом, в 1 М LiClO_4 , ПК+ДМЭ при интеркаляции (1) и деинтеркаляции (2) лития при $\lambda = 380$ нм.

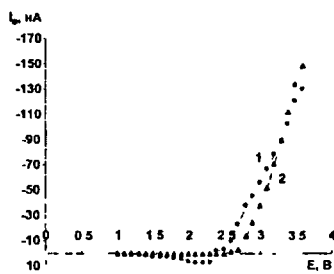


Рис. 9. Вольтамперограммы фототока для TiO_2 -электрода, полученного анодированием, в 1 М LiClO_4 , ПК+ДМЭ при интеркаляции (1) и деинтеркаляции (2) лития при $\lambda = 380$ нм.

ных отжигом и анодированием, видно, что при освещении регистрируется анодный фототок I_{Φ} , быстро возрастающий при смещении потенциала электрода в положительном направлении. При катодной поляризации обнаруживался небольшой катодный фототок, исчезающий при дальнейшем сдвиге потенциала в отрицательном направлении.

Характер полученной потенциальной зависимости фототока можно объяснить следующим образом. Синтезированные пленки TiO_2 проявляют свойства полупроводника n -типа, в частности, при потенциалах, соответствующих области идеальной поляризуемости электрода и образованию обедненного слоя в полупроводнике, генерируют дырочный (анодный) фототок при освещении. Уменьшение ширины ОПЗ при сдвиге E в направлении к потенциалу плоских зон E_{fb} приводит к закономерному уменьшению I_{Φ} . Потенциал появления фототока $E_{\text{f=0}}$ в таком случае должен соответствовать потенциалу плоских зон электрода. Статистическая обработка серии измерений дает среднее значение $E_{\text{f=0}} = 2,40 \pm 0,09$ В. Эта величина не зависит от длины волны света и одинакова для электродов, изготовленных разными способами.

Как можно видеть из рис. 8 и 9, в области существования Li_xTiO_2 с увеличением концентрации лития в электроде фототок уменьшается вплоть до почти полного исчезновения. Таким образом, фоточувствительность интеркалята Li_xTiO_2 в исследованном спектральном диапазоне невелика или вообще отсутствует.

Факт ослабления фоточувствительности находится в согласии с результатами электрохимического исследования TiO_2 (глава 2), которыми было установлено, что внедрение лития сопровождается ослаблением диэлектрических свойств материала и значительным возрастанием его проводимости. Поэтому наблюдаемая I_{Φ} , E -зависимость является результатом наложения двух эффектов: потенциальной зависимости фототока и изменения фоточувствительности материала за счет электрохимической перестройки TiO_2 в Li_xTiO_2 . Этим же объясняется и гистерезис I_{Φ} , E -кривых: при сканировании потенциала в направлении $\text{Li}_x\text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiO}_2$ фототок возникает лишь после достаточно полного извлечения лития. Отметим, что отмеченные особенности характерны для всех исследованных образцов электродов, независимо от способа получения и толщины.

Спектральные зависимости «хвоста» фототока при $h\nu < E_g$, снятые на чистом TiO_2 и образцах диоксида титана, слабо интеркалированного лити-

ем, удовлетворительно линеаризуются в координатах $\ln I_{\text{ф}} - h\nu$ (рис.10 и 11), т.е. имеет место экспоненциальная зависимость фототока от энергии поглощенного светового кванта. Поскольку фототок, обусловленный генерацией электронно-дырочных пар в приповерхностной области полупроводника, пропорционален в случае слабого поглощения (край полосы собственного поглощения твердого тела) линейному коэффициенту поглощения α , данная экспоненциальная функция отражает характерную $\alpha, h\nu$ -зависимость, называемую «хвостом Урбаха»:

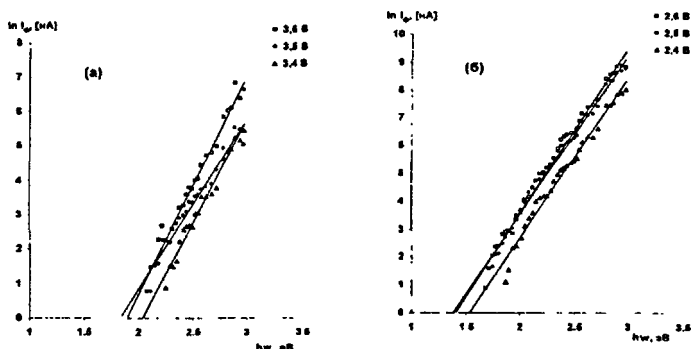


Рис. 10. Спектральные зависимости анодного фототока при соответствующих потенциалах V (Li/Li): *а* - для TiO_2 -электрода, полученного отжигом, *б* - для Li_2TiO_2 -электрода.

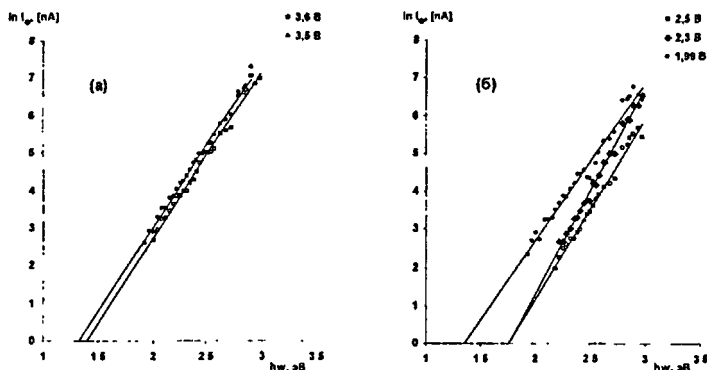


Рис. 11. Спектральные зависимости анодного фототока при соответствующих потенциалах V (Li/Li): *а* - для TiO_2 -электрода, полученного анодированием, *б* - для Li_2TiO_2 -электрода.

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(-\sigma \frac{E_s - h\nu}{kT}\right) \quad (5)$$

где α_0 и σ - константы (для пленок $\sigma < 1$). В нашем случае $\sigma \approx 0,11$ для образцов, полученных отжигом, и $\sigma \approx 0,14$ для образцов, полученных анодированием.

Четвертая глава посвящена исследованию природы фотопроцессов, возникающих при освещении видимым и ближним УФ светом границы раздела углерод (Li_xC_6)/ электролит.

Тонкопленочные пиролитические углеродные электроды предварительно гальваностатически заряжали до 0 В, затем циклировали в области потенциалов от 0 до 1,2 В (согласно данным циклической вольтамперометрии внедрение лития в пироуглерод происходит в области потенциалов 0 - 0,5 В). Обнаружено, что исследуемые электроды фотоактивны в небольшой степени. В зависимости от потенциала электрода при освещении регистрировался фототок как катодного, так и анодного направления. Для длительно хранившихся ячеек во всей исследованной области потенциалов наблюдался только катодный фототок. Увеличение содержание лития в углеродной матрице приводит к уменьшению катодного фототока, т.е. к снижению фоточувствительности Li_xC_6 электрода.

Вольтамперограммы фототока представлены на рис.12 и 13 в координ-

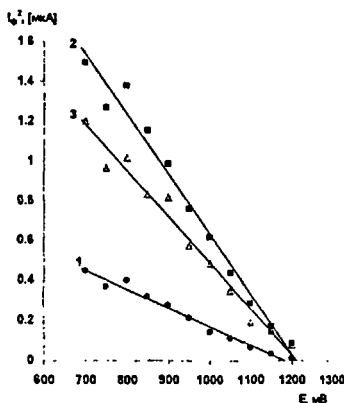


Рис. 12. Вольтамперная зависимость катодного фототока для углеродного электрода, при разных длинах волн: 1 - 330 нм; 2-370 нм; 3 - 400нм.

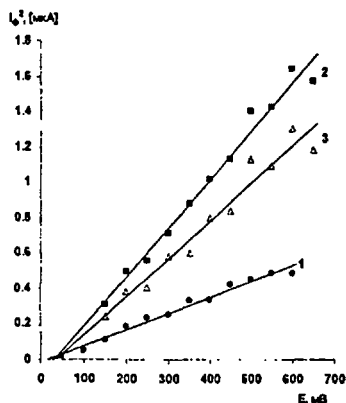


Рис. 13. Вольтамперная зависимость катодного фототока для Li_xC_6 -электрода, при разных длинах волн: 1 - 330 нм; 2-370 нм; 3 - 400

натах $I_{\phi}^2 - E$. Отдельно показаны восходящая ветвь зависимости $I_{\phi} - E$ (область существования делитированной углеродной матрицы, $E \approx 1,2 \div 0,7$ В,) и нисходящая ветвь (область существования литий-углеродного интеркалята Li_xC_6 , $E \approx 0,6 \div 0$ В). Видно, что имеет место линейная зависимость в указанных координатах, что позволяет говорить о наличии внутреннего фотоэффекта, описываемого уравнением:

$$I_{\phi} \sim \sqrt{E - E_{fb}}, \quad (6)$$

где E_{fb} - потенциал плоских зон электрода. Потенциал исчезновения фототока равен 1,2 В для восходящей ветви $I_{\phi} - E$ кривых и 0,03 В для нисходящей ветви. Только первое значение соответствует перемене направления фототока и может быть с известными оговорками отнесено к потенциалу плоских зон электрода. Более отрицательное значение потенциала отвечает исчезновению фоточувствительности углеродного электрода за счет усиления металлических свойств материала при интеркаляции лития.

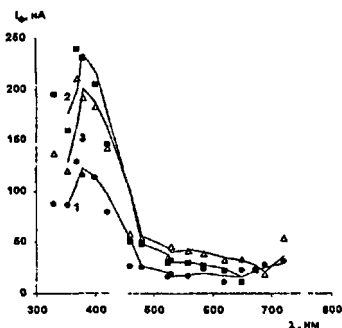


Рис. 14. Спектральные зависимости анодного фототока для Li_xC_6 -электрода, при потенциалах, В: 1-0; 2-0,1; 3-0,2.

Зависимость фототока от длины волны падающего света, представленная на рис. 14, также типична для внутреннего фотоэффекта и характеризует процесс поглощения света образцом. Первоначальный рост фотоотклика при уменьшении длины волны связан с увеличением количества генерируемых электронно-дырочных пар при возрастании энергии

кванта падающего света. Наблюдаемые затем резкий спад фототока объясняется поглощением коротковолнового излучения поверхностью электрода, в результате чего исчезают условия для фотогенерации электронно-дырочных пар.

Значение ширины запрещенной зоны E_g , определенное из спектральных зависимостей фототока в координатах $(I_{\phi} h\nu)^{0.5} - h\nu$ (рис. 15), составило 1,2 эВ.

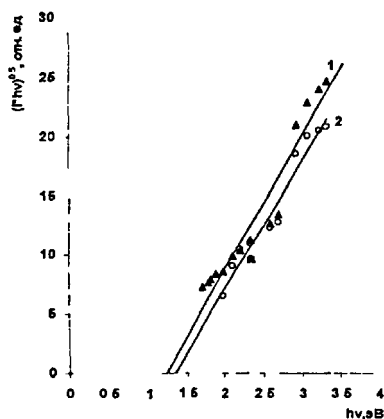


Рис. 15. Спектральные зависимости катодного фототока для Li_xC_8 -электрода при потенциалах, В 1-0,3, 2-0,4

Пятая глава посвящена изучению фотоэлектрохимического поведения олова в пропиленкарбонатном растворе перхлората лития в области идеальной поляризуемости оловянного электрода, а также исследованию влияния внедрения лития на характеристики фотоэффекта.

Данные циклической вольтамперометрии позволили заключить, что область потенциалов, приемлемая для исследования фотоэффекта на Sn-электроде в ПК+ДМЭ-растворе, составляет $E \approx 2,5 - 0,8$ В. На рис. 16 и 17

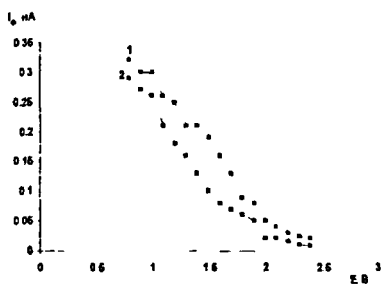


Рис. 16. Вольтамперограмма фототока для Sn-электрода в 1М LiClO_4 , ПК+ДМЭ, длина волны 330 нм Цифрами указан ход поляризации 1 - прямой, 2 - обратный

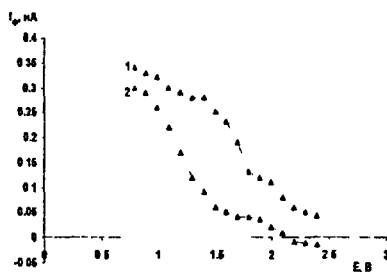


Рис. 17. Вольтамперограмма фототока для Sn-электрода в 1М LiClO_4 , ПК+ДМЭ, длина волны 400 нм Цифрами указан ход поляризации 1 - прямой, 2 - обратный

показаны вольтамперные зависимости фототока I_Φ , полученные на Sn-электроде при разных длинах волн (λ). При измерениях поляризация электрода велась от $E = 2,4$ В до $E = 0,8$ В (прямой ход) и от $E = 0,8$ В до $E = 2,4$ В (обратный ход).

Из рисунков видно, что при освещении во всей области потенциалов регистрируется катодный фототок, который увеличивается при смещении потенциала электрода в катодную область. При обратном ходе поляризации наблюдалось (не всегда) появление слабого анодного фототока (рис. 17). Несовпадение вольтамперных кривых фототока при прямом и обратном ходе развертки потенциала может быть связано с изменением свойств приповерхностной области электрода из-за начала внедрения лития при $E < 1$ В, что оказывает влияние на фотоэлектрохимическое поведение электрода.

Спектральные зависимости фототока на Sn-электроде представляют собой прямые линии в координатах $I_\Phi^{0,4} - h\nu$ (рис. 18), удовлетворяя уравнению:

$$I_\Phi \sim (h\nu - h\nu_0(E))^{5/2}, \quad (7)$$

где $h\nu_0(E)$ - работа выхода электрона из металла в раствор (красная граница фотоэффекта) при потенциале E . Характерная спектральная зависимость фототока (7) свидетельствует в пользу того, что имеет место фотоэмиссия

электронов из металлического электрода в раствор электролита. Значение работы выхода электрона, пересчитанное на нулевой потенциал рабочего электрода, составило $h\nu_0(0) = 0,3$ эВ.

Для определения влияния внедрения лития на fotocувствительность олова рабочий электрод выдерживали длительное время при $E = 1$ В. Этот потенциал достаточно далек от потенциала начала активного сплавообразования лития с оловом, однако и при этих условиях происходит внедрение небольшого количества лития без изменения морфологии электрода.

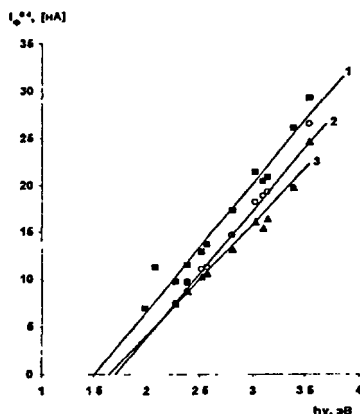


Рис 18. Спектральные зависимости катодного фототока для Sn-электрода, при потенциалах, В: 1 - 1,1; 2 - 1,4; 3 - 1,6.

Результаты измерений вольтамперных зависимостей фототока на Li_xSn -электроде при различных длинах волн представлены на рис. 19. Они имеют вид, характерный для внутреннего фотоэффекта. При определенном потенциале ($E \approx 2,05$ В), не зависящем от длины волны света, происходит смена направления фототока. Это значение соответствует потенциалу плоских зон электрода.

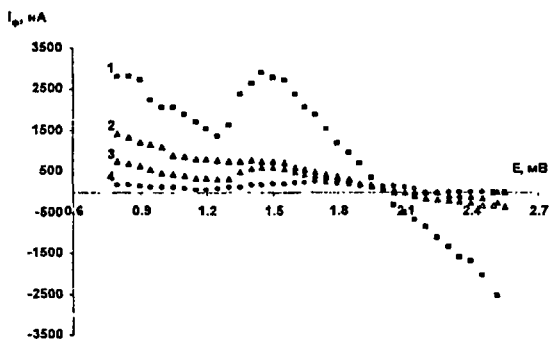


Рис. 19. Вольтамперограммы фототока для Li_xSn -электрода в 1М LiClO_4 , ПК+ДМЭ, снятые при разных длинах волн: 1 – 330 нм; 2 – 370 нм; 3 – 400 нм; 4 – 560 нм.

ВЫВОДЫ

1. Методами циклической вольтамперометрии, спектроскопии электродного импеданса и импульсной фотоэлектрохимии исследовано электрохимическое и фотоэлектрохимическое поведение модельных (не содержащих связующих и проводящих добавок) тонкослойных электродов из диоксида титана при внедрении в них лития из электролита 1 М LiClO_4 в ПК+ДМЭ. Установлено, что фазовый состав TiO_2 -электродов, изготовленных методами химического и электрохимического окисления титановой подложки, одинаков, в обоих случаях образуется кристаллический TiO_2 модификации рутил.
2. Электрохимические и фотоэлектрохимические характеристики TiO_2 -электродов определены при потенциалах, соответствующих инертной области и области активной интеркаляции лития. Обнаружено, что в активной области внедрение/экстракция лития протекает обратимо. Различными методами определен коэффициент диффузии лития D_{Li} в

- Li_xTiO_2 -электрод; в зависимости от состава электрода значения D_{Li} находились в диапазоне $10^{-12} \div 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ при 25°C .
3. Установлено, что импедансный спектр $\text{TiO}_2(\text{Li}_x\text{TiO}_2)$ -электрода в исследованном диапазоне частот $10^5 - 10^2$ Гц описывается достаточно сложной электрической эквивалентной схемой, содержащей элементы, отвечающие за пассивацию, ионный и электронный перенос через поверхности раздела и объем интеркалята, а также за зарядку соответствующих емкостей. Эволюция вычисляемых параметров схемы при варьировании потенциала (состава) электрода объяснена превращением в поверхностном пассивирующем слое и изменением концентраций и подвижностей носителей в матрице.
 4. Определены спектральные и потенциальные зависимости фотоэффекта на TiO_2 -электрод. Показано, что в инертной области возникает катодный фототок за счет внутреннего фотоэффекта в полупроводнике, причем генерация электронно-дырочных пар происходит и за пределами полосы собственного поглощения твердого тела (т.н. «хвост Урбаха»). Определен потенциал появления фототока ($E_{\text{f-0}} = 2,40 \pm 0,09 \text{ В vs Li/Li}^+$), близкий к потенциалу плоских зон электрода.
 5. Обнаружено резкое изменение параметров электрической эквивалентной схемы TiO_2 -электрода и характеристик фотоэффекта при катодном смещении потенциала, что коррелирует с началом активного внедрения лития в электродную матрицу. Слабое легирование TiO_2 литием не меняет принципиально его фотоэлектрохимического поведения, а отражается главным образом в снижении квантового выхода. Внедрение значительного количества лития приводит к ослаблению полупроводниковых свойств материала и исчезновению фоточувствительности. Обратный процесс электрохимической экстракции внедренного компонента сопровождается восстановлением первоначальных характеристик фотоэффекта.
 6. Исследовано фотоэлектрохимическое поведение модельных пленочных электродов из пироуглерода и олова в электролите 1 М LiClO_4 в ПК+ДМЭ; определены спектральные и потенциальные зависимости фотоэффекта. Установлено, что небольшая фоточувствительность пироуглеродных электродов возникает за счет внутреннего фотоэффекта,

а для оловянных электродов в области их идеальной поляризуемости наблюдается электронная фотоэмиссия из металла.

7. Легирование углерода литием приводит к снижению его фотоактивности, не изменяя при этом механизма фотоэффекта, в то время как сплавообразование лития с оловом сопровождается возникновением внутреннего фотоэффекта в приповерхностной области электрода. Определены значения потенциала появления фототока, близкого к потенциалу плоских зон электрода, ширины запрещенной зоны E_g и работы выхода электрона $\hbar\omega_0(0)$ (для $E_{1-0} \approx 1,2 \text{ В}$, $E_g = 1,2 \text{ В}$ у олова $E_{1-0} = 2,05 \text{ В}$, $\hbar\omega_0(0) = 0,3 \text{ эВ}$).

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

1. Чуриков А.В., Зобенкова В.А., Придатко К.И. Внедрение лития в пленки диоксида титана из пропиленкарбонатного раствора. Электрохимия, 2004. Т.40, №1. С.67-73
2. Чуриков А.В., Зобенкова В.А., Гамаюнова И.М. Фотоэлектрохимическое исследование внедрения лития в пленки диоксида титана. Электрохимия, 2004. Т.40, №1. С.115-118.
3. Зобенкова В.А., Чуриков А.В. Интеркаляция лития в диоксид титана: исследование электрохимическими и фотоэлектрохимическими методами. Электрохимическая энергетика, 2004. Т.4. №1. С. 18-26.
4. Гамаюнова И.М., Зобенкова В.А., Полякова О.А., Чуриков А.В. Применение фотоэлектрохимического метода к изучению пассивации LiCd- и LiSn-электродов в пропиленкарбонатном растворе. Материалы VI Международной конференции «Литиевые источники тока». Новочеркасск, 2000 г., изд-во Набл, С.8-9.
5. Gamaunova I.M., Zobenkova V.A., Churikov A.V. Photoelectrochemical study of LiC₆/electrolyte interface. 11-th International Symposium on Intercalation Compounds. Moscow, 2001. Abstracts. P. 143.
6. Зобенкова В.А., Гамаюнова И.М. Фотоэлектрохимическое исследование электронных свойств границы LiC₆/пассивная пленка/раствор электролита. Тез. докл. VII Международ. науч.-техн. конф. студ. и аспирантов. «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика», Москва, 2001, Т.3, с.79.

7. Гамаюнова И.М., Зобенкова В.А. Применение фотоэлектрохимического метода для исследования интеркаляции лития в электродные материалы. Материалы II Межд. симп. «Приоритетные направления в развитии химических источников тока», Плес, Россия, 2001, С. 20-21.
 8. Зобенкова В.А., Чуриков А.В., Гамаюнова И.М. Фотоэлектрохимическое исследование TiO_2 -электрода в неводном электролите. Материалы VII Междунар. конф. «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». Саратов, 2002. С.59-61.
 9. Чуриков А.В., Волгин М.А., Зобенкова В.А., Придатко К.И., Иванищев А.В., Гридина Н.А. Электро- и фотостимулированные диффузионно-миграционные процессы в нестехиометрических соединениях лития. XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Казань, 2003. Тез. докл. Т.2. С.402.
- Ю.Зобенкова В.А. Внедрение лития в пленки диоксида титана из пропиленкарбонатного раствора. Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. Тез. докладов IV Всероссийской конф. молодых ученых. Саратов, 2003. Изд-во «Юл», С. 226.
- П.Чуриков А.В., Иванищев А.В., Зобенкова В.А., Придатко К.И. Импедансная спектроскопия литий-аккумулирующих материалов. Материалы VII Совещания "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черноголовка, 2004.

Автореферат

Зобенкова Виктория Анатольевна

Электро- и фотостимулированные процессы
в соединениях внедрения лития в диоксид титана, олово и углерод

Подписано в печать 21.04.2004.

Формат 60х84 1/16. Объем 1,5 п.л. Тираж 100. Заказ 53

Типография Издательства Саратовского университета,
410012, Саратов, Астраханская, 83.

第 - 97 97