

В.І. Мандзюк, Б.І. Рачій, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена

## Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в нанопористий вуглецевий матеріал

*Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Досліджено кінетику електрохімічного впровадження іонів літію у вуглецевий матеріал, отриманий із сировини рослинного походження. Підібрано еквівалентну схему, яка дозволяє задовільно моделювати спектр імпедансу у всьому досліджуваному діапазоні частот. Запропонована фізична інтерпретація для кожного елемента схеми. Отримані залежності параметрів еквівалентної схеми від рівноважного потенціалу (складу) LiC-електроду. Розраховано коефіцієнт дифузії іонів літію в структурі електродного матеріалу. Встановлено, що максимальне значення питомої ємності (1450 мА·год/г) та питомої енергії (3400 Вт·год/кг) електрохімічних джерел одержується при використанні вуглецю, отриманого карбонізаційною активацією при 500°C. Використання високотемпературної обробки протягом 100 хв дало можливість збільшити питому ємність джерела живлення на 9,6 %, а питому енергію на 10 %.

**Ключові слова:** нанопористий вуглецевий матеріал, активаційна карбонізація, високотемпературна обробка, електрохімічна інтеркаляція, імпедансна спектроскопія, питома ємність, питома енергія.

*Стаття постуила до редакції 12.03.2009; прийнята до друку 15.06.2009.*

### Вступ

Відомі на даний час електрохімічні джерела електричної енергії не задовольняють вимоги сучасної електроніки та електротехніки із-за відсутності електродних матеріалів з високою питомою енергоємністю. Тому пошук ефективних, дешевих та екологічно безпечних катодних матеріалів є актуальним теоретичним і прикладним завданням. Одним із можливих напрямків вирішення даної проблеми є використання в якості катодних матеріалів сучасних гальванічних пристроїв автономного енергозабезпечення наноматеріалів, так як струмоутворюючі процеси, що базуються на використанні явища інтеркаляції іонів лужних металів (насамперед літію) в структуру матеріалу – “господаря”, в таких матеріалах є значно ефективнішими. Серед широкого класу перспективних катодних матеріалів особлива увага на сьогоднішній день приділяється порошковим матеріалам нанометричного масштабу, зокрема нанопористому вуглецю, який, завдяки своїм властивостям (високій розвиненій питомій поверхні, порядку 1000-2000 м<sup>2</sup>/г, та добрій електропровідності) використовуються як в первинних (батареї живлення), так і у вторинних (акумулятори) джерелах електричної енергії [1-9], а також в молекулярних накопичувачах енергії [10-17]. В цьому аспекті увага як вітчизняних, так і зарубіжних дослідників зосереджена, в першу чергу, на

використанні вуглець-вмісних нанодисперсних матеріалів (фторвуглецеві матеріали, графітові матеріали, отримані різними способами і т.п.). Як правило, більшість із них використовується як анодний матеріал для акумуляторів у поєднанні з такими катодами як Li, LiCoO<sub>2</sub>, що дає можливість збільшити напругу відкритого кола джерела до 3В і більше. Проте, для більшості електрохімічних систем на основі вуглецевих матеріалів характерним є “провал напруги” як при першому розряді, так і при подальших циклах “заряд-розряд”. Ще одним недоліком є невисоке значення питомої ємності при першому розряді (до 800 мА·год/г). При використанні вуглецевих матеріалів в акумуляторах постає проблема необоротної ємності, яка зумовлена наявністю побічних реакцій (насамперед, утворення пасивної плівки, відновлення електроліту, процеси дендритоутворення), що приводить до зменшення енергоємнісних параметрів при циклюванні. В результаті цього розрядна ємність під час циклювання не перевищує 300 мА·год/г. Проблемним є питання про оптимальний склад електродної суміші, зокрема процентного вмісту активного матеріалу, струмопровідної добавки та зв’язуючої речовини. Розрядні характеристики літійових джерел струму також в значній мірі залежать від технології одержання та обробки електродного матеріалу.

Тому метою даної роботи є дослідження впливу технологічних режимів одержання (активації, карбонізації) дисперсного вуглецевого матеріалу на

питомі енергетичні параметри (питому ємність і питому енергію) електрохімічних джерел живлення, виготовлених на його основі, і з'ясування основних закономірностей кінетики інтеркаляції іонів літію в нанопористий вуглецевий матеріал.

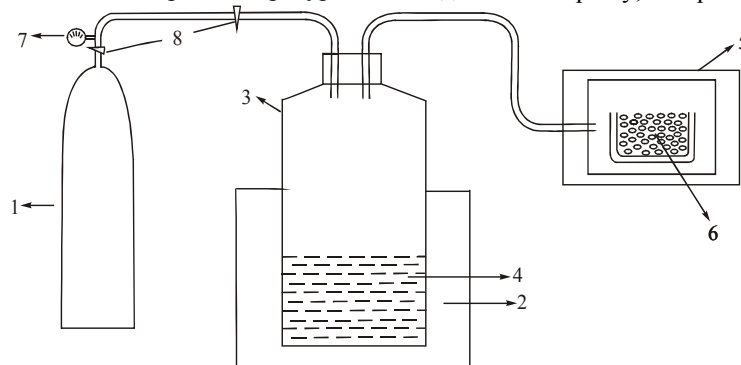
## I. Об'єкти та методи дослідження

Вихідним матеріалом для активаційної карбонізації служили відходи харчової промисловості – шкаралупа кокосу. Активаційна обробка нанопористого вуглецевого матеріалу проводилась згідно схеми, показаної на рис. 1. Інертний газ (азот, аргон), що подається з балона 1, пропускається через посудину 3 з водою 4, яка знаходиться в утримуючому резервуарі 2 таким чином, що при контакті газу з водою 4 в посудині 3 утворюються бульбашки. Якщо температура в резервуарі підтримується на рівні 50°C, інертний газ, в якому парціальний тиск водяної пари становить 90-92 мм рт. ст., подається в робочий об'єм печі 5. Сировина 6 витримується в цих умовах 10-30 хв. при температурі

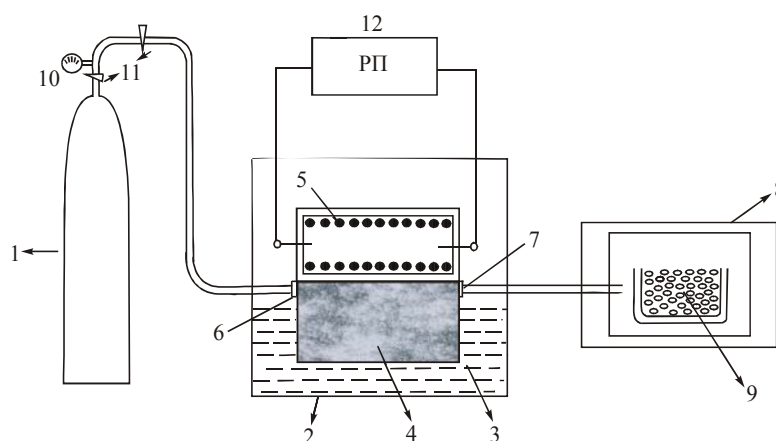
780-820°C до завершення активації. Мають місце і інші можливості отримання активованого вугілля. Зокрема, на рис. 2 показана схема, де подача водяної пари здійснюється з допомогою пристрою для випаровування 6, який складається із замкнутої посудини 2, пористого поглиначчя 4 (склотканина чи інший поглинач) і води 3.

Вода 3 знаходиться в неповному контакті з поглиначем 4, з яким в такому ж контакті знаходиться нагрівач 5. Інертний газ (аргон, азот) з балону 1 поступає в пристрій випаровування води 6 через вхідний отвір 7 і через вихідний отвір 8 носій і водяна пара подаються в робочу зону печі 9, де сировина активується протягом 10-30 хв. при температурі 800°C. Регулятор потужності 11 нагрівача 5 дозволяє регулювати кількість водяної пари в одиницю часу.

Ставлячи за мету отримання активованого вугілля з властивостями, які повністю чи хоча б частково задовольнили вимоги матеріалу електродів для літєвих джерел живлення, нами була використана установка для карбонізації і активації вихідного матеріалу, зображена на рис. 3, а) [18].



**Рис. 1.** Схема карбонізації і активації вугілля: 1 – балон з інертним газом (аргон, азот); 2 – резервуар; 3 – посуд; 4 – вода; 5 – електропіч; 6 – вихідний матеріал; 7 – манометр; 8 – крани.



**Рис. 2.** Схема карбонізації і активації вугілля: 1 – балон з інертним газом (аргон, азот); 2 – пристрій для випаровування води; 3 – вода; 4 – пористий поглиначчя (склотканина); 5 – нагрівач; 6 – вхідний отвір; 7 – вихідний отвір; 8 – пічка; 9 – вихідний матеріал; 10 – манометр; 11 – крани; 12 – регулятор потужності.

Вихідний матеріал, попередньо подріблений механічним способом, поміщався в камеру 2, яка в свою чергу поміщається у пічку 3. Карбонізація і активація матеріалу проводиться в атмосфері водяної пари при в межах тиску  $5\text{-}20 \cdot 10^5$  Па. Для цього у камеру 2 разом з матеріалом заливається відповідна кількість води. Стравлення водяної пари відбувається через клапан 1, більш детальна схема якого представлена на рис. 3, б. Стравлення водяної пари контролюється пружиною 4 з відповідною жорсткістю, стиснення якої регулюється гвинтом 7. Покази тиску водяної пари контролюється манометром 6. Коли тиск пари перевищує задані значення, прокладка 5 піднімається, випускаючи пару. Жорсткість пружини, параметри карбонізації і активації підбирались експериментальним шляхом.

Як свідчать численні дослідження [19, 20], первинні методи (карбонізація, активація) не дають можливості отримати вихідний матеріал, який задовольняв би всім вимогам дослідників. Особливо це стосується вуглецевих матеріалів, оскільки, як відомо, вуглець є сильним сорбентом і неконтрольовані домішки значною мірою впливають на його властивості. Основною причиною забруднення поверхні є адсорбція частинок з оточуючого середовища. Всі вимірювання для дослідження поверхні слід проводити у вакуумі [21]. Існує ряд методик [22], метою яких є очищення поверхні від неконтрольованих домішок у вакуумі: високотемпературна обробка (ВТО), метод хімічних реакцій, іонне бомбардування, десорбція електричним полем, механічна взаємодія. Вибір конкретного методу підготовки поверхні визначається задачею експерименту, метою аналізу і можливістю контролю хімічного і структурного стану поверхні досліджуваного зразка.

Виходячи з цієї позиції, для очищення поверхні вуглецевого матеріалу нами був вибраний метод ВТО. Суть цього методу полягає в нагріванні зразка до таких температур, при яких забезпечується десорбція у вакуум атомів сумішей з поверхні чи об'єму. Температура нагріву зразка і час витримки залежать від досліджуваного матеріалу і природи сумішей, що з нього видаляють. В загальному випадку вони підбираються дослідницьким шляхом. Максимальна температура  $T_{\max}$ , необхідна для дегазації металу:

$$T_{\max} \approx 4,77 \cdot 10^{-3} \Delta H,$$

де  $\Delta H$  – енергія зв'язку (Дж·моль<sup>-1</sup>) атомів адсорбованого газу [21]. Для нашого випадку ця температура рівна 1000°C. Це пояснюється тим, що матеріалом для джерел струму є аморфний вуглецевий матеріал, а температура 1000°C – це температура графітизації вуглецю.

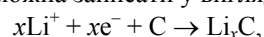
Процес ВТО зразків в вакуумі зазвичай включає в себе дві стадії: довготривалу ВТО і короткочасну ВТО безпосередньо перед кожним вимірюванням. Мета довготривалої ВТО полягає у видаленні домішок з об'єму зразка. При короткочасній ВТО домішки видаляють тільки з поверхні зразка. Застосовують декілька способів нагрівання зразка:

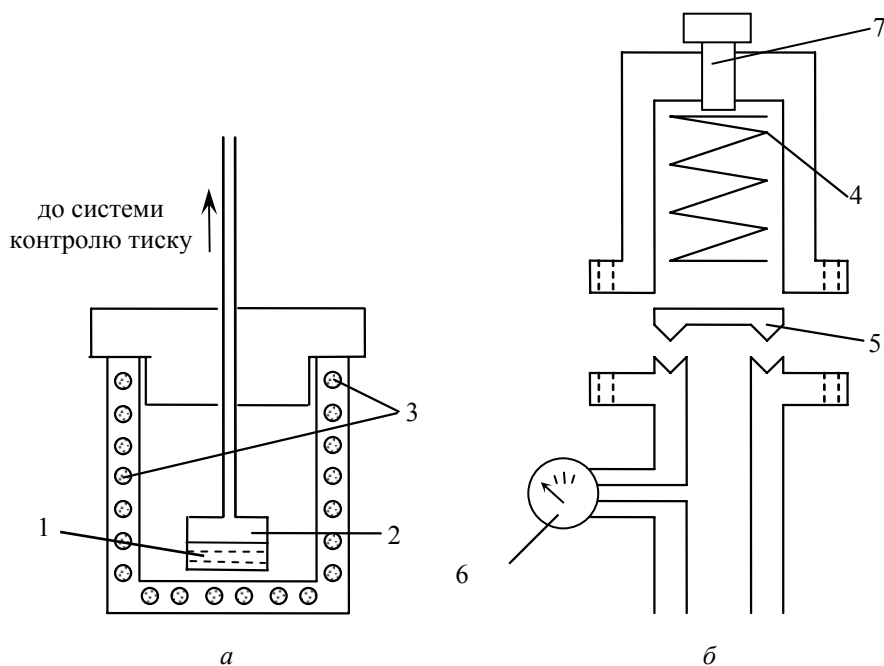
- безпосереднє нагрівання електричним струмом;
- нагрівання в пічці;
- нагрівання за допомогою прискорених електронів;
- лазерне імпульсне нагрівання.

Виходячи з того, що кожен метод потрібно модифікувати в залежності від задачі експерименту та мети аналізу, нами використана установка для ВТО, схематичне зображення якої представлено на рис. 4. Зразки поміщаються у нікелеву чашку, яка розміщена на нагрівниках у камері. Матеріалом, з якого зроблена чашка, був вибраний Ni з огляду на те, що він не реагує з досліджуванним зразком. З камери за допомогою форвакуумного насоса викачується повітря. При постійній відкачці повітря зразки нагріваються і утримуються при фіксованій температурі ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) певний час. Після чого, знову ж таки при постійній відкачці повітря, зразки охолоджуються в режимі виключеної пічки. Температура фіксується за допомогою термометра. Відкачка вакууму припиняється при кімнатній температурі з одночасною заливкою через лійку електроліту, для запобігання подальшого попадання неконтрольованих домішок. Як показують дослідження, така десорбція дозволяє покращити характеристики нанопористого вуглецю матеріалу, що використовується в якості електродного матеріалу літєвих джерел живлення.

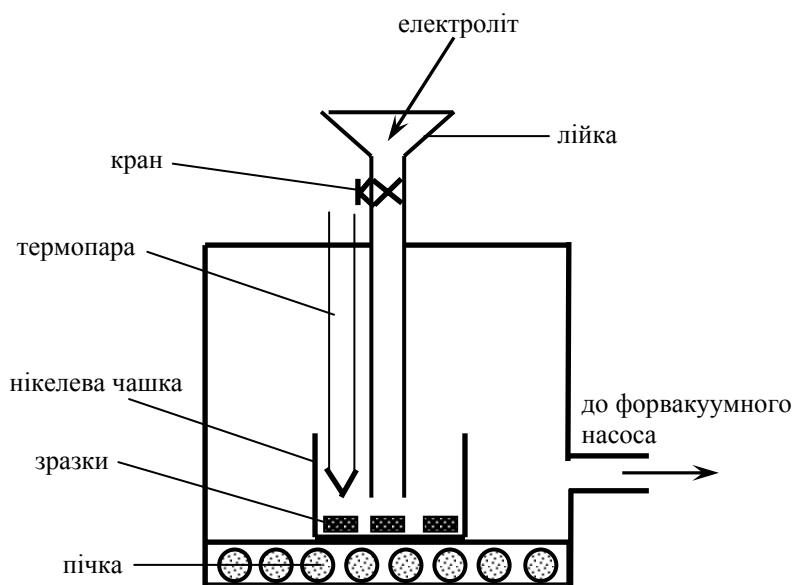
Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в досліджувані матеріали здійснювалась в три-електродних скляних комірках із розділеним катодним і анодним простором в гальваностатичних умовах. Катод виготовлявся із суміші активного матеріалу, струмопровідної добавки, в якості якої вибиралась ацетиленова сажа та зв'язуючого компонента – тефлону у співвідношенні 88%:10%:2% відповідно. Для досягнення пастоподібної консистенції до отриманої суміші додавався ацетон; пасту наносили на нікелеву сітку розміром  $10 \times 5$  мм<sup>2</sup> і підпресовували. Два інші електроди – допоміжний (анод) і порівняльний – виготовлялись із літєвої фольги шляхом напресовування останньої на нікелеву сітку. Робочі електроди сушили на протязі 30 хв. в сушильній камері при температурі 150°C, після чого опускали в розчин електроліту. В якості електроліту використовувався одномолярний (1М) розчин солі тетрафторборату літію (LiBF<sub>4</sub>) в  $\gamma$  – бутиролактоні. Всі операції по складанню комірки проводилися в сухому рукавичному боксі. Після виготовлення комірки витримувались для досягнення термодинамічної рівноваги протягом 24 год. Рівноважний електродний потенціал досліджуваних матеріалів відносно літєвого електроду порівняння становив 3,2 – 3,4 В.

ЕІ проводилась в гальваностатичному режимі при густині струму 20 мкА/см<sup>2</sup>. Основний електрохімічний процес у літєвих джерелах струму реалізується з участю поверхні дисперсного катоду. При використанні в якості катоду нанопористого вуглецю його можна записати у вигляді





**Рис. 3.** Схема установки для карбонізації і активації вуглецевого матеріалу:  
*a* – загальний вигляд; *б* – система контролю тиску.  
 1 – вуглецевий матеріал; 2 – камера з вихідним матеріалом; 3 – пічка;  
 4 – пружина; 5 – прокладка; 6 – манометр; 7 – регулятор стиску.



**Рис. 4.** Схема установки для ВТО вуглецевого матеріалу.

де  $x$  – величина “гостьового” навантаження або ступінь інтеркаляції (іншими словами,  $x$  – кількість впроваджених “гостьових” частинок (в нашому випадку іонів літію), що припадає на одну формульну одиницю матеріалу – “господаря”), яка визначалась із співвідношення

$$x = (nF)^{-1} \frac{M}{m} q \quad (1)$$

або

$$x = (nF)^{-1} \frac{M}{m} It \quad (2)$$

де  $n$  – кількість електронів, що беруть участь в реакції згідно окисно – відновного процесу,  $F$  – стала Фарадея,  $M$  і  $m$  – молярна маса і маса зразка матеріалу – “господаря” відповідно,  $q$  – кількість пропущеної електрики,  $I$  – розрядний струм,  $t$  – час розрядки.

Експлуатаційні параметри електрохімічних комірок живлення (до них, насамперед, відносять питому ємність  $C_n$  і питому енергію  $E_n$ ), виготовлених на основі досліджуваних матеріалів, розраховували за формулами

$$C_n = \frac{It}{m} \quad (3)$$

і

$$E_n = \frac{U_c It}{m}, \quad (4)$$

відповідно, де за  $U_c$  беруть середню напругу на розрядній кривій  $U = f(x)$ , отримувану в процесі проведення дослідження. У випадку, якщо на даній залежності існує горизонтальне плато, тобто розрядна напруга електрохімічної комірки під час розряду залишається постійною, то за  $U_c$  беруть напругу, що відповідає цій ділянці.

Частотна дисперсія комплексного імпедансу досліджувалася в діапазоні  $10^{-2} - 10^5$  Гц з використанням амплітудно – частотного аналізатора Autolab (Голландія). Елементи еквівалентних схем, що моделюють процес електрохімічного впровадження літію в АВМ, знаходили шляхом мінімізації середньоквадратичного відхилення модуля вимірюваного імпедансу від модуля імпедансу, розрахованого для запропонованої ЕЕС, з допомогою комп'ютерної програми Zview-2.

## II. Результати експерименту та їх обговорення

Ґрунтуючись на результатах досліджень [23-27], активація досліджуваного матеріалу проводилася при тиску водяної пари в камері в межах  $(6 \div 8) \cdot 10^5$  Па в досить широкому температурному інтервалі ( $200 \div 900^\circ\text{C}$ ). На основі отриманих активованих матеріалів формувалися лабораторні електрохімічні джерела живлення, згідно методики, описаної вище. На основі рівностей (1) чи (2) та (3) і (4) розраховувалися значення ступеня інтеркаляції, питомої ємності та питомої енергії зразків відповідно.

З отриманих даних слідує (рис. 5, табл. 1), що ступінь інтеркаляції та питомі енергетичні характеристики активованих вуглецевих матеріалів немонотонно залежать від температури активаційної обробки. В околі температури  $500^\circ\text{C}$  спостерігається

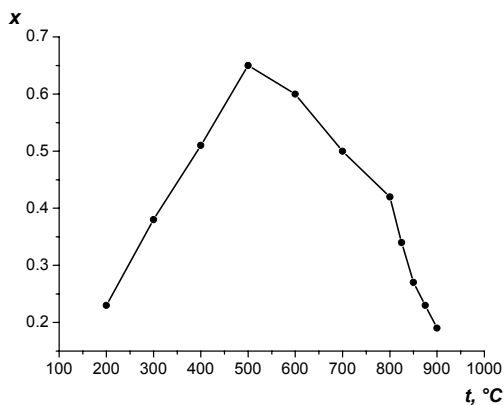


Рис. 5. Залежність ступеня впровадження іонів літію в нанопористий вуглецевий матеріал на основі шкаралупи кокоса.

максимум для значень  $x$ ,  $C_n$  і  $E_n$ . Очевидно, що така поведінка параметрів зумовлюється, в першу чергу, структурою та морфологічними особливостями отриманого матеріалу, а саме, величиною питомої поверхні та розподілом пор за розмірами.

Оскільки залежність розрядної напруги від часу розряду  $U = f(x)$  (рис. 6) являла собою монотонно-спадну криву, то значення напруги для розрахунку питомої енергії вибиралося як середнє значення  $U_c$  (для досліджуваних матеріалів воно знаходилося в області  $2,45 \div 2,20$  В).

Виходячи із отриманих результатів, для подальших досліджень нами був вибраний матеріал із максимальними значеннями питомих характеристик (температура активації  $t_{акм} = 500^\circ\text{C}$ ). Даний матеріал піддався ВТО в реакторі (рис. 4) на протязі 20, 60, 80, 100, 120 і 140 хв. Після цього з нього виготовлялися електрохімічні комірки живлення згідно вище описаної методики, які піддавалися гальваностатичному розряду. Розрахунок значень питомої ємності та питомої енергії дає підстави стверджувати, що час високотемпературної обробки являється ще одним важливим параметром (крім температури активації), який помітним чином впливає на роботу розрядних елементів. В табл. 2 наведено розраховані енергоємнісні показники, а на рис. 7 подано розрядні криві літєвих джерел струму, виготовлених на основі досліджуваних матеріалів.

З метою встановлення впливу структури та морфології матеріалу на ємнісні характеристики літєвих джерел живлення були зняті ізотерми адсорбції нанопористого вуглецевого матеріалу за допомогою автоматизованої установки KELVIN-1042 (COSTECH MICROANALYTICAL). Обробка наведених даних дала змогу отримати розподіл пор за радіусами для кожного зразка. Питому поверхню дослідних зразків вимірювали методом адсорбції аргону з потоку аргон-гелієвої суміші, використовуючи в якості реєструючого приладу хроматограф. Похибка вимірювання не перевищувала 6%. В залежності від способу формування пористої структури, тобто від тривалості високотемпературної обробки, зразки вирізнялися параметрами пористого простору та питомої поверхні (табл. 3).

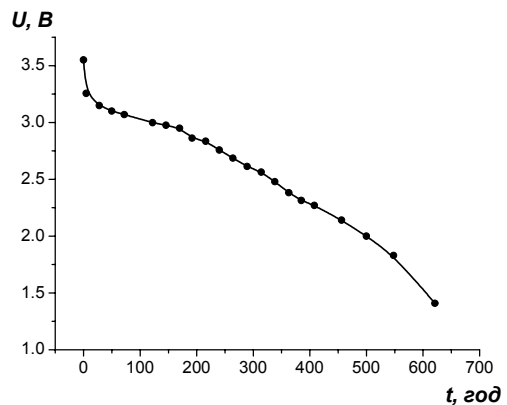


Рис. 6. Типова розрядна залежність  $U = f(x)$  вуглецевого матеріалу на основі шкаралупи кокоса.

Таблиця 1

Розрядні характеристики електрохімічних комірок, виготовлених на основі нанопористого вуглецевого матеріалу

Температура активації $t$ , °C	Питома ємність $C_n$ , мА·год/г	Питома енергія $E_n$ , Вт·год/кг
200	510	1200
300	850	2000
400	1140	2679
500	1450	3400
600	1325	3110
700	1115	2620
800	940	2210
825	760	1790
850	595	1400
875	505	1190
900	430	1010

Таблиця 2

Розрядні характеристики електрохімічних комірок, виготовлених на основі нанопористого вуглецевого матеріалу ( $t_{акт} = 500^\circ\text{C}$ )

Час ВТО $\tau$ , хв	Питома ємність $C_n$ , мА·год/г	Питома енергія $E_n$ , Вт·год/кг
20	1250	2940
60	1485	3490
80	1520	3570
100	1590	3740
120	1325	3115
140	1265	2970

Таблиця 3

Структурно-адсорбційні характеристики нанопористого вуглецю

№ п/п	Час ВТО $\tau$ , хв	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	Загальний об'єм пор по адсорбції азоту, см <sup>3</sup> /г	Об'єм мікропор, см <sup>3</sup> /г
1	20	450	0,26	0,20
2	60	680	0,34	0,18
3	80	940	0,50	0,25
4	100	990	0,59	0,17
5	120	980	0,55	0,17
6	140	880	0,49	0,23

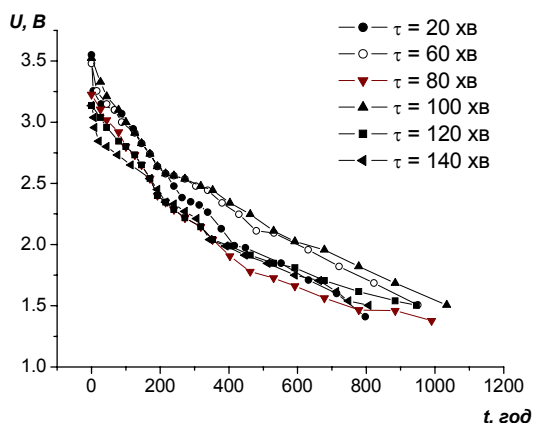


Рис. 7. Розрядні залежності  $U = f(x)$  вуглецевого матеріалу на основі шкаралупи кокоса при різних часових режимах ВТО ( $t_{акт} = 500^\circ\text{C}$ ).

Порівнюючи дані табл. 2 і 3, проходимо до висновку, що значення енергетичних параметрів (питома ємність та питома енергія) електрохімічних комірок корелюють із величиною питомої поверхні досліджуваних матеріалів та загальним об'ємом пор. Максимум питомої ємності та питомої енергії одержується для зразка, в якого питома поверхня та загальний об'єм пор є також максимальними. Що стосується об'єму мікропор, то подібна тенденція не простежується.

Таким чином, основними факторами, які визначають енергонакопичувальні можливості літєвих джерел струму, є структурно-морфологічні особливості матеріалу, а саме – питома поверхня та загальний об'єм пор. Останні, в свою чергу, сильно залежать від технологічних умов отримання електродного матеріалу – тиску карбонізації, температури та часу активації. Зокрема, проведення

високотемпературної обробки дало можливість збільшити питому ємність джерела живлення на 9,6 %, а питому енергію на 10 %.

Для з'ясування особливостей перебігу електрохімічних процесів при впровадженні іонів літію в АВМ використано метод імпедансної спектроскопії. Як відомо [28], властивості досить широкого ряду систем, особливо електрохімічних, зручно вивчати за відгуком цієї системи на зовнішній синусоїдальний сигнал. В цьому плані найбільш доцільним є використання методу імпедансної спектроскопії для розв'язання вказаної вище задачі, оскільки він дає можливість проводити дослідження в досить широкому інтервалі частот ( $\nu = 10^6 - 10^{-3}$  Гц). Структурне моделювання передбачуваних процесів на базі експериментальних даних, отриманих методом електрохімічної імпедансної спектроскопії, базується на системному підході, при якому досліджуваній об'єкт розглядається як еквівалентна електрична схема, що включає елементи, що характеризують фазову межу розділу електрод / електроліт.

Не дивлячись на існування великої кількості різноманітних вуглецевих матеріалів із властивими їм особливостями структури, проявляються загальні закономірності електрохімічної поведінки інтеркалатів  $Li_xC$ . Спектри імпедансу, наведені авторами багато численних робіт, мають подібний набір характерних ділянок. Співставлення цих ділянок с певними процесами за даними різних авторів також багато в чому подібне. Високо- і середньочастотна області спектру мають форму дуг – понижених на півкіл. Найбільш високочастотна дуга у всіх випадках співставляється із утрудненим масо-переносом в поверхневому твердоелектролітному шарі (ПТШ) з літій-катионною провідністю [29-31]. Дуга в середньочастотній області виникає, по загальній думці, внаслідок утрудненого переносу заряду через границю електрод / електроліт. На підтримку цієї точки зору наводиться порівняння частотних спектрів імпедансу свіжого електрода до літіювання і після, коли на ньому уже утворився ПТШ [32]. До літіювання спектр містить тільки одну дугу, після утворення інтеркалянту на ньому з'являється додаткова дуга. В ряді робіт [33-35] високочастотній дузі приписують також ще й опір контакту між окремими частинками активної маси. Найбільш детальний розгляд і обґрунтування цих особливостей високочастотного відгуку літій-вуглецевого інтеркалянту дано в роботі [33].

Приналежність середньочастотної дуги власне до поверхневого переносу заряду автори робіт [32, 36] аргументують застосовністю рівняння Батлера-Вольмера при катодному зміщенні потенціалу, якому підкоряється відповідний опір.

В області низьких частот у всіх випадках на спектрі присутня лінійна ділянка, яка проходить під різними кутами або переходить в незавершену дугу, або у вертикальну (ємнісну) лінію. Ця частина спектру зазвичай ототожнюється із сповільненою дифузією впроваджених частинок в об'єм інтеркаляту.

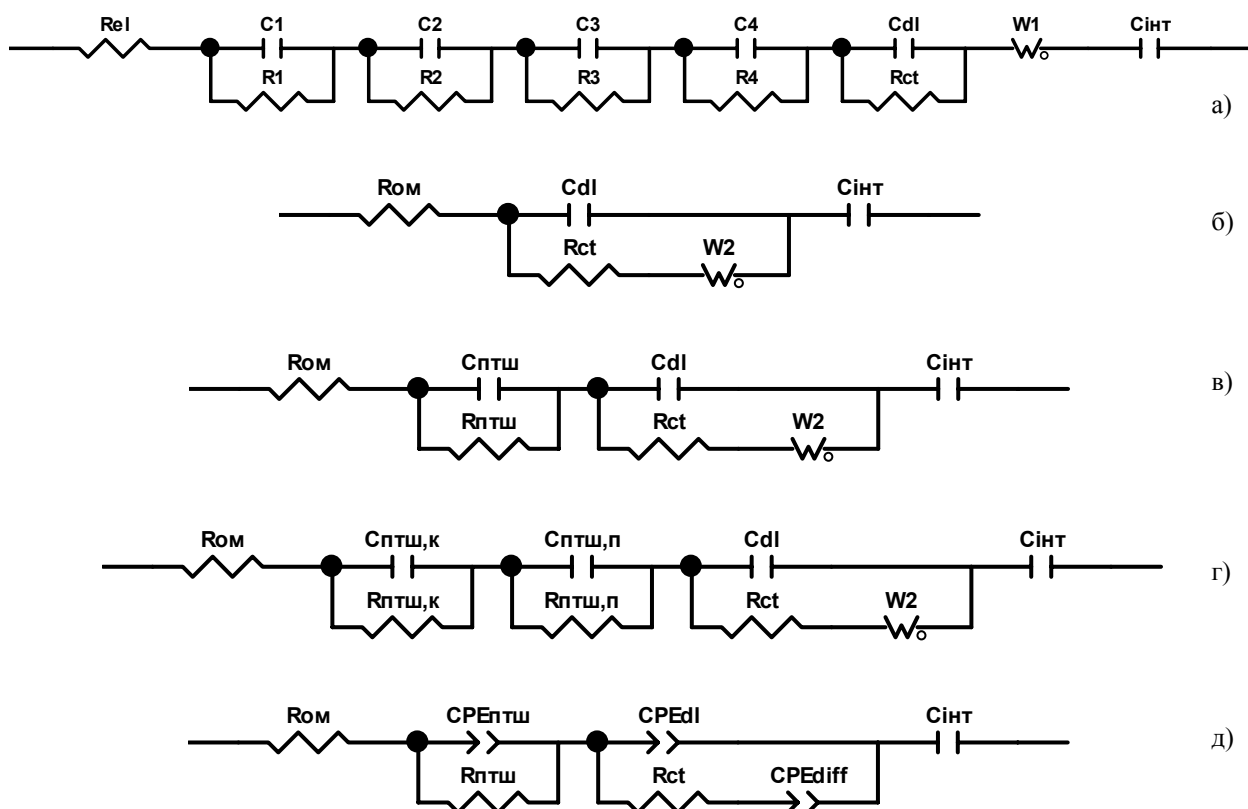
Електрична еквівалентна схема (ЕЕС) являє собою спрощену модель реальних процесів в досліджуваній системі, які створюють опір електричному струму. Не дивлячись на представлене в літературі різноманіття ЕЕС, вони мають багато спільних рис, тому їх можна згрупувати за декількома типами. Найбільш глибокий і всесторонній аналіз результатів, отриманих методом спектроскопії електродного імпедансу можна знайти в роботах Орбаха [5, 37-39]. Цікавим є, перш за все, підхід до моделювання дуги у високо- і середньочастотному діапазонах. З цією метою автори пропонують використовувати схему із послідовно з'єднаних RC-ланок, яка позначається як модель Фойгта (8, а). Вона дійсно здатна з високою точністю описати експериментальний спектр, проте її вибір має потребу в серйозному обґрунтуванні. Автори співвідносять ці декілька RC-ланок з переносом заряду через багат шарову структуру ПТШ, який формується на поверхні частинок вуглецю. Таке припущення базується на даних рентгенівської фотоелектронної спектроскопії [40], які свідчать про змінний з товщиною склад ПТШ при його осадженні на активну поверхню, яка володіє відновними властивостями (наприклад, Li чи Li-C). Подібний доказ переконав багатьох дослідників взяти на озброєння саме такий тип ЕЕС.

Проте, очевидно, ця схема має слабкі місця. Це, перш за все, невизначеність кількості запропонованих шарів, а отже, і числа послідовно з'єднаних RC-ланок. На практиці таку проблему приходиться розв'язувати самому досліднику, який шукає компроміс між необхідністю введення великої кількості ланок, щоб забезпечити хорошу відповідність експерименту і розрахунку, і стрімко зростаючою при цьому неоднозначністю визначення параметрів, яка, навпаки, закликає до зменшення числа елементів схеми. При цьому характеристики кожного шару окремо втрачають зміст. І аналізувати можна тільки сумарні значення параметрів RC-ланок.

Інше важливе зауваження відноситься до особливості спектрів літій-вуглецевих електродів. Найбільш високочастотна ділянка спектрів зазвичай являє собою пряму лінію, яка проходить під різними кутами до дійсної осі, нерідко близькими до 45°. В той же час при моделюванні годографу RC-колами, незалежно від їх кількості, цей кут завжди повинен складати 90°.

Середньочастотна дуга моделюється введенням додаткової RC-ланки, в склад якої входить ємність подвійного шару і опір переносу заряду через межу електрод / електроліт. Низькочастотна дифузія моделюється послідовно приєднаним імпедансом Варбурга. Спектр імпедансу  $Li_xC$ -електроду в області наднизьких частот моделюється послідовним включенням в схему інтеркаляційної (псевдо-електричної) ємності.

Досить широке поширення для моделювання середньо- і низькочастотного відгуку електрода отримала схема Ершлера-Рендла [28]. Високочастотна ділянка спектру (обумовлена переносом в ПТШ) моделюється включенням однієї чи двох RC-ланок.



**Рис. 8.** Можливі електричні еквівалентні схеми, які моделюють електрохімічну поведінку літій-вуглецевого електроду [41].

При цьому в тих схемах, де є більш ніж одна RC-ланка, тільки одна відповідає за поверхневий шар, інші відносяться до контактів між сусідніми частинками активної маси, а також між частинками і струмовідводом. Можна знайти винятки, наприклад [42], де автори приписують щільній і пористій частинам ПТШ дві різні ланки.

Проте більш складніші за формою годографи із сильно пониженими дугами на півкіл в області високих і середніх частот не вдається моделювати простими ЕЕС. По цій причині ємності, а в ряді випадків й імпеданс Варбурга заміняються в ЕЕС на елемент постійної фази CPE (constant phase element). В цьому випадку вдається однаково добре змоделювати практично будь-яку, навіть сильно викривлену дугу при всіх значеннях частоти. Слід відмітити, що фізичний зміст CPE на даний час все ще залишається не до кінця визначеним. В загальному вигляді його розглядають як результат дифузії до нерівно доступної поверхні, якій формально приписується дробна розмірність (фрактальна поверхня) [43, 44], або як накопичення заряду безпосередньо на цій поверхні. В такому випадку отримується спотворена ємність. Саме в такій формі CPE-елемент представляється в більшості публікацій. Нерідко ця властивість поверхні ототожнюється з шорсткістю. Рідше використовуваним варіантом ЕЕС є схеми “драбинного” типу [45].

Елементи, які моделюють поведінку середньо- і низькочастотної ділянок, об’єднані в одне паралельне

з’єднання: ємності подвійного шару ( $C_{dl}$ ) і ланки із послідовно з’єднаних опорів переносу заряду ( $R_{ct}$ ) через межу електрод / електроліт і дифузійного імпедансу Варбурга ( $W$ ) (рис. 8, б-д). В ряді публікацій [32, 36] з метою покращення якості підгонки розрахункового спектра до експериментального в схему вводять додаткову RC-ланку, не надаючи їй специфічного фізичного змісту, а розглядаючи її як доповнення до ділянки схеми, яка моделює перенесення заряду через межу електрод / розчин.

Перенесення літію в ПТШ моделюється ділянкою паралельно з’єднаних опорів ( $R_{ptsh}$ ) і ємності ( $C_{ptsh}$ ) (або елемента CPE, який заміщає її). Автори роботи [43] наводять оціночні значення параметрів ЕЕС, не відслідковуючи їх зміну з потенціалом електроду:  $R_{ptsh}$  складає порядку  $100 \div 200 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ,  $C_{ptsh}$  лежить в інтервалі  $5 \div 20 \text{ мкФ}/\text{см}^2$ . На протизаг цьому в [33] досить детально розглядається залежність параметрів ЕЕС від електродного потенціалу. Опір ПТШ, який складається, на думку авторів, із двох підшарів – компактного і пористого – представляється як сума двох величин. Опір компактної частини ЕЕС не проявляє якої-небудь помітної потенціальної залежності. В той же час опір пористої частини при збільшенні концентрації літію в інтеркалянті помітно зменшується. Значення ємностей обох підшарів ПТШ досить помітно зменшуються із збільшенням концентрації впроваджене компоненти. Це пов’язується з впровадженням сольватованих іонів,



які викликають руйнування ПТШ і утворення його знову. За даними робіт, виконаних на одиничних гранулах мезовуглецевих мікробус [32] і розупорядкованого вуглецю [36], параметри ПТШ слабо залежать від потенціалу. В роботі [37], виконаній на порошковому пресованому електроді із графіту, наводиться доволі сильна залежність опору ПТШ від потенціалу електрода: значення зменшуються більш ніж в 2 рази із збільшенням потенціалу в області активного впровадження літію.

Основними параметрами ЕЕС в області середніх частот є опір перенесення заряду через межу електрод / розчин  $R_{ct}$  і ємність подвійного шару  $C_{dl}$ . За даними роботи [46]  $R_{ct}$  не виявляє помітної залежності від потенціалу, проходячи через слабо виражений мінімум в районі 0,3 В (відн.  $Li/Li^+$ ). Утворення фаз впровадження не впливає помітним чином на величину  $R_{ct}$ . У відповідності з [41] опір перенесення заряду складає від декількох сотень до декількох тисяч  $\text{Om}\cdot\text{cm}^2$ , а ємність подвійного шару – від декількох десятків до одиниць  $\text{мФ}/\text{cm}^2$ . В роботі [33] відмічається, що із ростом потенціалу ємність подвійного шару збільшується. А опір перенесення заряду зменшується. В роботах [32, 36]  $R_{ct}$  зростає при збільшенні потенціалу. При цьому для ємності  $C_{dl}$  не відмічається помітної потенціальної залежності. Аналогічну картину наводять автори роботи [47]. Цікавість викликає закономірність зміни  $R_{ct}$  за даними [48]. На ході цієї залежності присутній максимум в районі  $Li_{0,3}C_6$  і мінімум при  $x = 0,45$ . Абсолютні значення опору лежать в межах  $100 \div 150 \text{ Om}$ . Подібну картину зміни опору  $R_{ct}$  наводять автори [40], а в [49, 50] опір з ростом потенціалу збільшується. В роботах [32, 36] наводиться потенціальна залежність інтеркаляційної псевдоємності ( $C_{int}$ ) з вираженою екстремальною формою. При цьому максимумами інтеркаляційної ємності відповідають точкам переходів між фазами впровадження.

Грунтуючись на вище наведених результатах, нами для моделювання експериментально одержаних діаграм Найквіста (рис. 9) була вибрана ЕЕС, зображена на рис. 10.

В даній ЕЕС  $R_s$  включає в себе опір електроліту, контактів та підвідних проводів,  $CPE_{ntw}$  – елемент постійної фази дифузійного типу, який описує утруднену дифузію іонів літію в ПТШ,  $R_{ntw,1}$  та  $R_{ntw,2}$  – опори компактної та пористої частини ПТШ,  $C_{ntw}$  – геометрична ємність ПТШ,  $CPE_{ss}$  – елемент постійної фази ємнісного типу, який описує просторово розподілену ємність вуглецевої матриці,  $R_{ct}$  – опір перенесення заряду через межу розділу ПТШ / інтеркалянт,  $W_0$  – елемент Варбурга, який описує лінійну напівскінченну дифузію іонів літію у вуглеці.

Використання даної ЕЕС для всіх досліджуваних матеріалів в досить широкому діапазоні значень  $x$  (від 0,01 до 0,70) дало можливість досить добре наблизити експериментальний спектр до розрахункового. Перевірка адекватності запропонованої моделі пакету експериментальних даних дало хороші результати: коефіцієнт Крамера-Кронінга не переви-

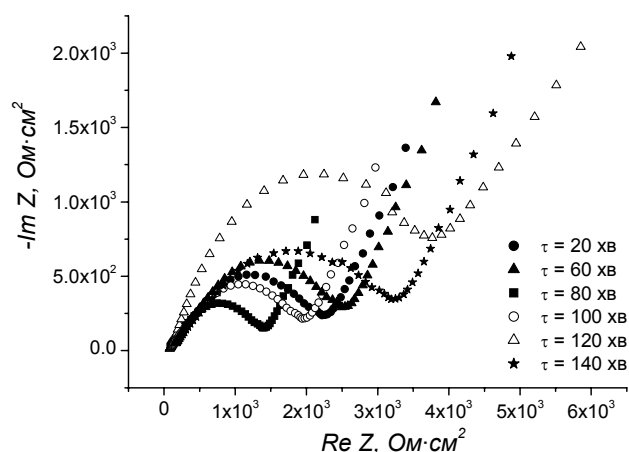


Рис. 9. Діаграми Найквіста для вуглецевого матеріалу, отриманого при 500°C та різних тривалостях температурної обробки.



Рис. 10. Еквівалентна схема, яка моделює спектри імпедансу інтеркаляційного літій-вуглецевого електроду.

щував  $7 \cdot 10^{-5}$ , відмінність експериментальних і модельних кривих не перевищує 10 %.

Виходячи із правильності підбору еквівалентної схеми та відповідності елементів схеми реальним фізичним процесам, нами була досліджена еволюція (кінетика) елементів ЕЕС в часі при зміні рівноважного катодного потенціалу для зразка, який володіє максимальними значеннями питомої ємності та енергії (час обробки  $\tau = 100 \text{ хв}$ ) (табл. 4).

Особливості структури отриманих вуглецевих матеріалів знайшли відображення як у формі імпедансних спектрів, так і в характері зміни параметрів ЕЕС при варіюванні електродного потенціалу (складу інтеркаляту).

Годографи імпедансу електродів мають добре виражену дугу напівкола в області високих частот, яка відповідає транспорту літію в ПТШ і перенесенню через межу ПТШ / розчин. Із зменшенням потенціалу (збільшенням концентрації літію в інтеркалянті) розмір дуги (поляризаційний опір  $R_{ntw} = R_{ntw,1} + R_{ntw,2}$ ) монотонно зменшується (табл. 4). Це може бути обумовлено зміною складової опору, який відповідає за граничний перенос заряду. Менш ймовірно, що зміна потенціалу и концентрації літію в інтеркаляті оборотно впливає на іонопровідні властивості ПТШ. Незначне збільшення ємності  $C_{ntw}$  із зменшенням дає підстави вважати цей параметр практично незалежним від потенціалу. Дійсно, величина ємності залежить з одного боку від геометрії ПТШ, а з другого – від його діелектричних властивостей. В даному випадку, ні площа, ні товщина, ні діелектричні властивості ПТШ за логікою не повинні зазнавати змін. Співпадіння

Таблиця 4

Параметри ЕЕС, отримані моделюванням спектрів імпедансу  $\text{Li}_x\text{C}$ -електроду

$E, \text{В}$	$x$	$R_s, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$\text{CPE}_{\text{птш}}, \text{Ом}\cdot\text{см}^2/\text{с}^{1/2}$	$R_{\text{птш},1}, \text{кОм}\cdot\text{см}^2$	$R_{\text{птш},2}, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$C_{\text{птш}}, \text{мкФ}/\text{см}^2$	$\text{CPE}_{\text{сс}}, \text{мФ}/\text{см}^2$	$R_{\text{ст}}, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$W_0, \text{кОм}\cdot\text{см}^2/\text{с}^{1/2}$
3,32	0,02	55,5	360	5,32	194,3	0,06	0,002	1652	5,47
3,1	0,07	55,7	362	4,87	172,6	0,09	0,006	1354	4,65
2,83	0,12	55,4	359	4,15	168,3	0,15	0,011	1025	3,78
2,64	0,16	54,8	354	3,78	154,7	0,28	0,015	814	3,15
2,54	0,23	56,1	318	3,64	125,5	0,39	0,024	658	2,67
2,44	0,29	55,3	307	3,52	119,7	0,45	0,032	439	2,15
2,11	0,44	55,0	305	3,38	105,4	0,49	0,166	406	1,97
1,95	0,56	54,9	297	3,18	101,6	0,55	0,287	395	1,87
1,82	0,64	54,9	294	3,12	91,3	0,46	0,349	384	1,68
1,68	0,73	55,3	289	3,06	87,5	0,34	0,464	371	1,46
1,51	0,86	55,6	286	2,88	86,4	0,28	0,625	350	1,29

найбільш високочастотних ділянок спектру, виміряних при різних потенціалах, свідчать, що вони повністю визначаються ПТШ. Таким чином, імпедансний метод дає можливість розділити вклади окремих складових в поляризаційний опір ПТШ.

Елемент постійної фази дифузійного типу, який відноситься до ПТШ не виявляє вираженої залежності від потенціалу електрода і складає  $0,36 \div 0,28 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2/\text{с}^{1/2}$  при зміні  $x$  від 0,02 до 0,86. Можна припускати, що це свідчить про незмінність транспортних властивостей ПТШ при впровадженні літію.

Таким чином, характер потенціальної залежності параметрів ЕЕС, який визначає поведінку  $\text{Li}_x\text{C}$ -електроду на високих частотах, обумовлений, в першу чергу, впливом межі розділу електрод / розчин. Дифузійно-міграційні властивості ПТШ практично не змінюються при варіюванні потенціалу (складу) електрода у всьому досліджуваному діапазоні.

Перейдемо до обговорення параметрів ЕЕС, які відносяться до інтеркаляційного шару. Вони, на відміну від параметрів ПТШ, зазнають значного впливу концентрації впровадженого компоненту. При збільшенні концентрації літію в інтеркалянті  $R_{\text{ст}}$  зменшується більш ніж на порядок. Залежність елемента постійної фази ємнісного типу  $\text{CPE}_{\text{сс}}$  від потенціалу є такою, що при впровадженні літію вона збільшується багатократно. Це також знаходиться в узгодженні з її інтерпретацією як ємності подвійного шару чи просторового заряду на межах розділу ПТШ / інтеркалянт чи інтеркалянт / струмовідвід.

Основним процесом, який визначає масоперенесення в розглядуваній системі, є дифузія. Тому із даних імпедансної спектроскопії важливо визначити коефіцієнт дифузії літію  $D$ . Для його оцінки нами була використана формула

$$W = \frac{\left| \frac{dE}{dc} \right|}{nF\sqrt{2D}}$$

де коефіцієнт  $\frac{dE}{dc}$  розраховувався і з залежності  $E = f(c)$ . При зростанні ступеня "гостьового" навантаження значення коефіцієнта дифузії

зменшується близько на 2 порядки і лежить в межах  $D \sim 10^{-13} \div 10^{-11} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ .

## Висновки

1. Отримано нанопористий вуглецевий матеріал із шкаралупи кокоса методами активаційної карбонізації та високотемпературної обробки. Встановлено, що в залежності від технологічних режимів, нанопористий матеріал володіє різною морфологією та розподілом пор за розмірами.

2. Максимальне значення питомої ємності (1450  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ ) та питомої енергії (3400  $\text{Вт}\cdot\text{год}/\text{кг}$ ) електрохімічних джерел одержується при використанні вуглецю, отриманого карбонізаційною активацією при  $t = 500^\circ\text{C}$ .

3. Використання ВТО протягом 100 хв дало можливість збільшити питому ємність джерела живлення на 9,6 %, а питому енергію на 10 %.

4. Значення енергетичних параметрів електрохімічних комірок корелюють із величиною питомої поверхні досліджуваних матеріалів та загальним об'ємом пор. Максимум питомої ємності та питомої енергії властиве для зразка, в якого питома поверхня та загальний об'єм пор є також максимальними.

5. Розглянуто кінетичні особливості перебігу електрохімічних процесів в системі  $\text{Li} / \text{електроліт} / \text{C}$  з використанням методу імпедансної спектроскопії. Підібрано ЕЕС, яка дозволяє задовільно моделювати спектр імпедансу у всьому досліджуваному діапазоні частот. Запропонована фізична інтерпретація для кожного елемента схеми. Отримані залежності параметрів еквівалентної схеми від рівноважного потенціалу (складу)  $\text{Li}_x\text{C}$ -електроду.

Робота виконана в рамках проекту UKX2-9200-IF-08 за фінансової підтримки CRDF/USAID.

**Мандзюк В.І.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри радіофізики і електроніки;  
**Рачій Б.І.** – старший лаборант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
**Лісовський Р.П.** – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник спільної науково-дослідної лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова

НАНУ та Прикарпатського національного університету ім. В. Стефаника;  
**Мерена Р.І.** – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] C.S. Wang, G.T. Wu, W.Z. Li. Lithium insertion in ball-milled graphite // *Journal of Power Sources*, **76**, pp. 1-10 (1998).
- [2] R.S. Rubino, E.S. Takeuchi. The study of irreversible capacity in lithium-ion anodes prepared with thermally oxidized graphite // *Journal of Power Sources*, **81-82**, pp. 373-377 (1999).
- [3] K. Guerin, A. Fevrier-Bouvier, S. Flandrois, B. Simon, P. Biensan. On the irreversible capacities of disordered carbons in lithium-ion rechargeable batteries // *Electrochimica Acta*, **45**, pp. 1607-1615 (2000).
- [4] M. Gaberscek, M. Bele, J. Drogenik, R. Dominko, S. Pejovnik. Improved carbon anode for lithium batteries // *Electrochemical and Solid-State Letters*, **3(4)**, pp. 171-173 (2000).
- [5] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Nimberger, E. Levi, Y. Gofer. Electrochemical Li-insertion processes into carbons produced by milling graphitic powders: the impact of the carbons' surface chemistry // *Journal of Electrochemical Society*, **149(2)**, pp. A152-A161 (2002).
- [6] L. Fransson, T. Eriksson, K. Edström, T. Gustafsson, J.O. Thomas. Influence of carbon black and binder on Li-ion batteries // *Journal of Power Sources*, **101**, pp. 1-9 (2001).
- [7] C.H. Doh, H.S. Kim, S.I. Moon. A study on the irreversible capacity of initial doping / undoping of lithium into carbon // *Journal of Power Sources*, **101**, pp. 96-102 (2001).
- [8] M. Noel, V. Suryanarayanan. Role of carbon host lattices in Li-ion intercalation / de-intercalation processes // *Journal of Power Sources*, **111**, pp. 193-209 (2002).
- [9] P. Novák, F. Joho, M. Lanz, B. Rykard, J.-K. Panitz, D. Allia, R. Kötz, O. Haas. The complex electrochemistry of graphite electrodes in lithium-ion batteries // *Journal of Power Sources*, **97-98**, pp. 39-46 (2001).
- [10] B.E. Conway. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. – N.Y.: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999. – 698 p.
- [11] А.И. Беляков. Электрохимические суперконденсаторы: текущее состояние и проблемы их развития // *Электрохимическая энергетика*, **6(3)**, сс. 146-149 (2006).
- [12] R. Kötz, M. Carlen. Principles and application of electrochemical capacitors // *Electrochimica Acta*, **45(15-16)**, pp. 2483-2498 (2000).
- [13] M. Endo, T. Takeda, Y.J. Kim, K. Koshiba, K. Ishii. High Power Electric Double Layer Capacitor (EDLC's); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Carbons // *Carbon science*, **1(3-4)**, pp. 117-128 (2001).
- [14] І.І. Григорчак. Молекулярні накопичувачі енергії: основні засади та новітні напрямки технологій // *Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика*, **1**, сс. 170-197 (2000).
- [15] Yu.M. Vol'fkovich, V.M. Mazin, N.A. Urisson. Operation of Double-Layer Capacitors Based on Carbon Materials // *Journal of Electrochemistry*, **34(8)**, pp. 740-746 (1998).
- [16] А.Ю. Рычагов, Н.А. Уринсон, Ю.М. Вольфович. Электрохимические характеристики и свойства поверхности активированных углеродных электродов двойнослойного конденсатора // *Электрохимия*, **37(11)**, сс. 1348-1356 (2001).
- [17] І.М. Будзуляк, В.І. Мандзюк, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена, М.В. Беркешук. Електрохімічні характеристики конденсаторних систем, сформованих на основі хемічно модифікованого вуглецю // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **4(3)**, сс. 569-583 (2006).
- [18] Р.П. Лісовський, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак, Р.І. Мерена, І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук. Властивості суперконденсаторів на основі активованого вуглецю, інжектваного хромом // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5(4)**, сс. 833-835 (2004).
- [19] Q. Deyang. Studies of activated carbons used in double layer supercapacitors // *Journal of Power Sources*, **109(2)**, pp. 403-411 (2002).
- [20] J. Gamby, P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvargue, M. Chesneau. Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors // *Journal of Power Sources*, **101(1)**, pp. 109-116 (2001).
- [21] В.Т. Черепин, М.А. Васильев. *Методы и приборы для анализа поверхности материалов*. К.: Наукова думка, 400 с. (1982).
- [22] Н.В. Плешивцев. *Катодное распыление*. М.: Атомиздат. 343 с. (1968).

- [23] Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак, І.Ф. Миронюк, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена. Температурна залежність експлуатаційних характеристик суперконденсаторів // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(2), сс. 387-390 (2004).
- [24] Р.І. Мерена, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак, Р.П. Лісовський, І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук. Дослідження характеристик електрохімічних конденсаторів, сформованих на основі активованого вуглецю, модифікованого високотемпературною обробкою // *Фізика і хімія твердого тіла*. – **5**(4), сс. 836-839 (2004).
- [25] Беркешук М.В., І.М. Будзуляк, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена. Термохімічна і лазерна модифікація нанопористого вуглецю для електродів електрохімічних конденсаторів // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **4**(3), сс. 561-568 (2006)/
- [26] Р.І. Мерена, Р.П. Лісовський. Влияние высокотемпературной обработки активированного углерода на свойства электрохимических конденсаторов, созданных на его основе // *Mat. IV Int. Conference "New electrical and electronic technologies and their industrial implementation". Zakopane (Poland)*, сс. 106-108 (2005)/
- [27] Р. Лісовський. Вплив термовакуумної обробки електродів із активованого вуглецю на їх характеристики // *Всеукраїнська конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА-2003"*, Львів, сс. 34 (2003).
- [28] Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкін В.В. *Электрохимический импеданс*. М.: Наука, 331 с. (1991).
- [29] D. Aurbach, M.L. Daraux, P.W. Faguy, E. Yeager. The electrochemistry of noble metal electrodes in aprotic organic solvents containing lithium salts // *Journal of electroanalytical chemistry*, **297**, pp. 225-244 (1991).
- [30] Y. Matsuo, R. Kosteki, F. McLanlon. Surface layer formation on thin-film  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes at elevated temperatures // *Journal of electrochemical society*, **148**, pp. A687-A692 (2001).
- [31] Y. Wang, X. Guo, S. Greenbaum, J. Liu, K. Amine. Solid electrolyte interphase formation on lithium-ion electrodes: a  $^7\text{Li}$  nuclear magnetic resonance study // *Electrochemistry and solid state letter*, **4**, pp. A68-A70 (2001).
- [32] M. Umeda, K. Dokko, Y. Fujita, M. Mohamedi, I. Uchida, J.R. Selman. Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode: Part I. Graphitized carbon // *Electrochimica acta*, **47**, pp. 885-890 (2001).
- [33] C. Wang, A.J. Appleby, F.E. Little. Electrochemical impedance study of initial lithium ion intercalation into graphite powders // *Electrochimica acta*, **46**, pp. 1793-1813 (2001).
- [34] C. Wang, I. Kakwan, A.J. Appleby, F.E. Little. In situ investigation of electrochemical lithium intercalation into graphite powder // *Journal of electroanalytical chemistry*, **489**, pp. 55-67 (2000).
- [35] D. Aurbach, M.D. Levi, O. Lev, J. Gun, L. Rabinovich. Behavior of lithiated graphite electrodes comprising silica based binder // *Journal of applied electrochemistry*, **28**, pp. 1051-1060 (1998).
- [36] K. Dokko, Y. Fujita, M. Mohamedi, M. Umeda, I. Uchida, J.R. Selman. Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode: Part II. Disordered carbon // *Electrochimica acta*, **47**, pp. 933-938 (2001).
- [37] D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weismann, E. Levi, Y. Einely. On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries // *Electrochimica acta*, **45**, pp. 67-86 (1999).
- [38] M.D. Levi, D. Aurbach. Simultaneous measurements and modeling of the electrochemical impedance and the cyclic voltammetric characteristics of graphite electrodes doped with lithium // *Journal of physical chemistry B*, **101**, pp. 4630-4640 (1997).
- [39] B. Markovsky, M.D. Levi, D. Aurbach. The basic electroanalytical behavior of practical graphite-lithium intercalation electrodes // *Electrochimica acta*, **43**, pp. 2287-2304 (1998).
- [40] D. Aurbach, I. Weismann, A. Schechter, H. Cohen. X-ray photoelectron spectroscopy studies of lithium surfaces prepared in several important electrolyte solutions. A Comparison with previous studies by Fourier transform infrared spectroscopy // *Langmuir*, **12**, pp. 3991-4007 (1996).
- [41] А.В. Иванищев, А.В. Чуриков, И.А. Иванищева, К.В. Записис, И.М. Гамаюнова. Импедансная спектроскопия литий-углеродных электродов // *Электрохимия*, **44** (5), сс. 553-568 (2008).
- [42] Y.B.Roh, K.M. Jeong, H.G. Cho, H.Y. Kang, Y.S. Lee, S.K. Ryu, B.S. Lee. Unique charge/discharge properties of carbon materials with different structures // *Journal of power sources*, **68**, pp. 271-276 (1997).
- [43] P. Liu, H. Wu. Diffusion of lithium in carbon // *Solid state ionics*, **92**, pp. 91-97 (1996).
- [44] T. Pajkossy, L. Nyikos. Diffusion to fractal surfaces – II. Verification of theory // *Electrochimica acta*, **34**, pp. 171-179 (1989).
- [45] J.-P. Diard, C. Montella. Diffusion-trapping impedance under restricted linear diffusion conditions // *Journal of electroanalytical chemistry*, **557**, pp. 19-36 (2003).
- [46] A. Funabuki, M. Inaba, Z. Ogumi. A.c. impedance analysis of electrochemical lithium intercalation into highly oriented pyrolytic graphite // *Journal of power sources*, **68**, pp. 227-231 (1997).
- [47] S. Yoon, H. Kim, S.M. Oh. Surface modification of graphite by coke coating for reduction of initial irreversible capacity in lithium secondary batteries // *Journal of power sources*, **94**, pp. 68-73 (2001).

- [48] E. Barsoukov, J.H. Kim, H. Lee, C.O. Yoon. Kinetics of lithium intercalation into carbon anodes: in situ impedance investigation of thickness and potential dependence // *Solid state ionics*, **116**, pp. 249-261 (1999).
- [49] S. Zhang, M.S. Ding, K. Xu, J. Allen, T.R. Jow. Understanding solid electrolyte interface film formation on graphite electrodes // *Electrochemistry and solid state letters*, **4**, pp. A206-A208 (2001).
- [50] C. Wang, A.J. Appleby, F.E. Little. Low-temperature characterization of lithium-ion carbon anodes via microperurbation measurement // *Journal of electrochemical society*, **149**, pp. A754-A760 (2002).

V.I. Mandzyuk, B.I. Rachiy, R.P. Lisovskiy, R.I. Merena

## **Electrochemical Intercalation of Lithium Ions into Nanoporous Carbon Material**

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, vul. Shevchenka, 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The kinetics of lithium ion electrochemical introduction into the carbon material got from the raw material of vegetable origin is explored. The equivalent scheme allowing satisfactorily model the impedance spectrum in all explored frequency range is found out. The physical interpretation for every element of scheme is offered. The dependences of equivalent scheme parameters on equilibrium potential (composition) of  $\text{Li}_x\text{C}$ -electrode are got. The diffusion coefficient of lithium ions in the electrode material structure is calculated. It is set, that the maximal value of specific capacity (1450 mA·h/g) and specific energy (3400 W·h/kg) of electrochemical sources are at the use of the carbon got by carbonizing activating at 500°C. Use of high temperature treatment during 100 min gave possibility to increase the specific capacity of power sources on 9,6 %, and specific energy on 10 %.