

На правах рукописи



ПРИДАТКО КИРИЛЛ ИГОРЕВИЧ

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВНЕДРЕНИЕ ЛИТИЯ
В УГЛЕРОД И ОЛОВО: ИССЛЕДОВАНИЕ
РЕЛАКСАЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ**

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 **Михайлова А.М.**

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Чувашкин А.Н.

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

Защита состоится 28 мая 2004 г. в 14⁰⁰ 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, 83,1 корп., химический факультет.

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

Автореферат разослан 21 апреля 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



О.В.Федотова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

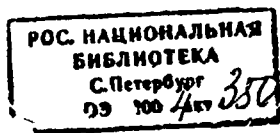
Актуальность темы. Обширный и быстро развивающийся мировой рынок литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) требует постоянного совершенствования производимых источников тока и разработки новых типов. Эффективным способом повышения удельных характеристик ЛИА является поиск новых интеркалируемых литием материалов, применяемых в качестве активного вещества анода и катода. В качестве активного анодного материала ЛИА в настоящее время широко применяется графит и разнообразные углеродные материалы, однако уже существует новое поколение литиевых аккумуляторов, где используется анод из мелкодисперсного олова, распределенного в стабилизирующей матрице инертного к литию компонента.

Разработка новых литий-аккумулирующих электродных материалов и исследование их характеристик являются в настоящее время первоочередными задачами ведущих научных центров, занятых в области электрохимии литиевых систем. Практические характеристики ЛИА в значительной степени определяются кинетическими и диффузионными параметрами электрохимических процессов, протекающих в литированных электродных материалах. Поэтому дальнейшее совершенствование интеркаляционного электрода требует постоянного развития теоретических представлений о механизме и закономерностях внедрения лития в интеркаляты и сплавы. Определение электрохимических характеристик литий-аккумулирующих электродных материалов на основе углерода и олова является важной фундаментальной задачей.

Цель настоящей работы состояла в установлении кинетических и диффузионных закономерностей электрохимического внедрения лития в углерод и олово на основе разработки модельных электродных систем и применения современных релаксационных методов исследования.

В связи с этим были поставлены следующие задачи:

1. Разработать модельные электроды на основе углерода и олова в качестве основного литий-аккумулирующего компонента и исследовать их электрохимические характеристики в реакции обратимого внедрения лития из неводного раствора.
2. Методически корректными методами малых возмущений определить концентрационную и температурную зависимости скорости диффузии лития в исследуемых анодных материалах.
3. Установить закономерности изменения кинетических и диффузионных параметров интеркаляционных электродов при варьировании температуры и состава электродов.



Исследования по тематике диссертационной работы выполнялись в рамках научно-исследовательских грантов Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №02-03-32642а и 03-03-06458мас), Конкурсного центра фундаментального естествознания (проект №А03-2.11-390) и научной программы «Университеты России» (проект УР.05.01.035).

На защиту выносятся:

особенности изменения скорости диффузии лития в углероде и олове с температурой, составом электрода и направлением интеркаляционного процесса;

экспериментальные данные по электрохимическим свойствам тонкопленочных электродов с углеродом и оловом в качестве основного литий-аккумулирующего компонента;

интерпретация данных спектроскопии электродного импеданса пленочных литий-оловянных электродов.

Научная новизна.

1. Экспериментально подтверждена теория хроновольтамперометрии, учитывающая вклад поверхностной твердоэлектролитной пленки в общее диффузионное сопротивление интеркаляционного электрода
2. Впервые определены в условиях малых отклонений от равновесного состава концентрационная и температурная зависимости коэффициента диффузии лития в литий-углеродном электроде при анодном и катодном направлении интеркаляционного процесса.
3. Установлен факт слабого влияния температуры на скорость диффузии лития в пироуглероде при потенциалах, соответствующих равновесиям литий-углеродных фаз.
4. Установлен сложный характер изменения коэффициента диффузии лития в тонких оловянных пленках в широком интервале температур и составов электрода. Показано, что в области фазовых превращений возможно значительное снижение скорости диффузии лития, как при анодном, так и при катодном направлении интеркаляционного процесса
5. Предложены новые варианты электрических эквивалентных схем, моделирующих переменноточное поведение интеркаляционных электродов.

Практическая значимость. Предложены методически обоснованные методы измерения кинетических и диффузионных параметров, определяющих скорость заряда и разряда электродных материалов ЛИА. Найдены составы электродных материалов, обеспечивающие высокую скорость диффузионного

переноса лития. Разработаны высокочастотные модельные электроды, продемонстрировавшие удовлетворительную работу в качестве обратимых анодных материалов со стабильной обратимой емкостью более 600 мАч/г на протяжении десятков циклов.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были представлены на VII Международной научно-технической Конференции студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» (Москва, 2001); на XI Международном Симпозиуме по интеркаляционным соединениям (Москва, 2001); на VI Совещании «Фундаментальные проблемы ионной твердого тела» (Черноголовка, 2002); на VII Международной Конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (Саратов, 2002); на I Всероссийской Конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» (Воронеж, 2002); на VI Всероссийской конференции молодых ученых (Саратов, 2003); на XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003); на Международной научно-практической конференции «Перспективные электрохимические системы для химических источников тока» (Киев, 2003); на научно-практической конференции по передовым разработкам в углеродном материаловедении «Новые углеродные материалы для электрохимических источников тока» (Аргон, США, 2003).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 15 печатных работ, в том числе 3 статьи в центральной печати.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, включая литературный обзор, выводов и списка цитируемой литературы (187 наименований). Работа изложена на 148 страницах машинописного текста, содержит 27 рисунков и 13 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Первая глава посвящена анализу современных электрохимических методов, которые целесообразно применять для изучения транспортных процессов в интеркаляционных системах. Проведен обзор литературных данных по определению скорости диффузии лития в разнообразных углеродных анодных материалах. Рассмотрены сильные и слабые стороны применения импульсных методов потенциостатического и гальваностатического включения, циклической вольтамперометрии при малых скоростях развертки потенциала, спектро-

скопии электродного импеданса. Показано, что для корректного определения коэффициента диффузии предпочтительно применять комплекс электрохимических методов, ориентируясь на данные, полученные с использованием малоамплитудных методик. Рассмотрены факторы, влияющие на скорость диффузии лития, проанализированы причины сильного расхождения между литературными данными разных авторов.

Во второй главе систематизирована информация о современном состоянии композитных анодных материалов. В качестве основного активного компонента композита прежде всего рассматривается олово. Описаны наиболее перспективные материалы, такие как интерметаллиды олова с медью, сурьмой, железом, углеродом, а также разнообразные формы окисленного олова. Обсуждаются факторы, определяющие успешную работу композитного электрода. Рассматриваются причины необратимых потерь и спада емкости при циклировании. Показан универсальный характер концепции смешанно-проводящей матрицы (Huggins, 1981). Наличие в композите инертной матрицы, буферизирующей изменения объема высокоемкого активного компонента при внедрении лития, является ключевым моментом в современной трактовке работы композитного литиевого анода. Уделяется внимание способам синтеза и методам исследования новых анодных материалов, альтернативных углероду.

Третья глава посвящена изучению электрохимического поведения пироуглеродных электродов при обратимой интеркаляции лития из неводного электролита

В методическом разделе описаны методика и условия синтеза тонких пленок углерода, конструкции электрохимической ячейки и электродов, приборы и оборудование. Объектами исследования были выбраны тонкие пироуглеродные пленки, не содержащие в своем составе связующих и электропроводных добавок, и потому в наилучшей степени отвечающие методическим условиям. Пироуглеродная пленка представляет собой сплошной текстурированный углеродный слой, выделяющийся на поверхности гладкой металлической подложки при пиролизе газообразных углеродсодержащих соединений по методу химического парофазного осаждения. Рентгенофазовым методом установлено, что такой углеродный слой состоит из упорядоченного графита с межслоевым расстоянием $d_{002} = 0,3346$ нм и размером кристаллитов L_c около 100 нм.

Весь объем работ выполнен в герметичных стеклянных ячейках, содержащих, помимо исследуемого, литиевые электрод сравнения и противоэлек-

трод. В качестве электролита использовался молярный раствор LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (объемное соотношение 7:3).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ДИФФУЗИИ ЛИТИЯ В УГЛЕРОД ИМПУЛЬСНЫМ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Импульсные электрохимические измерения в режиме потенциостатического включения выполняли наложением ступеньки потенциала $\Delta E = \pm 10$ или ± 30 мВ при варьировании потенциала электрода в интервале от 0,01 до 1 В (все потенциалы E приведены относительно литиевого электрода сравнения). Для расширения временного диапазона измерений одновременно использовалось несколько регистрирующих приборов. Все электрохимические измерения выполняли в режиме iR_{Ω} -компенсации. Для нивелирования фактора роста пассивной пленки на поверхности электрода в условиях варьирования температуры практиковался последовательный переход от максимальной температуры к минимальной. Перед кинетическими измерениями рабочий электрод дополнительно несколько раз циклировали для стабилизации характеристик.

Развитый теоретический подход учитывает замедленную диффузию частиц в объеме электрода и затрудненный перенос заряда через границу электрод/раствор. Ключевым фактором, ограничивающим скорость переноса частиц через границу раздела при внедрении (или экстракции), является наличие ионопроводящей и электронно-изолирующей пассивной пленки на поверхности электрода. С этих позиций теоретически рассмотрены диффузионные процессы, протекающие в Li_xC_6 -электроде при наложении малого потенциостатического возмущения в виде ступеньки потенциала ΔE . Толщина поверхностной пленки и равновесная концентрация подвижного лития в ней на несколько порядков меньше соответствующих величин, относящихся к интеркаляту (сплаву), поэтому роль пассивной пленки в данном случае заключается в задании граничного потока, определяемого ее удельным сопротивлением R_{nn} . Диффузионная задача сформулирована и решена для плоской конфигурации электродной системы и однородной структуры интеркалята с коэффициентом диффузии лития D , не зависящим от координаты. При этих условиях выражение транзientа (временной зависимости) тока принимает вид:

$$j = \frac{2\Delta E}{R_{nn}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha_n^2 D t / L^2)}{1 + 2\alpha_n / \sin(2\alpha_n)}. \quad (1)$$

Здесь j – плотность тока, L – толщина электрода, α_n – n -ый положительный корень характеристического уравнения $\alpha \operatorname{tg} \alpha = hL$, где $h = (-dE/dc)/nFDR_{nn}$ – характеристический параметр, определяющий вид $j(t)$ кривых, dE/dc – производ-

мая потенциала электрода по его составу. Уравнение (1) допускает асимптотические упрощения при малых и больших t :

$$j = \frac{\Delta E}{R_{\text{пл}}} \left(1 - \frac{2h\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \right) \quad \text{при } t \ll L^2/D \quad (2)$$

$$j = \frac{2\Delta E \exp(-\alpha_1^2 Dt/L^2)}{R_{\text{пл}}(1 + 2\alpha_1/\sin 2\alpha_1)} \quad \text{при } t \gg L^2/D. \quad (3)$$

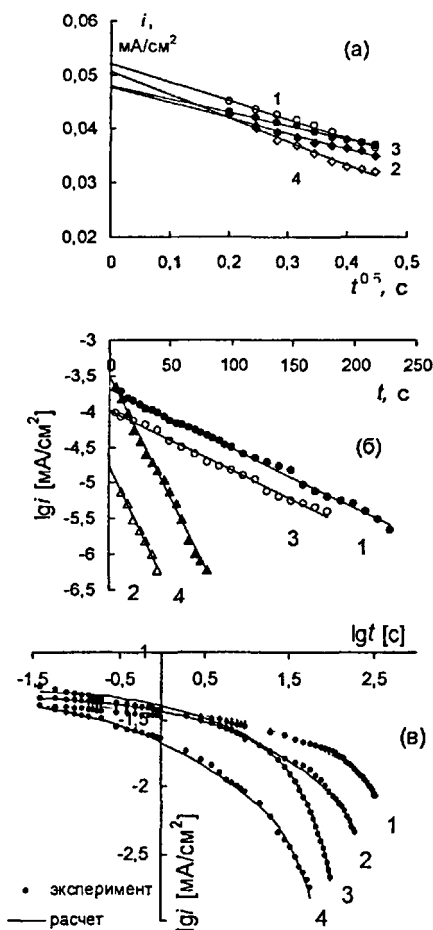
Зная ΔE и L и комбинируя коэффициенты прямых в координатах $j-\sqrt{t}$ и $\ln j-t$, по уравнениям (2) и (3) можно вычислить $R_{\text{пл}}$, D , h и dE/dc . Важно отметить, что

влияние пассивной пленки сохраняется во всем временном диапазоне измерений, т.е. разделить $j-t$ кривую на участки смешанного и чисто диффузионного контроля нельзя. Можно показать, что игнорирование тормозящего вклада пассивной пленки приводит к завышенным значениям коэффициента диффузии лития.

Обработку кривых можно вести а) в полном временном интервале при помощи компьютерного моделирования, используя уравнение (1); б) по асимптотическим приближениям при малых и больших t , используя уравнения (2) и (3).

Типичные зарядные и разрядные транзисты тока в различных временных интервалах приведены на рис. 1.

Рис.1. Анодные (1,2) и катодные (3,4) хроноамперограммы при $\Delta E = \pm 10$ мВ: а - начальные участки; б - конечные участки; в - полные кривые. Исходный потенциал $E_{\text{Li/C}_6}$, В: (а) 1,3-0,05; 2-0,1; 4-0,4; (б) 1-0,1; 2-1,0; 3-0,2; 4-0,4; (в) 1-0,15; 2-0,01; 3-0,3; 4-0,75.



Оптимальному набору параметров уравнения (1) соответствует минимальное расхождение между теоретической и экспериментальной кривыми (рис. 1в). Сравнение результатов расчета коэффициентов диффузии методами математической подгонки и асимптотических приближений демонстрируется на рис. 2. Видно, что оба метода обработки данных дают близкие значения D .



Рис.2. Зависимость D_{Li} ($\text{о см}^2/\text{с}$) от состава электрода для процессов интеркаляции (O) и деинтеркаляции (▲), рассчитанные с использованием асимптотических приближений (пустые символы) и метода математической подгонки (заполненные символы). $\Delta E = \pm 10 \text{ мВ}$.

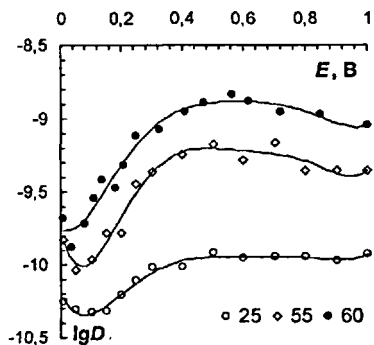


Рис. 3. Зависимость D_{Li} (в $\text{см}^2/\text{с}$) для процесса интеркаляции в углерод от температуры (в градусах Цельсия). $\Delta E = \pm 30 \text{ мВ}$.

Влияние температуры на скорость диффузионных процессов в пироуглеродном электроде проиллюстрировано на рис.3. В целом, при увеличении концентрации лития в углероде наблюдается снижение скорости диффузии, что объяснимо с позиций усиления взаимодействия между литиевыми частицами при заполнении ими интеркаляционных центров в электроде. Можно выделить две области потенциалов, имеющие свои определенные особенности. В интервале от 0,4 до 1 В коэффициент диффузии практически не зависит от концентрации лития, а небольшие отклонения находятся в пределах ошибки метода. Для этого интервала потенциалов характерен малый вклад в общую емкость электрода, плавный ход зарядно-разрядных кривых, отсутствие фазовых переходов в материале электрода. При увеличении содержания лития в электроде ($E < 0,4 \text{ В}$) наблюдается ярко выраженное снижение скорости диффузии с минимумом при потенциале около 0,1 В.

Существование экстремума D связано с наличием гетерогенных $E(x)$ -областей, в которых в равновесии находятся две фазы литиевого интеркалята. Приведенные выше уравнения смешанного диффузионно-кинетического кон-

троля предполагают гомогенность среды, характеризующейся одним определенным значением коэффициента диффузии. Но, поскольку двухфазная область литий-углеродных интеркалятов имеет очень небольшую протяженность в пределах исследуемого диапазона, допустимо построение диффузионно-концентрационной зависимости в широком интервале потенциалов.

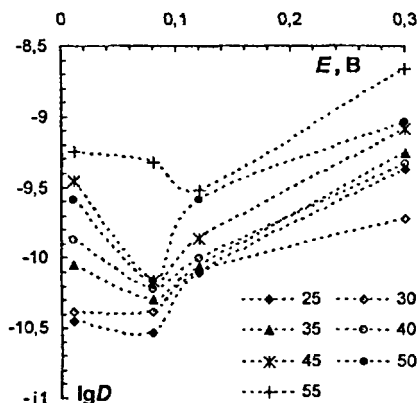


Рис. 4. Зависимость D_L (в $\text{см}^2/\text{с}$) от потенциала электрода для процесса интеркаляции в области фазовых переходов между I – III ступенями интеркаляции. Кривые отличаются температурой, в градусах Цельсия. $\Delta E = \pm 10 \text{ мВ}$.

Наиболее сложный ход $D(E)$ кривой наблюдается в области потенциалов от 0,01 до 0,3 В, которая была выбрана нами для более подробного температурного исследования (рис.4). Следует отметить впервые обнаруженный нами факт крайне слабого влияния температуры на коэффициент диффузии лития при потенциалах 0,08 и 0,12 В, лежащих вблизи экстремума $D(E)$ кривой. Эта область потенциалов соответствует плато зарядно-разрядной кривой, где имеют место последовательные фазовые переходы между I – III ступенями интеркаляции LiC_6 – LiC_{12} – LiC_{18} .

ПОТЕНЦИОДИНАМИКА ПИРОУГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

Характеристической величиной в хроновольтамперометрическом методе является ток пика. Проведя исследования при различных скоростях развертки и получив линейную зависимость плотности тока пика j_p от квадратного корня из скорости развертки потенциала v , можно рассчитать значение коэффициента диффузии частиц по известному выражению:

$$j_p = k \cdot \frac{n^{1/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} D^{1/2} v^{1/2} c_{ox}, \quad (4)$$

где R - газовая постоянная, T - абсолютная температура, k - коэффициент порядка единицы, зависящий от степени обратимости процесса.

Уравнение (4) выведено для катодного процесса восстановления окислителя, присутствующего в растворе в начальной концентрации c_{ox} , при отсутствии восстановленной формы. Однако применимость выражения (4) к пико-

тому току (де)интеркаляции требует дополнительного обоснования, так как его теоретический вывод базируется на использовании уравнения Нернста для описания связи потенциала электрода с концентрациями потенциалопределяющих частиц, участвующих в редокс-реакции. Как известно, равновесная $E(c)$ зависимость интеркаляционного электрода, в частности литий-углеродного, в общем случае не подчиняется уравнению Нернста. Более того, не существует, по-видимому, единого выражения, одинаково хорошо применимого к различным интеркалируемым электродам в широком концентрационном диапазоне. Этот факт требует адаптирования формулы (4) к условиям нашей задачи.

Как показано ранее (Скундин, Егоркина, 1995), ограниченный интервал $E(c)$ кривой Li_xC_6 электрода удовлетворительно описывается уравнением, подобным уравнению Нернста, но содержащим дополнительный подгоночный параметр z :

$$E = E^0 - \frac{RT}{znF} \ln c. \quad (5)$$

Это позволяет, используя (5), повторить вывод формулы для тока пика (де)интеркаляции. В результате для обратимого процесса и температуры 25 °C получим:

$$j_p = 2.69 \cdot 10^4 c_0 \sqrt{zD\nu}. \quad (6)$$

Смысл начальной концентрации c_0 различен для разных полуциклов. Для катодного процесса c_0 — начальная концентрация вакантных мест в интеркаляте (равная 0.025 моль/см³ в случае полностью делитированного углеродного электрода). При анодном токе c_0 — исходная концентрация лития в интеркаляте.

Использующийся в расчетах фрагмент кривой «потенциал-состав» литий-углеродного электрода линеаризуется в координатах $E \sim \ln c$ (достоверность аппроксимации $R^2=0.99$) (рис.5). Определенный таким образом параметр z равен 0.0383.

На рис. 6 представлена серия циклических вольтамперограмм пироуглеродного электрода при различных скоростях развертки потенциала. Сущест-

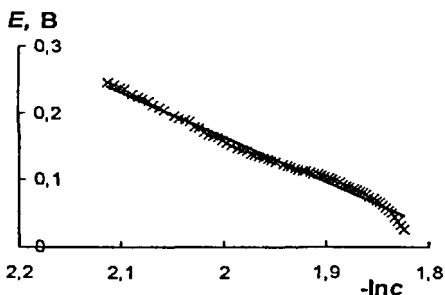


Рис.5. Фрагмент кривой кулонометрического титрования Li_xC_6 электрода в стандартном электролите при температуре 25 °C. Концентрация выражена в моль/см³.

вание нескольких пиков, сливающихся в один на высокой скорости, традиционно связывается для Li_xC_6 электродов с протеканием фазовых переходов между последовательными ступенями интеркаляции. Смещение положений пиков на шкале потенциалов при изменении v возможно свидетельствует о частичной необратимости электродного процесса. На рис. 7 показаны линейные зависимости $j_p - \sqrt{v}$ для анодных и катодных пиков тока. Вычисленный по уравнению (6) коэффициент диффузии лития составил $(3+6) \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, что хорошо согласуется с результатами, полученными потенциостатическим методом.

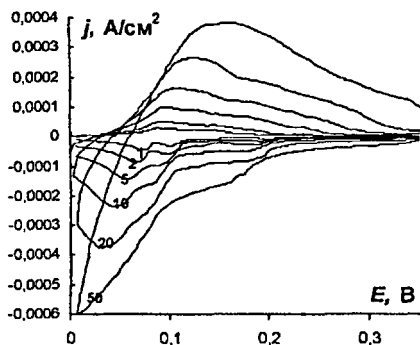


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы Li_xC_6 электрода. Кривые различаются - скоростью развертки потенциала ($\times 10^{-5}$ мВ/с). Температура 25°C.

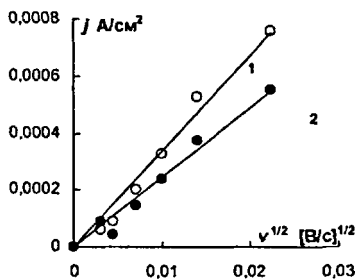


Рис. 7. Зависимость плотности анодного (1) и катодного (2) тока в пике ЦВА от скорости развертки потенциала для Li_xC_6 электрода.

Четвертая глава посвящена изучению электрохимического поведения модельных электродов, основным активным компонентом которых является олово.

Конструкции ячеек и электродов, состав раствора электролита, используемая аппаратура и экспериментальные методики в основном соответствуют описанию, приведенному в третьей, главе диссертационной работы. На модельных объектах проведено исследование работоспособности следующих оловосодержащих электродных материалов: электрохимически осажденного на никель олова, химически осажденного на никель олова, ряда композитов олово-пироуглерод, отличающихся своим составом, а также выпускаемой промышленностью материал белая жесь. По результатам гальваностатических тестов в режиме «заряд-разряд» для дальнейших исследований были выбраны химически осажденное олово и белая жесь, представляющая собой тонкий

слой олова, нанесенный из расплава на железную подложку (рис.8). Поскольку на межфазной границе возможно взаимодействие компонентов, приводящее к образованию интерметаллических соединений Sn-Fe, такие электроды нельзя рассматривать как чисто оловянные.

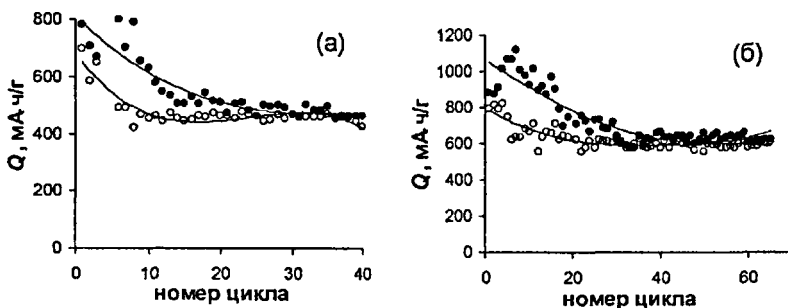


Рис. 8. Зависимость удельной емкости оловянных электродов в 1М LiClO₄, ПК+ДМЭ: (а) пленки, полученные бестоковым нанесением; (б) белая жесть. (● - катодный процесс; ○ - анодный процесс).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ДИФфуЗИИ ЛИТИЯ В ОЛОВЯННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ИМПУЛЬСНЫМ ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Исследование диффузионного процесса в режиме гальваностатического включения было выполнено на образцах белой жести, продемонстрировавших наилучшее электрохимическое поведение при циклировании. При выполнении условия малого концентрационного возмущения асимптотическое выражение транзientа потенциала в области малых времен при $j = \text{const}$ имеет следующий вид:

$$\Delta E = \Delta E_{\text{ста}}(j) - \frac{2j}{nF} \frac{dE}{dc} \sqrt{\frac{t}{\pi D}} = A - B\sqrt{t}. \quad (7)$$

Типичные хронопотенциограммы для нескольких импульсов тока представлены на рис. 9 в характеристических координатах. Из величины наклона линейных участков транзientов потенциала, зарегистрированных в широком интервале температур и начальных потенциалов электрода, определен коэффициент диффузии лития в олово (рис. 10). В расчетах использовалось значение производной потенциала по концентрации, dE/dc , определение которой

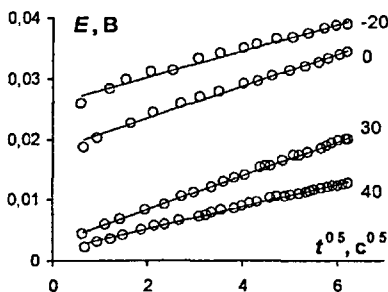


Рис.9. Типичные транзисты потенциала тонкослойных оловянных электродов. Кривые отличаются температурой, в градусах Цельсия

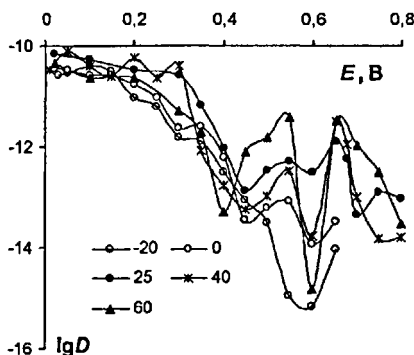


Рис 10. Зависимость D_L (в $\text{см}^2/\text{с}$) от состава электрода из белой жести для процесса деинтеркаляции лития. Кривые отличаются температурой в градусах Цельсия.

проводилось дифференцированием квазиравновесных E, c -кривых, зарегистрированных методом кулонометрического титрования для каждой температуры.

Коэффициенты диффузии лития в олово, полученные в нашей работе, на несколько порядков величины меньше соответствующих значений для массивных оловянных электродов, приводимых в литературе. Подобное расхождение между пленочными и массивными материалами наблюдалось многими исследователями для электродов из различных металлов. Заниженные значения скорости диффузии лития в тонкие слои металла объясняют сложной морфологией, кристаллографическим несовершенством пленок, ориентацией и пористостью слоя, а также различием в скорости при диффузии реагента в глубь зерна и через его границы.

Во всем исследованном температурном диапазоне наблюдается определенный общий ха-

рактер изменения скорости диффузии с потенциалом. При потенциалах от 0 до 0,4 В коэффициент диффузии изменяется слабо, что хорошо согласуется с формой разрядной кривой в этой области. Характерный порядок коэффициента диффузии 10^{-10} – 10^{-11} $\text{см}^2/\text{с}$. При дальнейшем движении по шкале потенциалов в положительную область на профилях напряжения появляются несколько плато, совпадающие с максимумами дифференциальной емкости и минимумами на $D(E)$ -кривой. Существование двух минимумов вблизи 0,45 и 0,675 В должно быть соотнесено с протеканием фазовых переходов между соседними интерметаллическими фазами. В области существования нескольких фаз и внутренних

границ раздела применение диффузионных уравнений некорректно, и поэтому вычисленные значения коэффициента диффузии носят эффективный характер. Разброс значений D в пределах нескольких порядков для разных составов электрода наблюдался в области фазовых переходов и на углеродных электродах.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОЛОВА СПЕКТРОСКОПИЕЙ ЭЛЕКТРОДНОГО ИМПЕДАНСА

Спектры (годографы) импеданса для новых и длительно работавших оловянных электродов представлены в координатах Найквиста на рис. Ил и 11.б, соответственно. Величина высокочастотной отсечки R_{om} , полученная экстраполяцией на действительную ось, не зависит от потенциала (состава) электрода и определяется сопротивлением слоя электролита между рабочим электродом и электродом сравнения.

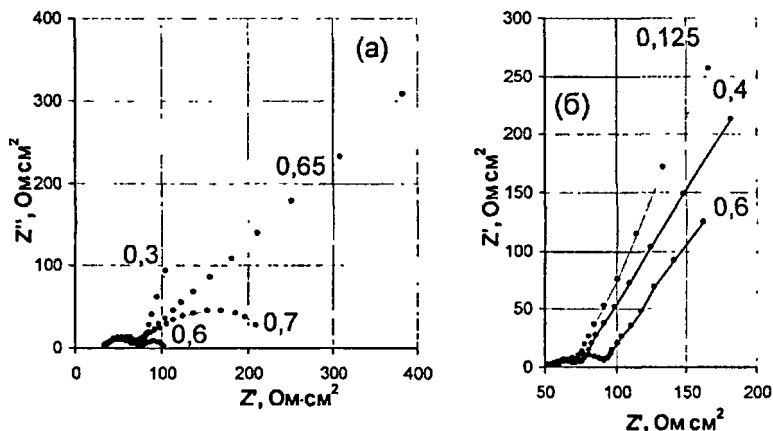


Рис 11. Диаграммы импеданса оловянных электродов: а) после первого зарядно-разрядного цикла, б) после длительного цитирования. Спектры отличаются начальным потенциалом электрода, в Вольтах.

В области высоких частот спектр, зарегистрированный после первого зарядно-разрядного цикла, при потенциале 0,65 В представляет собой искаженную дугу полуокружности с центром ниже оси абсцисс, переходящую при понижении частоты в прямую линию, расположенную на комплексной плоскости под углом в 45° к оси абсцисс. Наличие таких характерных геометрических особенностей годографа импеданса, как полуокружность и биссектриса позволяет достаточно надежно идентифицировать два отдельных процесса и отнести их к последовательным стадиям литиевого транспорта через оловянный элек-

трод. Первой стадией является перенос Li^+ через границу электролит|пассивный слой|олово, второй стадией является диффузия внедренного лития через оловянную матрицу. Исходя из этих положений, электрические эквивалентные схемы, помимо R_{om} , должны включать цепи, моделирующие проводимость пассивного слоя на поверхности электрода и описывающие литиевый транспорт в оловянной матрице. Для описания частотных спектров импеданса обсуждаемых электродов нами предложены несколько эквивалентных схем, основные варианты приведены на рис. 12.

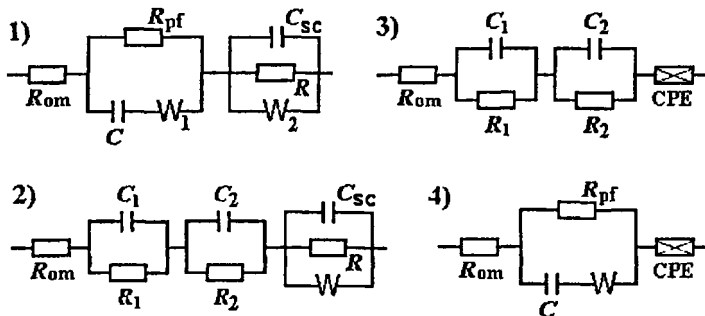


Рис. 12. Эквивалентные электрические схемы, моделирующие спектры импеданса тонкослойных оловянных электродов.

Проанализируем данные математического моделирования спектров импеданса схемой №1. Поскольку при потенциале 0,65 В зафиксировано наличие «чистой» диффузии, то логично предположить, что здесь сложились благоприятные условия для наблюдения диффузии в чистом виде, а при других потенциалах диффузия маскируется другими процессами. Поэтому для моделирования поведения электрода в низкочастотной области в эквивалентную схему правомерно ввести элемент диффузионного импеданса (**импеданс Варбурга W**). При остальных потенциалах прямолинейный участок искажается или переходит в дугу второй полуокружности большого диаметра, поэтому требуется параллельное подключение к W емкости и, в отдельных случаях, сопротивления, соответствующего диаметру второй дуги полуокружности. Цепочка $|W||R||C_{sc}$ относится к переносу заряда через литий-оловянный сплав. Диффузионный импеданс связан с диффузией лития в сплаве, сопротивление отражает перенос собственных носителей в объеме электрода, т.е. обусловлено электронной проводимостью матрицы, а C_{sc} может трактоваться как емкость матрицы, в которую входят область емкости пространственного заряда и геометрическая емкость этого слоя. Величины R явно соотносятся с изменением фазового состава

электрода и в целом возрастают с увеличением начального потенциала электрода. Значения C_{sc} достаточно велики, при движении от заряженного состояния электрода к разряженному вначале наблюдается рост C_{sc} , при этом максимум приходится на потенциал 0,3 В, с дальнейшим спадом. При высоких положительных потенциалах потребность во введении в эквивалентную схему C_{sc} исчезает. Наблюдается плавный рост W с повышением потенциала, что обусловлено изменениями параметров dE/dc и D .

Цепочка, относящаяся к пассивному слою, содержит емкость пространственного заряда в пассивной пленке C , сопротивление пассивного слоя R_{pf} и элемент W , моделирующий процесс диффузии носителей заряда через пассивную пленку. По всей видимости нет изменения концентрации и подвижности носителей заряда в пленке (постоянство R_{pf} и W), поэтому причиной роста C с увеличением потенциала может являться перераспределение потенциального поля в пассивном слое.

Замена (полу)бесконечного диффузионного элемента W в высокочастотной области на ограниченный диффузионный импеданс W_R не приводит к значимому изменению подгоночных параметров. Исходя из физической картины, схема с W_R предпочтительнее, т.к. в широком частотном диапазоне ограниченность диффузионного пространства в пассивной пленке должна проявляться. Программно вычислены оптимальные значения τ 1-2 мс (практически не зависящие от потенциала). Это означает, что при частоте $f^* \approx \frac{1}{2\pi\tau} \approx 100$ Гц концентрационная волна достигает второй границы пассивного слоя. При переходе от высоких к низким частотам ($f \ll f^*$) схема 1 трансформируется в схему, содержащую W_R .

Другим вариантом моделирования спектров импеданса в высокочастотной области является схема №2 с несколькими RC -цепочками. Первую цепочку R_1C_1 можно отнести к протеканию тока через пассивную пленку, а вторую R_2C_2 привязать к границе раздела. Поскольку C_1 меньше C_2 , смысл емкостей следующий: C_1 - геометрическая емкость пассивного слоя, C_2 — емкость двойного электрического слоя на границе раздела

Количественный анализ компонентов эквивалентных схем №1 и №2 приводит к практически одинаковому набору параметров, относящихся к литиевому сплаву. Поэтому с точки зрения корректности расчета коэффициента диффузии лития в тонких слоях олова применение этих схем равноценно (рис. 13). Отметим, что для расчета D мы использовали выражение, которое должно быть справедливо в случае нернстовской $E(c)$ -зависимости: $W = \frac{-dE/dc}{F\sqrt{2D}}$. Вы-

числение коэффициента диффузии по классическому выражению Варбурга приводит к сильно заниженным результатам.

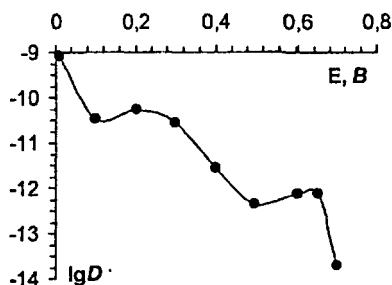


Рис. 13. Зависимость коэффициента диффузии лития (в $\text{см}^2/\text{с}$) от потенциала оловянного электрода. Расчет по эквивалентной схеме № 1. Температура 25°C .

Для моделирования спектров импеданса оловянных электродов, разработанных длительным циклированием, использовались модифицированные схемы №3 и №4, содержащие СРЕ-элемент с нефиксированным показателем степени. Необходимость использования СРЕ-элемента обусловлена явным отклонением угла наклона прямолинейного участка от 45° . Физический смысл СРЕ-элемента пока достоверно не установлен, его появление может

объясняться возможной фрактальностью исследуемой поверхности (Nyukos, Pajkossy, 1986), либо переходом от обычной (Фиковской) диффузии к механизму аномальной диффузии (Бискерт, Гарсиа-Бельмонте, 2004). В рамках представлений о прыжковом механизме переноса в разупорядоченных материалах причиной аномальной диффузии может быть как дисперсия высот барьера, так и дисперсия расстояний перескока.

На параметры элемента постоянной фазы выбор конкретной схемы влияет мало, т.к. дуга полуокружности и прямая линия четко обособлены друг от друга. Показатель степени p изменяется в пределах от 0,67 до 0,79, что соответствует промежуточному состоянию между диффузией и заряджением емкости.

При использовании предложенных схем элементы рассчитываются достаточно точно, ошибки в определении величин в большинстве случаев находятся на уровне одного или нескольких процентов. В качестве примера, иллюстрирующего адекватность применения предложенных эквивалентных схем, приводится табулированная сводка параметров схемы № 1 и величин погрешностей их определения (табл.1 и 2).

Табл. 1. Результаты моделирования эквивалентной схемой № 1 спектров импеданса Li_xSn -электрода после первого зарядно-разрядного цикла.

$E_{\text{нач}}, \text{В}$	$R_{\text{ом}}, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$R_{\text{PF}}, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$C, \text{мкФ}/\text{см}^2$	$W_1, \text{Ом}\cdot\text{см}^2/\text{с}^{0,5}$	$R, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$C_{\text{sc}}, \text{Ф}/\text{см}^2$	$W_2, \text{Ом}\cdot\text{см}^2/\text{с}^{0,5}$
0,01	33,0	44,4	5,6	2032	–	0,653	19,3
0,10	32,6	45,6	6,1	2152	–	0,748	80,8
0,20	32,7	46,0	6,3	2118	–	0,933	54,9
0,30	32,5	45,5	6,7	2094	–	1,076	38,0
0,40	31,9	46,2	7,5	2238	–	0,827	27,2
0,50	31,1	48,7	8,9	2569	–	0,360	32,3
0,60	31,7	39,6	6,5	2228	37,2	–	33,2
0,65	30,5	39,5	–	2409	–	–	71,5
0,70	31,7	33,1	8,4	1903	212	–	70,9
0,80	30,3	61,8	–	2701	1408	0,0015	384,8

Табл. 2. Ошибки при определении параметров эквивалентной схемы № 1

$E_{\text{нач}}, \text{В}$	$\Delta R_{\text{ом}}, \%$	$\Delta R_{\text{PF}}, \%$	$\Delta C, \%$	$\Delta W_1, \%$	$\Delta R, \%$	$\Delta C_{\text{sc}}, \%$	$\Delta W_2, \%$
0,01	0,76	0,76	4,56	3,97	–	3,42	2,08
0,10	1,16	1,10	7,28	5,64	–	1,93	5,41
0,20	1,08	1,03	6,80	5,27	–	2,23	5,18
0,30	1,08	1,04	7,06	5,29	–	2,76	5,08
0,40	1,21	1,15	8,52	5,50	–	3,86	4,04
0,50	1,56	1,43	12,55	6,12	–	5,10	3,07
0,60	0,67	0,98	5,51	3,41	1,78	–	4,14
0,65	4,20	1,31	–	4,26	–	–	0,79
0,70	0,94	1,47	9,1	5,44	1,51	–	1,49
0,80	2,70	2,60	–	7,04	6,09	5,88	5,88

Сравнивая различные предложенные эквивалентные электрические схемы, нужно отметить, что при их выборе и дальнейшей интерпретации предпочтение нужно отдавать схемам с минимальным набором параметров, физический смысл которых может быть установлен достоверно. Количественный анализ компонентов схем должен проводиться не только с учетом соответствия расчетных параметров данным эксперимента, но и в сравнении их с физическими параметрами, полученными другими методами, характером их изменения.

Выводы

1. Экспериментально изучены скорость и обратимость процесса внедрения-экстракции лития из неводного раствора в интеркаляционные электроды (в том числе многокомпонентные), относящиеся к системам Li-C,

Li-Sn, Li-C-Sn и Li-Sn-FeSn₂. Исследования выполнены на предварительно разработанных модельных интеркаляционных электродах, не содержащих пористой структуры, связующих и проводящих добавок. Такие электроды в наилучшей степени отвечают условиям теоретической диффузионно-миграционной модели и могут быть использованы для ее экспериментальной проверки.

2. Электрохимические процессы и фазовые превращения в тонкослойных электродах **Li-Sn, Li-C-Sn и Li-Sn-FeSn₂** изучены классическими методами хронопотенциометрии и вольтамперометрии. Установлено, что система **Li-Sn-FeSn₂** показывает гораздо более высокую морфологическую стабильность при циклировании в сравнении с чисто оловянными электродами. Разработаны высокеемкие модельные электроды, продемонстрировавшие удовлетворительную работу в качестве обратимых анодных материалов. Достигнуты стабильные значения обратимой емкости более 600 мАч/г.
3. Методами циклической вольтамперометрии и импульсного потенциостатического титрования определены концентрационная и температурная зависимости коэффициента диффузии лития в углероде. Интервал значений коэффициента диффузии лития составил $10^{-11} \dots 10^{-9} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ в зависимости от состава, температуры и направления процесса. Доказана необходимость обязательного учета вклада поверхностной твердоелектролитной пленки в общее диффузионное сопротивление интеркаляционного электрода.
4. Предложены электрические эквивалентные схемы, удовлетворительно моделирующие данные спектроскопии электродного импеданса пленочных оловянных электродов в литиевом электролите. Импедансным методом зафиксировано формирование поверхностного пассивирующего слоя при внедрении лития в олово. Рассчитаны параметры эквивалентных схем (сопротивление и емкость пассивного слоя и матрицы, коэффициент диффузии лития в олове) и определены закономерности смены параметров при варьировании потенциала (состава) электрода.
5. Исследованием обратимого процесса интеркаляции лития в углерод обнаружен необычный факт крайне слабой температурной зависимости коэффициента диффузии лития в области фазовых переходов между различными ступенями интеркалята **LiC_x** (равновесия фаз **LiC₆, LiC₁₂, LiC₁₈** в области потенциалов $\approx 0,1 \text{ В vs Li/Li}^+$).

6. В широком интервале потенциалов и температур при малых концентрационных возмущениях определена скорость диффузии лития в тонкослойной структуре Li-Sn-FeSn_2 . Установлено, что величины коэффициента диффузии лития сильно занижены по сравнению с литературными данными для чистых оловянных электродов, что связано с кристаллографическим несовершенством, ориентацией слоя.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В РАБОТАХ:

1. Придатко К.И., Иванищев А.В., Волгин М.А., Чуриков А.В. Исследование кинетики интеркаляции лития в тонкие пироуглеродные пленки методами хроноамперометрии и спада потенциала // Тез. докл. VII Межд. науч.-техн. Конф. студ. и аспирантов. «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика». Москва, 2001. Т.3, С.90-91.
2. Churikov A.V., Volgin M.A., Pridatko K.I., L'vov A.L. On the determination of the diffusion rate of lithium in carbon // Abstr. 11th Int. Symp. on Intercalation Compounds. Moscow, 2001. P.140.
3. Придатко К.И., Чуриков А.В., Волгин М.А., Львов А.Л.: Ионно-электронный перенос в литий-углеродных соединениях внедрения // Тез. докл. VI Совещ. «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела» Черногоровка, 2002. С. 101.
4. Churikov A.V., Volgin M.A., Pridatko K.I. On the determination of kinetic characteristics of lithium intercalation into carbon // Electrochimica Acta, 2002, V.47, N 17, pp. 2857-2865.
5. Волгин М.А., Придатко К.И., Гридина Н.А., Чуриков А.В. Электрохимическое внедрение лития в олово и олово-углеродные пленки // Мат. VII Межд. Конф. «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» Саратов, 2002. С.33-35.
6. Придатко К.И., Чуриков А.В., Волгин М.А. Исследование кинетики транспортных процессов в пленочных литий-углеродных электродах методом скачка потенциала // Мат. VII Межд. Конф. «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» Саратов, 2002. С. 152-154.
7. Придатко К.И., Волгин М.А., Чуриков А.В., Гридина Н.А. Электрохимическое сплавообразование лития с оловом в тонкопленочных структурах $\text{Sn[Ni, Sn]C[Ni, Sn]FeSn}_2\text{Fe}$ // Мат. I Всеросс. Конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах». Воронеж, 2002. С. 118-119.

8. Чуриков А.В., Волгин М.А., Придатко К.И., Иванищев А.В., Гридина Н.А., Львов А.Л. Электрохимическая интеркаляция лития в углерод: исследование релаксационными методами // Электрохимия. 2003. Т.39. № 5. С.591-602.
9. Придатко К.И. Внедрение лития в тонкие слои олова: исследование методом электродного импеданса // Тез. докл. IV Всерос. конф. молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов, 2003. С.241.
10. 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 нестехеометрических соединениях лития // Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общ. и приклад. химии. Казань, 2003. Т. 2, С.402.
11. Volgin M.A., Churikov A.V., Pridatko K.I., Gridina N.A. Tin composite electrodes as an alternative to carbon anodes in lithium-ion batteries // Proc. Int. conf. 'Promising Electrochemical Systems for Batteries'. Kiev, 2003. P.14-16.
12. Churikov A.V., Pridatko K.I., Volgin M.A. Lithium-absorbing composites: synthesis, structural characterization and electrochemical properties // Abstr. Carbon Advanced Research Workshop and Conf. "New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems". Argonne, Chicago, 2003. P.41.
13. Придатко К.И., Чуриков А.В., Волгин М.А. Определение скорости диффузии лития импульсным потенциостатическим методом // Электрохимическая энергетика. 2004. № 4. С. 184-191.
14. Придатко К.И., Куликова Л.Н., Волгин М.А., Чуриков А.В., Гридина Н.А. Композитные материалы для литиевых аккумуляторов: синтез и исследование электрохимического поведения // Тез. докл. VII Совещ. «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела» Черноголовка, 2004.
15. Чуриков А.В., Иванищев А.В., Зобенкова В.А., Придатко К.И. Импедансная спектроскопия литий-аккумулирующих материалов // Тез. докл. VII Совещ. «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела» Черноголовка, 2004.

Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам Института электрохимии РАН к.х.н. Куловой Т.Л. и профессору д.х.н. Скундину А.М. за помощь в проведении измерений импеданса, а также профессору кафедры электрохимии МГУ д.х.н. Цирлиной Г.А. за помощь в поиске иностранной периодической литературы.

Автореферат

Придатко Кирилл Игоревич

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВНЕДРЕНИЕ ЛИТИЯ В УГЛЕРОД И ОЛОВО:
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ**

Подписано в печать 21.04.2004.

Формат 60x84 1/16. Объем 1,5 п.л. Тираж 100. Заказ 56

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