

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЮЖНО-РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
(НОВОЧЕРКАССКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ)
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ
им. А.Н. Фрумкина РАН

**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ
В ЛИТНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
СИСТЕМАХ**

Материалы XI международной конференции
13–17 сентября 2010 г.

Новочеркасск

Ответственный редактор
М.С. Плешаков

Новочеркасск
ЮРГТУ (НПИ)
2010

ИНТЕРКАЛЯЦИЯ ИОНОВ ЛИТИЯ В НАНОДИСПЕРСНЫЙ РУТИЛ: СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

И.Ф. Миролюк, В.О. Коцюбинский, В.Л. Челядын,
Р.В. Ильницкий, В.И. Мандзюк, В.В. Мокляк, К.Б. Остафийчук

Прикарпатский национальный университет им. Василя Стефаника,
ул. Шевченко, 57, Ивано-Франковск, 76025, Украина

Введение. Одним из наиболее перспективных путей повышения удельных энергетических характеристик литиевых источников тока (ЛИТ) является использование в качестве катодного материала (КМ) нанодисперсных форм окислов металлов, в частности диоксида титана. Увеличение емкости достигается повышением эффективности внедрения ионов Li^+ в структуру КМ в результате роста его удельной поверхности и уменьшения длины диффузионных путей носителей заряда, а также при формировании на поверхности частиц КМ слоев литий-содержащих фаз.

Эксперимент. Образцы нанодисперсного рутила были получены с использованием золь-гель метода, в основе которого лежал гидролиз TiCl_4 раствором 36% HCl до получения 1,5 М раствора TiOCl_2 . Коагуляция золя осуществлялась введением в реакционную среду этилового спирта при температуре 40°C до достижения значений кислотности реакционной среды $\text{pH}=1-2$. Полученный гель $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ подвергался выдержке на протяжении 3 часов при температуре 40°C . В процессе старения наблюдалось продолжение коагуляционных процессов и формирование зародышей TiO_2 с одновременным связыванием ионов хлора этанолом. Коллоидный раствор TiO_2 на протяжении 240 часов выдерживался при 18°C . После осаждения материал просушивался при 150°C на протяжении 3 часов.

Результаты. Согласно данным рентгеновского дифракционного анализа (ДРОН-4-0.7, Cu K_α излучение) материал представлял собой рутильную полиморфную модификацию TiO_2 с наличием незначительного (<5 мас.%) количества анатаза (рис. 1, а). Для исходного материала, согласно дифракционным данным, характерна стержневидная форма областей когерентного рассеивания (ОКР) с осью ориентированной вдоль кристаллографического направления $[001]$ (рис. 1, б) и усредненными размерами 7×3 нм. Отжиг материала при 400°C инициирует агломерацию, рост частиц и трансформацию ОКР в эллипсоиды с усредненными размерами 15×11 нм, большая ось ко-

торых также имеет направления $[001]$ (рис. 1, в). Рост частиц продолжается и для материала, отожженного при температуре 600°C .

Исходный материал был использован при подготовке катодной композиции для модельных ЛИТ, разряд которых осуществлялся в гальваностатических условиях.

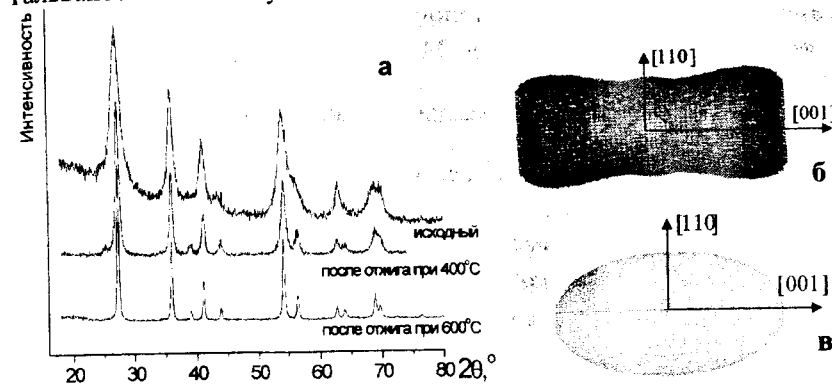


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы нанодисперсного рутила до и после отжига (а), а также модели ОКР для исходного (б) и отожженного при 400°C (в) материала (масштаб не соблюден).

Ход кривой (рис. 2) изменения напряжения открытой цепи (НОЦ) при увеличении x связан с доминированием на разных этапах вкладов различных процессов: интеркаляция в структуру, формирование двойного электрического слоя (ДЭС), изменения фазового состава материала и морфологии его поверхности.

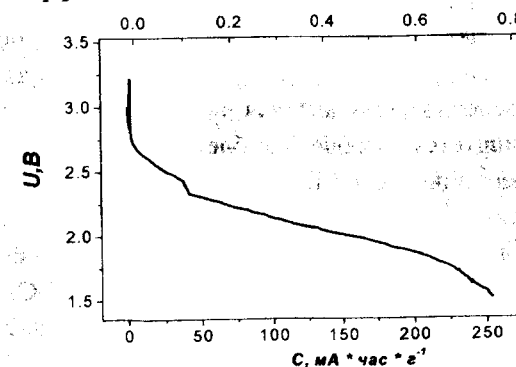


Рис. 2. Разрядная кривая модельного литиевого источника тока с катодом на базе нанодисперсного рутила ($I = 10 \text{ мкА/см}^2$).

Кинетика процесса разряда ЛИТ исследовалась методом измерения электродвижущей силы с использованием триэлектродной схемы. Поляризационный электрод и электрод сравнения изготавливались из литиевой фольги; рабочий электрод – никелевая сетка с исследуемым материалом в композиции с ацетиленовой сажей и тефлоном. В качестве электролита использовался 1M LiBF₄ в γ -бутиролактоне.

Степень внедрения (СВ) рассчитывалась как $x = \frac{M_H}{m_H F} \cdot q$, где M_H и m_H – молярная масса и масса активного материала соответственно, q – перенесенный заряд, F – число Фарадея.

Частотная дисперсия комплексного импеданса изучалась в диапазоне 10^{-2} – 10^5 Гц (Autolab/FRA-2). Исходя из импедансно-спектроскопических данных были выделены три этапа процесса, которым соответствуют диапазоны СВ $0 < x \leq 0,34$, $0,49 \leq x \leq 0,63$ и $0,67 \leq x \leq 0,88$. Первый этап характеризуется резким уменьшением НОЦ и связан с локализацией ионов Li⁺ на поверхности с их последующим интеркаляционным внедрением. Наиболее вероятной является локализация ионов Li⁺ на кислородных октаэдрических вакансиях, а также в структурных каналах в направлении [001], причем возникновение парного взаимодействия между интеркалированными ионами лития в плоскости (110) может привести к блокировке канала и служить препятствием для последующего внедрения. Использование нанодиспергированных форм рутила с удельной поверхностью 210 м²/г позволяет увеличить удельную энергоемкость материала, причем одновременно увеличивается число открытых для внедрения каналов, нивелируется влияния их блокировки и открывается возможность локализации ионов Li⁺ в форме сорбционного слоя на поверхности частиц КМ. Для фитинга диаграмм Найквиста (ДН), описывающих процесс катодной поляризации на всех этапах процесса внедрения была использована эквивалентная схема (ЭС) (рис. 3) которая при различных значениях параметров, характеризующих ее элементы, обобщает модели Войта и адсорбционную модель ($0 < x \leq 0,63$) или модель Рэндлса ($x \geq 0,67$).

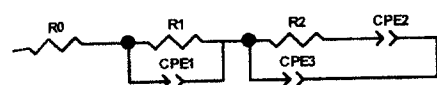


Рис. 3. ЭС использованная для фитинга ДН, характеризующих процесс ЭИ ионов Li⁺ в катод ЛИТ на базе нанодисперсного рутила

Для всего диапазона изменения параметра x звено R_1 – CPE_1 моделирует импеданс проникновения ионов Li⁺ через границу раздела TiO₂ / электролит и их диффузию в каналах и порах материала. Тип соединения – параллельно подключенные сопротивление и элемент Варбурга, соответствует случаю полубесконечной диффузии в сферические частицы. Результат находится в соответствии с электронно-микроскопическими данными о морфологических особенностях материала, согласно которым он представляет собой систему сферических агломератов с размерами 100–500 нм, состоящих из стержневидных частиц с линейными размерами 75 × 10 нм. Отжиг при 600°C приводит к резкому уменьшению удельной поверхности частиц материала вследствие спекания отдельных стержней.

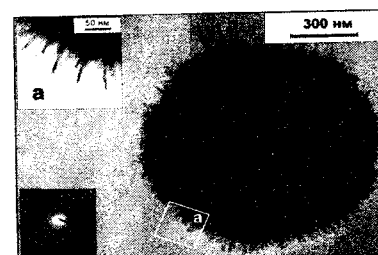


Рис. 4. Изображение агломератов стержнеобразных частиц нанодисперсного рутила, использованного в качестве основы катодной композиции ЛИТ (использованный ТЕМ – прибор JEM-100 CX II).

Параллельно с внедрением ионов Li⁺ в катодный материал осуществляется их адсорбция на поверхности частиц TiO₂ и формирование двойного электрического слоя (ДЭС). Этот процесс моделирует звено (R_2 – CPE_2) – CPE_3 ; значения CPE_2P и CPE_3P лежат в диапазоне 0,96–1,00, что однозначно говорит о CPE_2T и CPE_3T как о адсорбционной емкости и емкости ДЭС соответственно. Осуществлен анализ изменения численных значений параметров эквивалентных схем с ростом степени внедрения. Коэффициенты диффузии ионов Li⁺ (рис. 5) рассчитывались по методике [1]. Показано присутствие двух кинетических процессов с различными временными постоянными, что является следствием наличия двух максимумов на кривой распределения частиц материала за размерами.

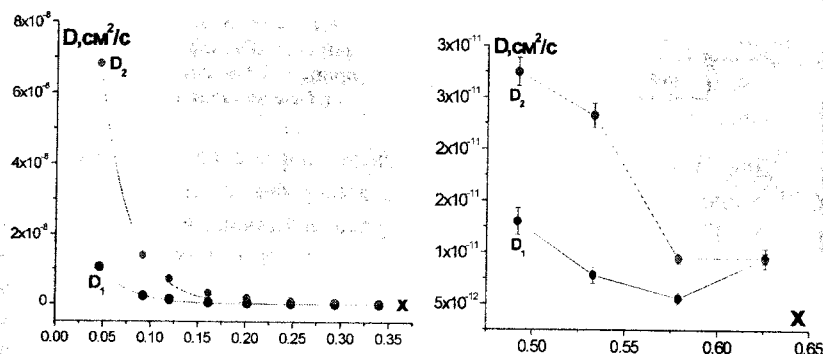


Рис. 5. Зависимость коэффициентов диффузии ионов Li^+ в катодном материале на основе нанодисперсного рутила от степени дисперсии

Выводы. Изучены закономерности электрохимической интеркаляции ионов лития в нанодисперсный рутил. Проанализирована кинетика процесса, рассчитаны коэффициенты диффузии ионов Li^+ . Показана доминирующая роль влияния поверхностных эффектов.

Библиографический список

1. S. Liu, J. Zhang, K. Huang, J. Yu Improvement of Electrochemical Performance of LiMn_2O_4 Composite Cathode by ox-MWCNT addition for Li-ion Battery // J. Braz. Chem. Soc. - V. 19, N. 6-2008., pp.1078-1083.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФТОРИДА МАГНИЯ В КАЧЕСТВЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

И.М. Гасюк, М.Я. Сичка, В.В. Угорчук, С.В. Войткив

Прикарпатский национальный университет им. Василия Стефаника,
ул. Шевченко, 57, Ивано-Франковск, 76000, Украина
e-mail: mishasichka@rambler.ru

Источники электрической энергии для автономного питания различных технических устройств, и трудно назвать область техники, где бы они не использовались. Однако существующие в настоящее время источники тока потребляют дорогие и остродефицитные цветные металлы, запасы которых ограничены. Кроме того, развитие принципиально новых направлений медицины, микроэлектроники, радиотехники, энергетики требует разработки источников тока с более высокими удельными энергетическими характеристиками [1]. Поэтому основное внимание исследователей направлено на получение материалов, которые имеют следующие характеристики:

- низкую себестоимость;
- высокую удельную емкость;
- хорошую циклированность.

Наилучшими путями для достижения таких характеристик являются, во-первых, использование распространенных в природе материалов, кристаллическая решетка которых обуславливает возможность интеркаляции – деинтеркаляции ионов во внутренних полостях структуры (межслоевое пространство, каналы и пр.). Во-вторых, согласно литературным данным, установлено, что высокодисперсные (субмикронные, нано-кристаллические) материалы с высокоразвитой поверхностью способствуют увеличению удельной емкости, уменьшению поляризации, улучшению циклируемости и протеканию процесса интеркаляции-деинтеркаляции ионов лития в кинетическом режиме [2].

Интересным представляется сочетание обоих способов для получения катодных материалов с высокими обратными удельными характеристиками.

Одним из таких материалов может быть фторид магния. Это - естественный минерал, который в достаточном количестве распространен в природе. Кроме того, его легко синтезировать малоэнергозатратным методом химического осаждения. Но в литературе есть очень мало работ [3], которые показали бы возможность применения фторида магния как катодно-активного вещества в ЛХИТ.