На правах рукописи

КУЛИКОВА ЛАРИСА НИКОЛАЕВНА

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛИТИЙ-АККУМУЛИРУЮЩИХ УГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ, КАДМИЯ, КРЕМНИЯ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

02.00.05 – электрохимия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Саратов - 2006

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

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент **Волгин Михаил Артемьевич**

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор **Михайлова Антонина Михайловна**

кандидат химических наук, доцент **Горбачёва Надежда Фёдоровна**

Ведущая организация: Ивановский государственный химико-технологический университет

Защита состоится «29» июня 2006 года в 14 ^{00} часов на заседании Диссертационного совета Д 212 243.07 по химическим наукам при Саратовском государственном университете им. Н.Г. Чернышевского по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, I корп., химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Саратовского государственного университета им. Н Г. Чернышевского.

Автореферат разослан «27» мая 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук,
доцент С.Н. Штыков

2006А
14818

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Широкое применение химических источников тока требует непрерывного их совершенствования и проведения научных исследований с целью разработки новых электрохимических систем с высокими удельными характеристиками: электроемкостью, энергией, мощностью, ресурсом работы. В этом отношении интересны перезаряжаемые литиевые батареи. Однако при их заряде возникают осложнения, связанные с явлениями инкапсюлирования и дендритообразования на отрицательном электроде.

На протяжении почти двадцати лет с конца 70ых до начала 90ых годов XX века были проведены многочисленные попытки заменить металлический литий подходящим литиевым сплавом с Al, Zn, Cd, Mg, Sn, Pb, Bi. Основная проблема использования сплавов состоит в том, что при изменении их состава по литию при циклировании очень сильно изменяется удельный объем сплава, что ведет к механическому разрушению электрода.

Практическое воплощение идеи создания литиевых вторичных источников тока стало возможным в начале 90ых годов, когда японская фирма Sony разработала аккумуляторы с отрицательным электродом из углеродных материалов. Благодаря слоистой структуре они способны обратимо интеркалировать литий и обладают приемлемыми электрохимическими характеристиками по величине удельного заряда, обратимости по току и потенциалу, механической стабильности при циклировании. Удельный объем многих углеграфитовых материалов при внедрении достаточно большого количества лития изменяется не более чем на 10%. Однако, в сравнении с вышеназванными литиевыми сплавами, литий-углеродные интеркалаты существенно проигрывают по удельной емкости.

В последнее время наметилась тенденция применения в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов композитных материалов. Основная идея применения композитного электрода состоит в том, что один или несколько компонентов (фаз) композита образуют сплавы с литием, тогда как другие компоненты (фазы) выполняют функцию матрицы. Матрица сдерживает объемное расширение образующегося литиевого сплава и обеспечивает механическую прочность электрода при циклировании. Необходимым условием успешного применения этой концепции является дисперсное распределение активной к литию фазы в матрице. Небольшие размеры частиц, вплоть до нанометров, предотвращают сильные объемные изменения металла при сплавлении его с литием. Кроме того, важным моментом является смешанная ионно-электронная проводимость матрицы (по ионам лития и электронам), что обеспечивает протекание электрохимической реакции сплавообразования активного компонента с литием по всему объему твердофазного электрода.

Цель настоящей работы состояла в определении закономерностей электрохимического поведения ряда модельных литий-аккумулирующих композиционных электродов с углеграфитовыми матрицами и активной к сплавообразованию с литием фазой кадмия или кремния.

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.-Петербург
ОЭ 2006акт 583

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

1. Синтезировать модельные тонкопленочные электроды из углерода, кадмия, меди, а также композиты: кадмий-пироуглерод, кремний-пироуглерод, кадмий-медь, кадмий-углеродное волокно для корректного определения электрохимических характеристик твердофазного процесса внедрения (извлечения) лития в полученные структуры.

2. С применением комплекса современных электрохимических методов определить удельные ёмкости, коэффициенты эффективности и использования, циклируемость, сопротивление пассивных слоёв и коэффициенты диффузии лития в синтезированных материалах, содержащих электрохимически внедрённый литий.

3. Установить закономерности изменения вышеперечисленных электрохимических характеристик синтезированных электродов в зависимости от методов синтеза, состава композитов, условий электрохимического внедрения (заряд) и извлечения (разряд) лития в неводных растворах (плотность тока, потенциал электрода, число циклов заряда-разряда).

Исследования по тематике диссертационной работы выполнялись в рамках научно-исследовательских грантов Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 97-03-32444) и научной программы «Университеты России» (проекты № 015.05.01.06 и №990551).

На защиту выносятся:

1 Закономерности изменения электрохимических характеристик процесса внедрения (извлечение) лития при многократном циклировании электродов в зависимости от их природы, состава композитов, плотности тока и потенциала.

2. Результаты оценки роли и вклада в электрохимические характеристики активных к внедрению лития допантов (кадмий, кремний) и различных матриц композитов (углерод, углеродное волокно)

3 Закономерности изменения кинетических и диффузионных параметров внедрения (извлечения) лития в углеграфитовые матрицы, кадмий, кремний и композиты на их основе в зависимости от состава электрода, направления процесса (заряд или разряд), условий синтеза.

Научная новизна.

1 Установлены на начальных циклах высокие электрохимические характеристики процесса внедрения-извлечения лития в тонкие пленки кадмия по удельной емкости, коэффициентам эффективности и использования в сравнении с данными для компактных пирометаллургических литий-кадмиевых сплавов (литературные сведения).

2. Впервые определены коэффициенты диффузии лития в тонких пленках литий-кадмиевых сплавов, которые на порядок и более ниже пирометаллургических образцов Установлена аномальная тенденция снижения коэффициента диффузии лития с уменьшением его концентрации в сплаве Определено сопротивление

пассивирующих слоев на кадмии, влияющее на кинетику его сплавообразования с литием.

3 Синтезированы композиты кадмий-пироуглерод и кадмий-углеродное волокно, электрохимические характеристики которых относительно процесса внедрения (извлечения) лития выгодно сочетают в себе высокую удельную ёмкость литий-кадмиевых сплавов с хорошей обратимостью по току и механической стабильностью литированных углеграфитовых матриц. Благодаря матрице, обеспечивающей быструю диффузию лития, в значительной степени нивелируется недостаток дисперсной фазы литированного кадмия-значительное снижение коэффициента диффузии лития в кадмии.

Практическая значимость.

Показана принципиальная возможность увеличения электрохимических характеристик углеграфитовых анодов литий-ионных аккумуляторов посредством допирования их кадмием с образованием композитных материалов кадмий-углерод.

Корректно определены кинетические и диффузионные параметры электрохимического внедрения-извлечения лития в модельные электроды из углеграфитовых композитов кадмия и кремния, важные для оценки характеристик реальных анодов литий-ионных аккумуляторов.

Теория и практика примененных релаксационных методов используется в специальных курсах «Электрохимические методы исследования» и «Химические источники тока» при подготовке студентов Саратовского госуниверситета по специальности «Электрохимия».

Апробация работы. Основные результаты диссертации были представлены на IV Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» (Саратов, 1999); на II Международном симпозиуме «Приоритетные направления в развитии источников тока» (Плес, 2001), на VII Международной научно-технической Конференции студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» (Москва, 2001); на III Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2001); на VII Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» (Саратов, 2002); на I Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах-ФАГРАН-2002» (Воронеж-2002); на IV Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2003); на VII Международном Совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2004), на III Международном симпозиуме «Приоритетные направления в развитии химических источников тока» (Плес, 2004); на 55 Ежегодном Совещании Международного электрохимического общества (Греция, Солоники, 2004); на VI Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» (Саратов, 2005).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 17 печатных работ, в том числе 3 статьи в центральной печати.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, включая литературный обзор, выводов, списка цитируемой литературы (259 наименований) и приложения. Работа изложена на 210 страницах машинописного текста, содержит 81 рисунок и 30 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулирована суть проблемы создания литий-ионных аккумуляторов, подчеркнута актуальность разработки композиционных анодов, альтернативных углеграфитовым материалам и сплавам лития. Поставлены цели и задачи настоящего исследования, результаты которых выносятся на защиту.

В первой главе анализируются литературные данные в рамках трех разделов.

Первый раздел посвящен обсуждению особенностей основных видов углеродных материалов, пригодных для изготовления анодов литий-ионных аккумуляторов. Рассматривается связь емкостных и диффузионных характеристик углеграфитового анода с его структурными параметрами и причины разногласия данных, полученных различными авторами. Показано, что для корректного определения кинетических и диффузионных параметров интеркаляции лития необходимо применять комплекс релаксационных методов, отдавая предпочтение методам, осуществляемым в условиях малых концентрационных возмущений.

Во втором разделе представлены многочисленные методы объемного и поверхностного модифицирования углеродных материалов с целью улучшения их электрохимических характеристик: удельной емкости, обратимости по току, коэффициентов диффузии лития.

Третий раздел включает в себя анализ литературы по применению сплавов и интерметаллидов металлов для получения литий-аккумулирующих композитов.

Во второй главе приведены методы и условия синтеза тонкопленочных углеграфитовых матриц, литий-аккумулирующих допантов (Cd, Si), а также композитов на их основе. Описаны использованные в работе методы исследования (гальваностатическое циклирование, вольтамперометрия при контролируемом потенциале, импульсные методы гальваностатического и потенциостатического включения, кулонометрическое титрование), для которых представлены теоретические уравнения, применяемая аппаратура и режимы измерений. Для аналитических целей использовались гравиметрия, фотометрический и рентгенофазовый анализ.

Третья глава посвящена определению электрохимических характеристик различных углеграфитовых материалов с целью выбора матриц для синтеза композитных электродов.

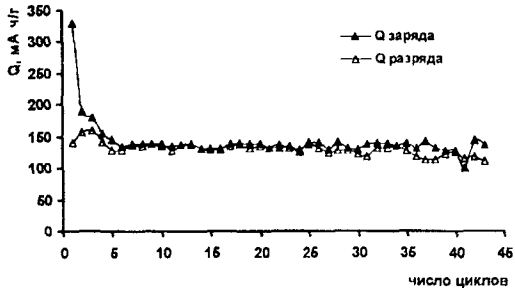

Рис. 1. Зависимость удельной емкости заряда и разряда от числа циклов для пироуглерода

Для тонкопленочного литированного пироуглерода *на рисунке 1* наглядно продемонстрирована стабильность циклической работы в интервале плотностей тока разряда 0,02-2,00 мА/см^2, практически со 100 %-ной кулоновской эффективностью (КЭ) и средней емкостью около 135 мА·ч/г в интервале циклирования 0,05-0,50В. Ток саморазряда составил $2{,}9\cdot10^{-4}$ мА/см^2.

В отличие от пироуглерода, углеродные пленки, полученные плазменным методом из различных прекурсоров (ацетилен, этанол, толуол), показали низкие значения удельных емкостей и в дальнейшем не исследовались.

Для углеродного волокна, уже начиная со второго цикла, КЭ близка к 100%. Удельная емкость волокна при циклировании в интервале потенциалов 0,01-0,50В составила около 100 мА·ч/г и оставалась постоянной при изменении поляризующего тока от 6,67 до 41,67 мА/г. Коэффициент использования (КИ) равен в среднем 92%, свидетельствуя о практически полном участии лития в циклировании. Ток саморазряда в процессе хранения электрода составил 0,2 мА/г.

С помощью потенциостатического и гальваностатического импульсных методов показано, что процесс интеркаляции-деинтеркаляции лития в пироуглеродную матрицу лимитируется переносом заряда через пассивную пленку и диффузией лития в объеме электрода. Соответствующие параметры отклика ячейки (ток или потенциал) подчиняются уравнениям (1-4). Уравнения (2) и (3) являются асимптотическими приближениями уравнения (1) соответственно при малых $t<<L^2/D$ и при больших $t>>L^2/D$ временах:

$$i = \frac{2\Delta E}{R_{sei}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha_n^2 Dt/L^2)}{1+2\alpha_n/Sin(2\alpha_n)} \qquad (1)$$

$$i = \frac{\Delta E}{R_{sei}}\left(1-\frac{2h\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}}\right) \qquad (2)$$

$$\ln i = \ln \frac{2\Delta E}{R_{sei}\left(1+2\alpha_1/Sin2\alpha_1\right)} - \frac{\alpha_1^2 D}{L^2}t \qquad (3)$$

$$\Delta E = i\frac{d\Delta E_{nn}}{di} = \frac{2i}{nF}\cdot\frac{dE}{dc}\sqrt{\frac{t}{\pi D}} \quad (\text{при } t<0{,}5L^2/D) \qquad (4)$$

где ΔE-общая поляризация электрода, $\Delta E_{пп}$ -падение потенциала в пассивной пленке; $R_{пол}$-поляризационное сопротивление пассивирующего слоя, L -толщина пленки, t время, D -коэффициент диффузии лития, α- n-ый положительный корень уравнения: $\alpha\, tg\alpha = hL$, где h-характеристический параметр, определяющий вид $i(t)$-кривых: $h = -(dE/dc)/nFDR_{пл}$, dE/dc-производная потенциала электрода по его составу.

Полученные поляризационные сопротивления пассивирующих слоев на пироуглеродных пленках при начальном потенциале 0,01В (20-100 Ом·см^2 для различных образцов) и коэффициенты диффузии лития (~10^{-9}см^2/с) хорошо согласуются с результатами полномасштабных исследований этого объекта, проведенных К И Придатко и А.В.Иванищевым.

Наряду с пироуглеродом, кинетические измерения с использованием комплексного подхода, проведены на углеродном волокне (УВ). Для волокна, как и для пироуглерода, характерна линейная зависимость тока от времени в координатах I-$\sqrt{t}$ (*Рис 2*), что говорит о смешанном контроле процесса (*уравнение 2*): замедленности переноса заряда через пассивную пленку и диффузии лития в объеме электрода.

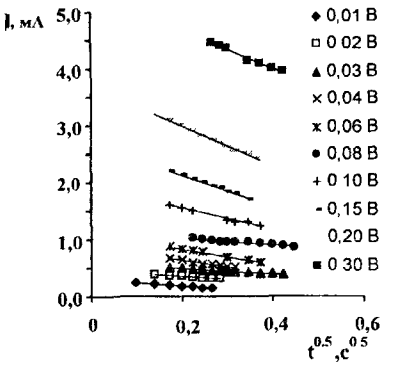

Рис. 2 Зависимости I-$t^{1/2}$ для различных поляризаций углеродного волокна, начальный потенциал 0.01В, время релаксации анодного тока до 0,2 с

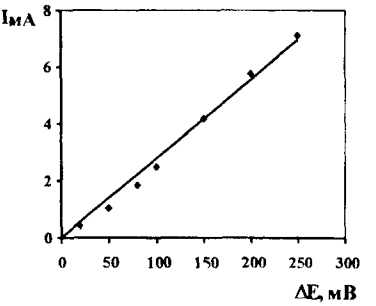

Рис. 3. Поляризационная характеристика для углеродного волокна

Следует заметить, что при малых временах измерения можно пренебречь цилиндрической симметрией волокна и рассматривать фронт диффузии как плоский, поскольку глубина диффузионного проникновения лития за время измерения гораздо меньше диаметра волокна Экстраполяция прямых в координатах I-$\sqrt{t}$ на нулевой момент времени дает значения кинетического тока, не осложненного диффузиейЗависимость кинетических токов от величины поляризации (*Рис 3*) линейна с поляризационным сопротивлением порядка 50-100 Ом для различных образцов Линейность поляризационной характеристики в широком интервале потенциалов

говорит о том, что кинетика определяется ионпроводящими свойствами пассивирующей пленки, а не замедленностью переноса электрона.

Падение тока во времени практически до нуля после включения импульса потенциала определенной амплитуды протекает очень длительно (1-3 часа), в отличие от пироуглеродных пленок (100-120с) Это связано с гораздо меньшим коэффициентом диффузии лития по углеродной матрице Зависимости тока от времени при больших временах (до 1000 с) линеаризовались в координатах *ln I-t* в соответствии с *уравнением 5*, учитывающим цилиндрическую симметрию волокна.

$$ln\ I(t)=Const-\frac{\beta^2_n\ D\cdot t}{r^2_0} \qquad (5)$$

где β_n –корни функции Бесселя первого рода нулевого порядка, *D*-химический коэффициент диффузии лития, *t*-время r_0-радиус волокна

Химический коэффициент диффузии лития по углеродному волокну составил $1{,}2\cdot10^{-11}$см^2/с, что на два порядка ниже графитизированных углеродных матриц, вследствие отличия их структуры от волокна. Импульсный метод гальваностатического включения был применен как альтернативный для определения кинетических и диффузионных характеристик электрохимической деинтеркаляции лития из углеродных материалов, который подтвердил данные, полученные для пироуглеродных пленок и углеродного волокна импульсным методом потенциостатического включения.

На основании анализа полученных электрохимических характеристик можно сказать что, пироуглерод и углеродное волокно представляют собой хорошую матрицу для создания композитных электродов благодаря высокой циклируемости, механической стабильности при циклировании, возможности образования электроактивных литий-углеродных соединений, дающих свой вклад в общую удельную ёмкость композитного электрода, хорошей сохранности заряда К тому же углеродное волокно, является доступным материалом, поскольку производится в промышленном масштабе для других целей. Но, вместе с тем, недостатком данных материалов является их достаточно низкая удельная емкость по литию при сравнении с литиевыми сплавами.

Четвертая глава посвящена изучению тонкопленочного кадмиевого электрода, который получали методами химического и электрохимического осаждения металла. Кадмий использовался впоследствии при синтезе композитов как активный компонент при сплавлении с литием Анализ циклических характеристик данного объекта показал их высокие значения на начальных циклах Коэффициент использования на втором цикле составляет 68%, что в 2,5-3,0 раза выше пирометаллургических образцов Мы связываем это с большей дисперсностью зерна тонкопленочного кадмия. Однако, высокие зарядные и разрядные емкости (617 и 422 мА ч/г, соответственно) с циклированием деградируют и на 13 цикле составляют ~90 мА ч/г, но что интересно, с сохранением КЭ на довольно высоком уровне 84%, и снижением КИ до 14% Объяснение этому дано с позиций изменения морфологической структуры электрода при циклических испытаниях Существенное уменьшение КИ свидетельствует о том, что доля кадмия, участвующая в сплавлении с литием, постоянно уменьшается. При экстракции лития зерно кадмия сжимается и вследствие нарушения сплошности пассивирующей пленки обволакивается

продуктами разложения электролита, теряя электрический контакт с соседними зернами. Данный участок активной массы выводится из циклирования. Схематически это можно отобразить *рисунком 4*.

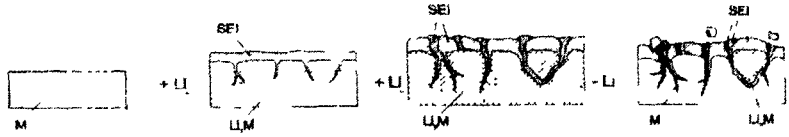

Рис. 4. Модель образования пассивной пленки на металлах, образующих литиевые сплавы

Уменьшение емкости при длительном циклировании в случае тонких пленок отмечается в литературе и для других по природе электродов: Sn, Bi, Al.

Как и для углеграфитовых материалов, были применены потенциостатический и гальваностатический импульсные методы для определения кинетических и диффузионных параметров процесса внедрения-извлечения лития в кадмий

Поляризационное сопротивление при потенциале 0,01В составило 3,0-6,5 Ом·см^2, что значительно меньше сопротивления пассивирующих слоев на углеграфитовых матрицах Мы связываем это с влиянием концентрации лития в кадмиевом сплаве на проводимость пассивирующей пленки. На *рисунке 5* приведены зависимости сопротивления пассивной пленки как функции начального потенциала (состава электрода по литию). Анализ кривых показывает, что сопротивление пассивной пленки увеличивается до потенциала 100 мВ, далее стабилизируется в интервале существования фазы LiCd (100-300 мВ) и вновь возрастает по мере обеднения электрода по Li. Особенно сильные изменения проводимости пассивирующего слоя наблюдаются при потенциалах ниже 60 мВ и выше 339 мВ, при которых в составе электрода преобладают фазы Li_3Cd и $LiCd_3$, соответственно. При переходе к потенциалам положительнее 60 мВ в составе электрода преобладает фаза LiCd. образующаяся из фазы Li_3Cd Это приводит к сильному изменению параметров решетки, т к плотность фазы LiCd – 5,30 г/см^3, в 2 раза выше плотности фазы Li_3Cd 2,88 г/см^3 Образование фазы LiCd, исходя из этих данных, приводит к сжатию кристаллической решетки. Результатом является увеличение толщины пассивной пленки вследствие появления в ней микротрещин, пор при изменении морфологической структуры электрода. Рост толщины пленки приводит к росту ее сопротивления и появлению максимумов в зависимости от начального потенциала.

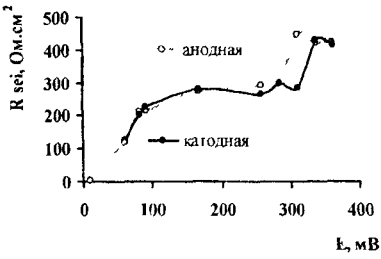

Рис. 5. Зависимость сопротивления пассивной пленки от начального потенциала тонкопленочного кадмиевого электрода

Пошаговый вариант потенциостатического импульсного метода позволил в условиях малых концентрационных возмущений наряду с сопротивлением пассивной пленки определять и коэффициенты диффузии лития (*Рис.6*)

Последний является наиболее чувствительным параметром, зависящим от структуры электрода. В случае твердофазных процессов этот параметр зависит от концентрации лития в составе электрода, также как и поляризационное сопротивление пассивных пленок. Для того, чтобы оценить коэффициент диффузии (D) лития в сплаве, кривые отклика тока электрода регистрировались при малых амплитудах поляризации в интервале потенциалов 0,07-0,35 В, где существует фаза LiCd в широкой области гомогенности по составу

Как альтернативный для определения R_{ct} и D_{Li} применялся импульсный гальваностатический метод

Коэффициенты диффузии Li, имели порядок значений 10^{-11} -10^{-14}см^2/с, что гораздо ниже значений, известных для массивных электродов из LiCd-сплава (10^{-10} см^2/с) и для углеродных пленок (10^{-9} см^2/с) Величина коэффициента диффузии химически осажденного кадмия незначительно меньше, чем для электроосажденного кадмия, что мы объясняем большей дисперсностью зерна

Наблюдается аномальная тенденция уменьшения D с уменьшением концентрации лития, что, скорее всего, связано с явлением изменения параметров решетки (сжатия её) при извлечении лития.

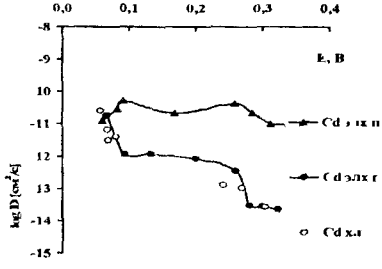

Рис. 6. Зависимость коэффициента диффузии лития от начального потенциала тонкопленочного кадмия (○●-гальваностатический метод, ▲-потенциостатический метод)

Впервые установленное для тонкопленочного кадмия значительное уменьшение коэффициентов диффузии описано в литературе также для тонких металлических пленок Al, Bi, Sn и объяснено именно влиянием их морфологической структуры: сокращением межзеренных границ, кристаллографическим несовершенством и пористостью электроосажденных слоев металла.

Сравнение коэффициентов диффузии, полученных при анодном и катодном процессах, показывает, что когда происходит внедрение Li в решетку Cd (катодный процесс), коэффициенты диффузии несколько выше, чем при анодном окислении сплава Мы полагаем, что увеличение параметра решетки при сплавлении лития с кадмием способствует более тесному контакту кристаллитов, тогда как при анодном извлечении лития происходит сжатие кристаллитов и потеря их контакта между собой и токоотводом.

Высокие электрохимические характеристики кадмия при длительном циклировании могут быть реализованы в композитных электродах, в которых матрица обеспечивает быструю диффузию лития и сдерживает объемные изменения параметров решетки кадмия.

В пятой главе приведены результаты определения электрохимических характеристик композитов кадмия и кремния с матрицами из пироуглерода и углеродного волокна.

При циклировании композита кадмий-пироуглерод на зарядно-разрядной кривой (*Рис 7*) проявляются плато, характерные для кадмиевого электрода в области 0,26-0,35 В и наиболее протяженное плато, дающее почти половину всей емкости в области 0,02-0,05 В. Кроме того, площадка при потенциалах 0,10-0,13 В показывает вклад углеродной составляющей композита.

Сравнение модельных кадмий-углеродных пленок по величине удельного заряда с пироуглеродными пленками (≈180 мА·ч/г в интервале потенциалов 0,01-0,50 В) показало, что допирование кадмием увеличивает стабильную удельную емкость в 2,5-3,0 раза, при этом коэффициент эффективности равен 96 %, коэффициент использования - 100% и не наблюдается видимых признаков механического разрушения электродов.

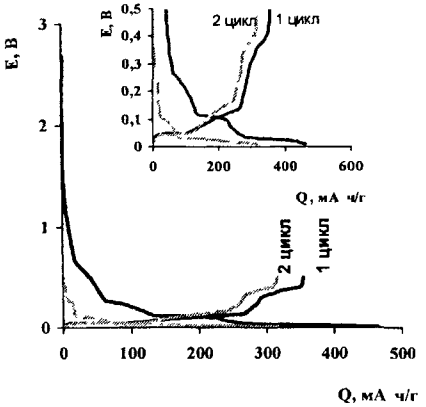

Рис. 7 Кривые заряда-разряда для кадмий-углеродной тонкой пленки (26 ат % Cd)

Плотность тока саморазряда составила 3,7 10^{-4} мА/см^2

Независимость удельной емкости от содержания кадмия в интервале 8-26 ат.%Cd свидетельствует об основном вкладе в этот параметр кадмиевой составляющей композита.

На *рисунке 8* приведены сравнительные данные по удельной емкости тонких пленок пироуглерода, кадмия и композита кадмий-углерод при многократном циклировании, из которых видно что композит имеет стабильные и более высокие значения емкости

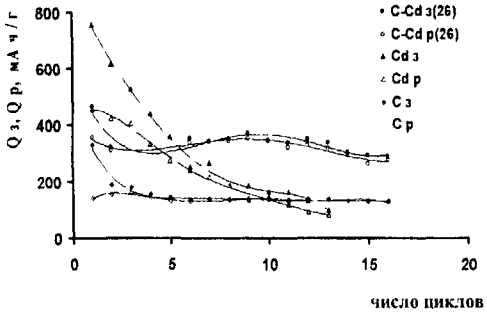

Рис. 8. Изменение зарядных и разрядных емкостей в ходе многократного циклирования пироуглеродного, кадмиевого и кадмий-углеродного электродов (интервал циклирования 0,01-0,50 В)

Для композита кадмий (1ат %)-углеродное волокно удельная емкость оказалась в 1,3 раза больше по сравнению с исходным углеродным волокном при циклировании в интервале потенциалов 0,01-0,50 В.

Попытки увеличить содержание кадмия в волокне методом электроосаждения не привели к желаемым результатам вследствие дендритообразования, в связи с чем был использован химический метод введения кадмия в волокно.

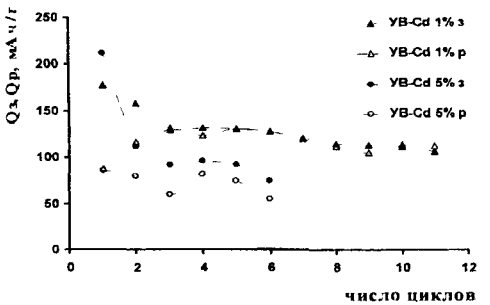

Рис. 9. Изменение зарядных и разрядных емкостей при циклировании для электродов Cd-УВ с электрохимическим (1 ат %) и химическим (5 ат %) осаждением кадмия

Для композитов, синтезированных химическим осаждением кадмия (1 ат.%) на УВ получены зарядно-разрядные емкости в 1,5 раза выше подобных характеристик для образца с электрохимически осажденным кадмием. Увеличение концентрации кадмия до 5 ат % показало гораздо более низкие характеристики по удельной емкости, КЭ и КИ (*Рис 9*), чем для образцов с 1 ат.% кадмия.

С целью определения поляризационного сопротивления пассивных пленок и коэффициента диффузии лития в композитных системах были использованы импульсные методы потенциостатического и гальваностатического включения. Для композита кадмий-углерод на *рисунке 10* приведены типичные зависимости тока от времени в линейных координатах i-$\sqrt{t}$, свидетельствуя о смешанном контроле процесса. По отсечкам прямых на оси ординат (или из уравнений регрессии) были определены кинетические токи в зависимости от амплитуды импульса. Полученные поляризационные характеристики приведены *на рисунке 11*.

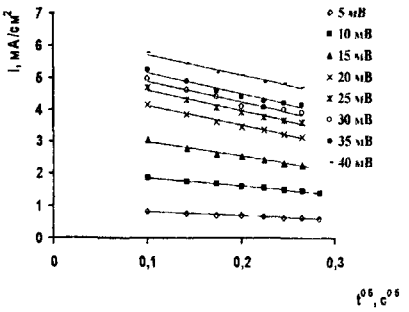

Рис.10. Типичные зависимости i-$\sqrt{t}$ при временах до 0,1с для тонкопленочного композита кадмий-пироуглерод. Енач=0,01 В, на графике приведены амплитуды поляризации

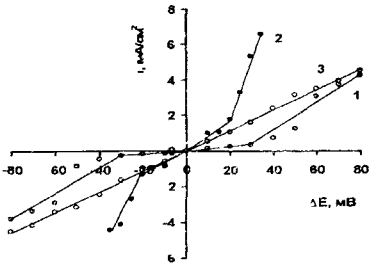

Рис. 11. Поляризационная характеристика кинетического тока интеркаляции-деинтеркаляции лития для тонкопленочного композита кадмий-пироуглерод (1-8, 2-26 ат %Cd) и пироуглеродной пленки (3)

В отличие от литированного пироуглерода для композита кадмий-пироуглерод наблюдаются два линейных участка с разными наклонами. Вблизи начального потенциала 0,01В процесс интеркаляции-деинтеркаляции лития осуществляется в пироуглеродной фазе, тогда как при поляризациях более ±0,02В линейное возрастание тока может быть объяснено совместным участием в процессе внедрения-извлечения лития фаз литированного углерода LiC_6 и интерметаллида Li_3Cd Сопротивление пассивного слоя на участке малых потенциалов близко к углеродному, а при более высоких потенциалах сопротивление пассивного слоя принимает величину, характерную для кадмия (10, 4 и 5 Ом·см^2 для 8, 13 и 26 ат.% кадмия, соответственно).

Необходимо заметить, что т к. система Cd-C представляет собой композит, пассивирующая пленка скорее всего имеет неоднородную проводимость в связи с тем, что на поверхности присутствуют как фазы литированного кадмия, так и литированного углерода с различной активностью лития. При тех потенциалах электрода, где деинтеркаляция лития может осуществляться из двух фаз одновременно, определяемое поляризационное сопротивление будет являться некоторой эффективной характеристикой Такие же суждения можно применить и к коэффициентам диффузии лития в композитном электроде. Коэффициент диффузии является некоторой эффективной характеристикой, т к. диффузия лития может осуществляться как по фазе литий-кадмий, так и по фазе углерода

Поляризационные сопротивления и коэффициенты диффузии при различных начальных потенциалах определялись с помощью пошагового варианта потенциостатического импульсного метода при тех же начальных потенциалах, что и для кадмиевого электрода

На *рисунке 12* приведены соответствующие данные по сопротивлению пассивной пленки как функции различных начальных потенциалов для композита с содержанием кадмия 10 и 20 ат %.

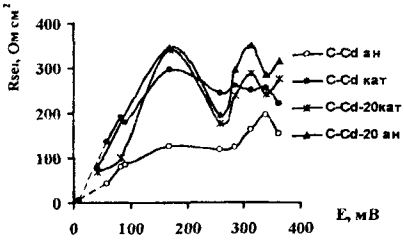

Рис. 12 Зависимость сопротивления пассивной пленки от начального потенциала кадмий-углеродного электрода (10 и 20 ат % Cd)

Анализ данных по сопротивлению пассивирующей пленки композита с 10 ат.% кадмия показывает, что в случае катодного процесса имеет место дополнительное торможение, природа которого не ясна. Кроме того, сопротивление пассивной пленки существенно возрастает до 100 мВ и далее практически мало изменяется с начальным потенциалом, проявляя незначительные пики при потенциалах 0,168 и 0,339 В. С увеличением количества кадмия в композите до 20 ат.% сопротивление пленки в пиковых точках растет.

Изменение сопротивления пассивной пленки с потенциалом мы связываем с изменением активности лития в интерметаллической фазе. Первый из обозначенных потенциалов фактически соответствует преобладанию в составе электрода фазы LiCd, образующейся из фазы Li_3Cd с ростом потенциала Второй пик-фазе $LiCd_3$.

В случае кадмиевого тонкопленочного электрода прохождение сопротивления пленки через максимум отмечается при потенциалах 0,168 В (слабый пик) и 0,310 В, как и в случае композитного электрода кадмий-пирографит

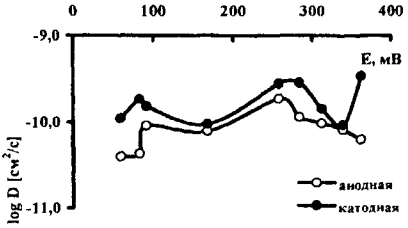

Рис. 13 Зависимость коэффициента диффузии лития от начального потенциала для кадмий-углеродного электрода (10 ат % Cd) (импульсный потенциостатический метод)

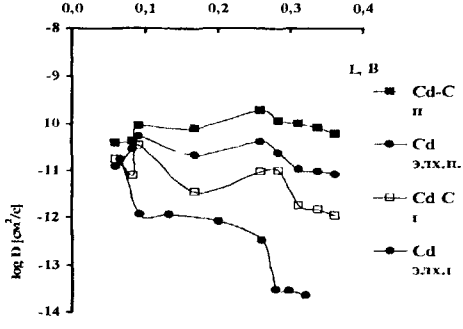

Рис. 14 Зависимость коэффициента диффузии из-влечения лития от потенциала в Cd-C (10 ат % Cd) и Cd тонкие пленки (данные импульсных потенцио-статического и гальваностатического методов)

Согласно *рисунку 13* мы можем отметить почти симбатное изменение коэффициента диффузии с потенциалом для анодного и катодного процессов.При вышеуказанных потенциалах образования литий-кадмиевых фаз с высокой плотностью на кривых наблюдается понижение коэффициентов диффузии Катодные коэффициенты диффузии несколько выше анодных, что не исключает возможного влияния изменения морфологической структуры литиевых сплавов кадмия в процессе заряда-разряда

Сравнение данных по коэффициентам диффузии лития в Cd и Cd-C пленочных электродах *(рис 14)* показывает, что для последнего он выше. Это связано с тем, что углерод выполняет функцию матрицы,которая не только сдерживает объемные изменения фазы LiCd при анодном окислении лития. предупреждая пассиванию отдельных зерен, а также обеспечивает более быстрое передвижение ионов лития по углеродной структуре.

Коэффициент диффузии в этом случае гораздо выше диффузионного параметра для кадмиевого тонкопленочного электрода.

Для подтверждения важности роли углеграфитовой матрицы в переносе лития нами был синтезирован **композит кадмий-медь**, в котором медная матрица не является активной к литию и не может участвовать в его массопереносе. Полученные значения *D* по порядку величин близки к тонкопленочному кадмию.

Таким образом, явно прослеживается вклад углеграфитовой матрицы в обеспечение быстрой доставки потенциалопределяющих частиц благодаря ее слоистой структуре.

Подобно композиту кадмий-пироуглерод кинетические исследования были выполнены для системы кадмий-углеродное волокно. Импульсным потенциостатическим методом было установлено, что зависимость кинетических токов от величины поляризации кадмий-углеродного волокна линейна с поляризационным сопротивлением 36 Ом, что ниже в 1,4-2,8 раза в сравнении с углеродным волокном. Это подтверждает существенное влияние кадмия как допирующей добавки на кинетику процесса. Линейность поляризационых характеристик в широком интервале потенциалов говорит о том, что кинетика определяется ионпроводящими свойствами пассивирующей пленки, а не замедленностью переноса электрона. Незначительная концентрация кадмия в волокне практически не изменила значения химического коэффициента диффузии лития в композите по матрице углеродного волокна ($0{,}9\ 10^{-11}$ см^2/с), которое близко к коэффициенту диффузии лития в углеродном волокне ($1{,}2 \cdot 10^{-11}$ см^2/с).

Углеродное волокно с химически осажденным кадмием имеет сопротивление пассивирующей пленки в интервале потенциалов 60-360 мВ (*Рис 15*) такого же порядка значений, как и для системы пирографит – кадмий. Отсутствие максимумов зависимости сопротивления пассивирующей пленки от начального потенциала, как это было выявлено для электрода пирографит – кадмий объяснено малой концентрацией кадмия в составе электрода (1 ат.%).

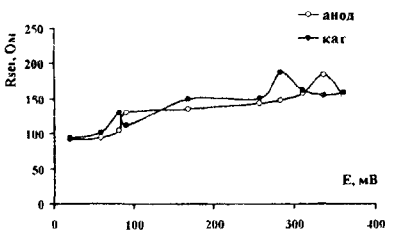

Рис. 15 Зависимость сопротивления пассивной пленки от начального потенциала композита кадмий-углеродное волокно (химическое осаждение, 1 ат % Cd)

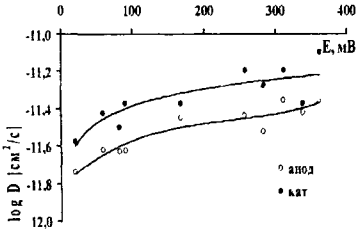

Рис. 16 Зависимость коэффициента диффузии лития от начального потенциала композита кадмии-углеродное волокно (химическое осаждение, 1 ат % Cd)

На *рисунке 16* показаны зависимости коэффициенты диффузии от начального потенциала при анодном извлечении и катодном внедрении лития в электрод УВ – Cd Как и в случае системы пирографит – кадмий коэффициент диффузии лития при катодном процессе несколько выше, чем при анодном Кроме того, наблюдается его увеличение с ростом начального потенциала. В основном диффузия идет по матрице углеродного волокна, и увеличение коэффициента диффузии объясняется уменьшением концентрации лития в электроде. Факт роста коэффициента диффузии лития с уменьшением его концентрации в интеркалятах подтверждается многочисленными литературными данными

Известно, что наряду с кадмием, кремний относится к числу элементов достаточно активно аккумулирующих литий с образованием различных интерметаллических фаз Поэтому в работе были синтезированы тонкопленочные композиты кремний-пироуглерод двумя методами· 1) пиролизом паров. переносимых газом-носителем аргоном из раствора диметилдихлорсилана (ДМДХС) в толуоле с концентрацией кремнийсодержащего прекурсора 17 об %, 5 об.% и 1об.%, 2) осаждением кремния на пироуглеродную пленку путем активации газовой фазы моносилана в СВЧ-плазме с электронным циклотронным резонансом (ЭЦР)

По первому методу синтеза только композиты с 1об.% ДМДХС показали при циклировании удельные емкости на уровне пироуглерода, а при большем содержании источника кремния наблюдалось резкое снижение электрохимических характеристик по удельной емкости, КЭ и КИ Кривые заряда-разряда в отличие от пироуглерода и композита кадмий-углерод характеризуются плавным изменением потенциала во времени практически без задержек (*Рис 17*) Плотность тока саморазряда составила $8{,}5 \cdot 10^{-4}$ мА/см^2.

При анализе зарядно-разрядных характеристик композитов кремний-пироуглерод, полученных вторым методом синтеза, обращают на себя внимание очень высокие ёмкости кремний-углеродных плёнок. На втором и третьем циклах разрядная удельная емкость превосходит теоретическое значение для фазы LiC_6 примерно в 1,8 раза.

Причиной этого является дополнительное связывание лития кремнием. Хотя электрод запасает достаточно большое количество лития, отдача на 3^{ем}цикле составляет всего 62% от этой величины При циклировании (~15 циклов) наблюдается деградация удельной емкости.

Кинетические измерения показали, как и для композита кадмий-пироуглерод снижение сопротивления пассивных слоев, вследствие повышенной активности лития в кремниевой фазе Коэффициент диффузии сопоставим со значением для пироуглеродной матрицы

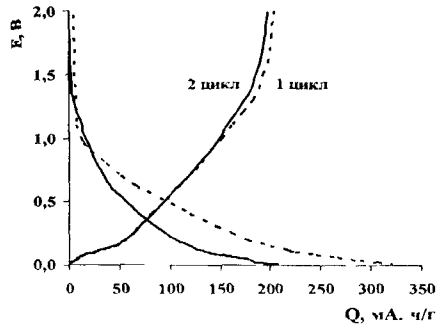

Рис. 17. *Кривые заряда-разряда для кремний-углеродной тонкой пленки i–0 02 мА/см*^{2}

Выводы:

1 С целью выбора углеграфитовых матриц для синтеза литий-аккумулирующих композитных электродов определены их важнейшие электрохимические характеристики удельная емкость по литию, коэффициенты эффективности и использования, профили изменения потенциала во времени для тонких пленок углерода и углеродного волокна.

2 С применением комплекса релаксационных электрохимических методов показано, что электрохимические характеристики углеграфитовых матриц: пироуглерода и углеродного волокна определяются ионпроводящими свойствами твердоэлектролитной пассивирующей пленки и диффузией лития в углероде.

3. Определены электрохимические характеристики тонких пленок кадмия в качестве литий-аккумулирующего допанта композита на основе углеграфитовых матриц Показано, что пассивирующие пленки на литированном кадмии обладают меньшим удельным сопротивлением по сравнению с литированным углеродом, особенно в области потенциалов существования фазы Li_3Cd.

4. Показано, что для тонкопленочных структур металлического кадмия на начальных циклах получены высокие удельные ёмкости, коэффициенты эффективности и использования, по сравнению с пирометаллургическим образцом. Коэффициент диффузии лития на порядок и более ниже, чем для массивных электродов Объяснение дано с позиций морфологической структуры литий-кадмиевых сплавов

5. Разработаны методы и синтезированы модельные композиты кадмий-углерод, кадмий-углеродное волокно, кремний-углерод Для кадмий-углеродных композитов показаны высокие значения удельных емкостей по литию, коэффициенты эффективности и использования.

6 С помощью комплекса релаксационных электрохимических методов показана важная роль природы матрицы композитов в массопереносе лития в объеме электрода, а также влияние литированных допантов (кадмий, кремний) на поляризационное сопротивление пассивирующих слоев и эффективные коэффициенты диффузии лития Показана зависимость этих кинетических параметров от состава композита.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В РАБОТАХ:

1. *Волгин М А, Гридина Н А, Коноплянцева Н А, Гайворонская Л Н, Тихонова С П* Кинетика электрохимической интеркаляции лития в углеродное волокно на основе полиакрилонитрила // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики. Материалы IV Междунар конф Саратов Изд-во Сарат. ун-та, 1999 – С. 10–12.

2. *Гайворонская Л Н , Тихонова С П , Червова М А* Электрохимическое поведение углеродных волокон, допированных бором и азотом в растворе 1 М $LiClO_4$ в органических растворителях // Химия: Состояние и перспективы научных исследований на пороге третьего тысячелетия: Сб. ст. молодых ученых. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1999. – С.27–28

3. *Волгин М А , Куликова Л Н , Коноплянцева Н А , Гридина Н А , Львов А Л.* Электрохимическое поведение углеродных волокон на основе полиакрилонитрила, допированных бором и кадмием // Электрохимическая энергетика –2001 –Т.1, №1,2. –С.50–55.

4 *Волгин М А , Куликова Л Н , Коноплянцева Н А , Гридина Н А , Львов А Л* Электрохимическая интеркаляция лития в тонкие углеродные пленки допированные кадмием // Электрохимическая энергетика –2001. Т 1, №3 С. 33–38

5. *Волгин М А , Чуриков А В , Куликова Л Н , Коноплянцева Н А , Гридина Н А , Львов А Л* Электрохимическая интеркаляция лития в углеродные пленки, модифицированные кадмием // Приоритетные направления в развитии источников тока: Материалы II Междунар. симп – Плес: Изд-во Иван. гос. хим.-технол. ун-та, 2001 – С. 49–50.

6 *Куликова Л Н* Электрохимическая интеркаляция лития в углеродные материалы, допированные кадмием // Радиоэлектроника, электротехника и энергетика. Седьмая Междунар научно-техн. конф студентов и аспирантов. – М. Изд-во Моск. энерг ин-та, 2001. Т.3. –С.82.

7. *Волгин М А , Чуриков А В , Куликова Л Н.* Электрохимическая интеркаляция лития в углеродные материалы, модифицированные бором и кадмием // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез докл III Всерос. конф молодых ученых. - Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2001 - С 228.

8 *Волгин М А , Чуриков А В , Куликова Л Н , Коноплянцева Н А , Гридина Н А , Львов А Л.* Электрохимическая интеркаляция лития в композиты углеграфитовых материалов с дисперсно-распределенной фазой кадмия // Материалы VII Междунар. конф. «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики». – Саратов: Изд-во Сарат ун-та, 2002. – С 36–38

9 *Куликова Л Н , Волгин М А , Чуриков А В , Коноплянцева Н А , Львов А Л* Электрохимическое внедрение лития в тонкие кадмиевые и углеродные пленки, модифицированные кадмием // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН-2002». Материалы I Всерос конф. - Воронеж Изд-во Воронеж. гос ун-та, 2002 – С 83–84

10. *Куликова Л Н , Волгин М А* Электрохимическое поведение тонких кадмиевых пленок // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. Тез докл IV Всерос конф молодых ученых. Саратов Юл, 2003. – С 235.

11 *Придатко К И , Куликова Л Н , Волгин М А , Чуриков А В , Гридина Н А* Композитные материалы для литиевых аккумуляторов: синтез и исследование электро-

химического поведения // Фундаментальные проблемы ионики твердого тела: VII Междунар. совещ. – Черноголовка, 2004. –С. 82.

12 *Куликова Л Н, Волгин М А* Кадмийсодержащие композиты – новые перспективные материалы для литий-ионных аккумуляторов// Приоритетные направления в развитии химических источников тока: Материалы III Междунар. симп – Плес: Изд-во Иван гос хим -технол. ун-та, 2004. – С. 66–68.

13. *Churikov A V, Volgin M A, Zobenkova V A, Pridatko K I, Ivanischev A V, Kulikova L N, Gridina N A* Field- and Light-Induced Diffusion Processes in Non-Stoichiometric Lithium Compounds // Abstracts of 55-th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry. –Thessaloniki, Greece, 2004. – Vol.2 – P.1200.

14. *Куликова Л Н* Кадмий-углеродные композиты альтернативные аноды литий-ионных аккумуляторов // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии· Сб. науч. ст молодых ученых, посвящ 75-летию хим фак-та СГУ – Саратов· Научная книга, 2004. – С 244–248.

15 *Волгин М А, Куликова Л Н* Электрохимическое сплавообразование лития с тонкими пленками кадмия // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики. Материалы VI Междунар. конф – Саратов· Изд-во Сарат ун-та, 2005. – С.459–462.

16 *Волгин М А, Куликова Л Н* Синтез и исследование электрохимических характеристик, содержащих дисперсный кремний // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы VI Междунар. конф – Саратов· Изд-во Сарат. ун-та, 2005. – С.496–500.

17 *Куликова Л Н Волгин М А, Львов А Л* Кадмиевые композитные материалы для литиевых аккумуляторов: синтез и исследование электрохимического поведения // Электрохимия. – 2005 –Т 41, №6 - С 702–706 (Kulikova L.N., Volgin M.A., L'vov A L Cadmium composite materials for lithium batteries: Synthesis and investigation of electrochemical behavior // Russ Journal of Electrochemistry – 2005 - Vol 41, №6. – P. 620–624).

КУЛИКОВА ЛАРИСА НИКОЛАЕВНА

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛИТИЙ-АККУМУЛИРУЮЩИХ УГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ, КАДМИЯ, КРЕМНИЯ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

02 00 05 – электрохимия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Подписано в печать 26 05 06
Формат 60×84 1/16 Объем 1,0 п л Гираж 100 экз Заказ 77

Типография Издательства Саратовского университета
410012, Саратов, Астраханская, 83

14818

06 14818