

**Электро- и
фотостимулированные
диффузионно-миграционные
процессы в нестехиометрических
соединениях лития**

К.И. Придатко

А.В. Иванищев

В.А. Зобенкова

**Саратовский Государственный
Университет
им. Н.Г. Чернышевского**

Кафедра физической химии

**Россия, 410012 Саратов,
Астраханская 83,
e-mail: churikovav@info.sgu.ru**

Цель работы

- ✓ **Установление кинетических и диффузионных закономерностей электрохимического внедрения лития в углерод и диоксид титана на основе разработки модельных электродных систем и применения комплекса электрохимических методов**

Электрохимические методы исследования

- ✓ потенциостатическое прерывистое титрование (PITT)
- ✓ гальваностатическое прерывистое титрование (GITT)
- ✓ циклическая вольтамперометрия (CV)
- ✓ спектроскопия электродного импеданса (EIS)
- ✓ фотоэлектрохимический метод

ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕРЫВИСТОЕ ТИТРОВАНИЕ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ

$$c(z, t) = c_0 + \Delta E \frac{dc}{dE} \left[1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\alpha_n^2 + (hL)^2) \sin \alpha_n \cos(\alpha_n z / L)}{\alpha_n (\alpha_n^2 + hL + (hL)^2)} \exp\left(-\frac{\alpha_n^2 Dt}{L^2}\right) \right]$$

$$i = \frac{2nFD\Delta E}{L} \frac{dc}{dE} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\alpha_n^2 + (hL)^2) \sin^2 \alpha_n}{\alpha_n^2 + hL + (hL)^2} \exp\left(-\frac{\alpha_n^2 Dt}{L^2}\right)$$

$$i = \frac{\Delta E}{R_{SEI}} \exp(h^2 Dt) \operatorname{erfc}(h\sqrt{Dt})$$

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

$$i = A_1 - B_1 \sqrt{t}$$

$$\ln i = A_2 - B_2 t$$

$$h = -(dE/dc) / nFDR_{SEI}$$

$$A_1 = \frac{\Delta E}{R_{SEI}}$$

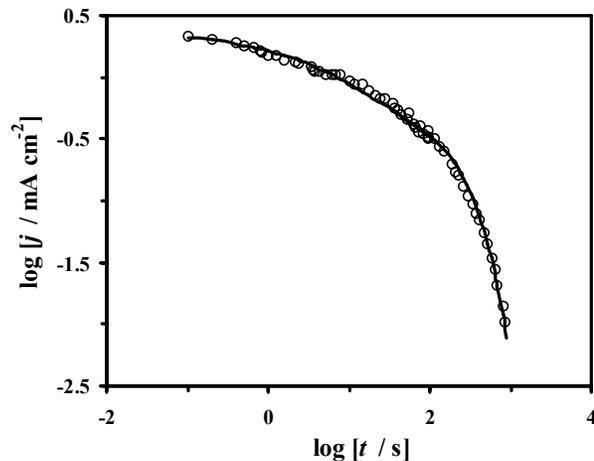
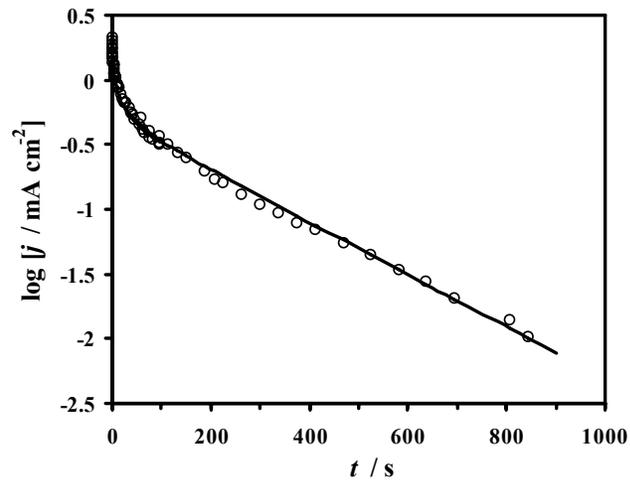
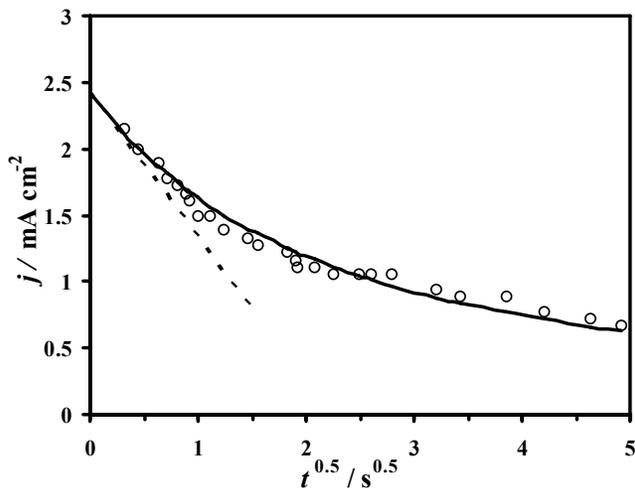
$$B_1 = \frac{2\Delta E h}{R_{SEI}} \sqrt{\frac{D}{\pi}}$$

$$\alpha_1 = \operatorname{arctg}\left(B_1 \sqrt{\pi} / 2A_1 \sqrt{B_2}\right)$$

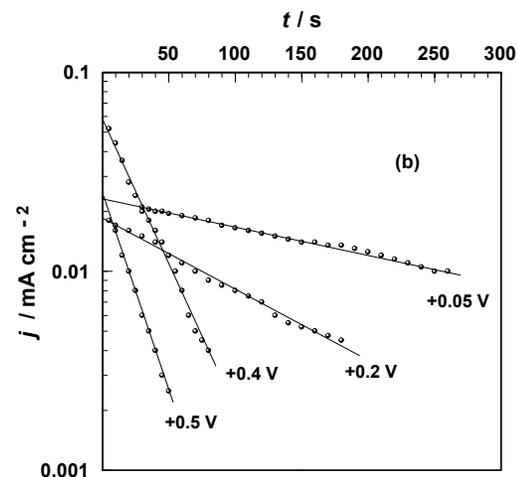
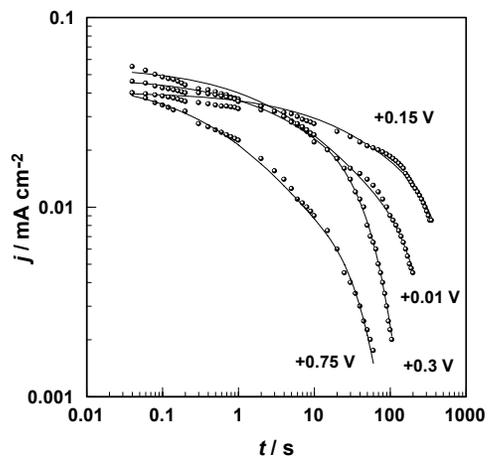
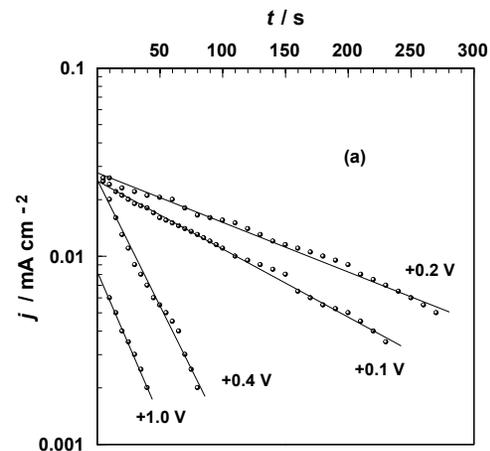
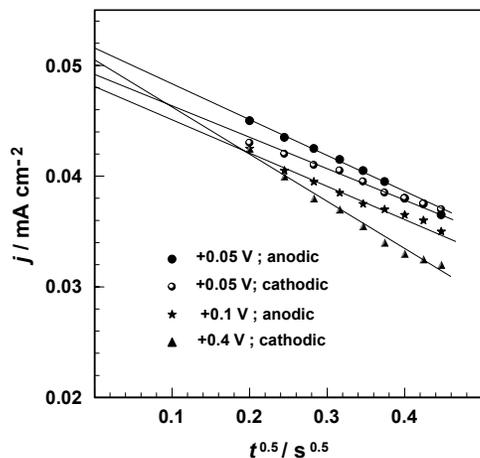
$$A_2 = \ln \left[\frac{2\Delta E}{R_{SEI} (1 + 2\alpha_1 / \sin 2\alpha_1)} \right]$$

$$B_2 = \frac{\alpha_1^2 D}{L^2}$$

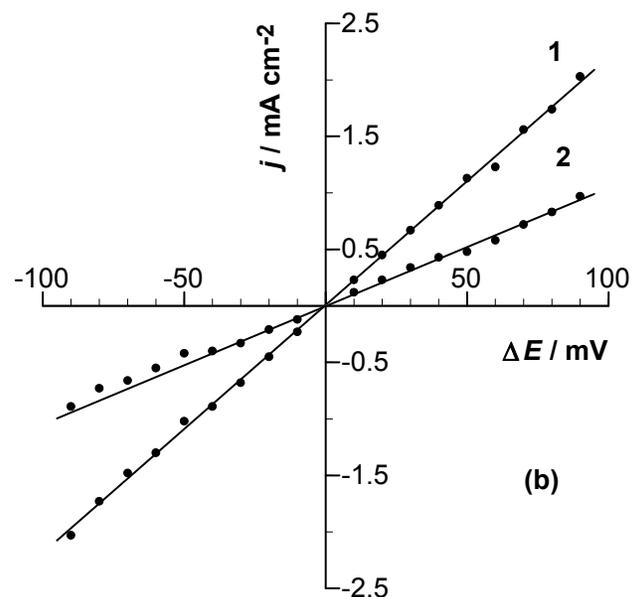
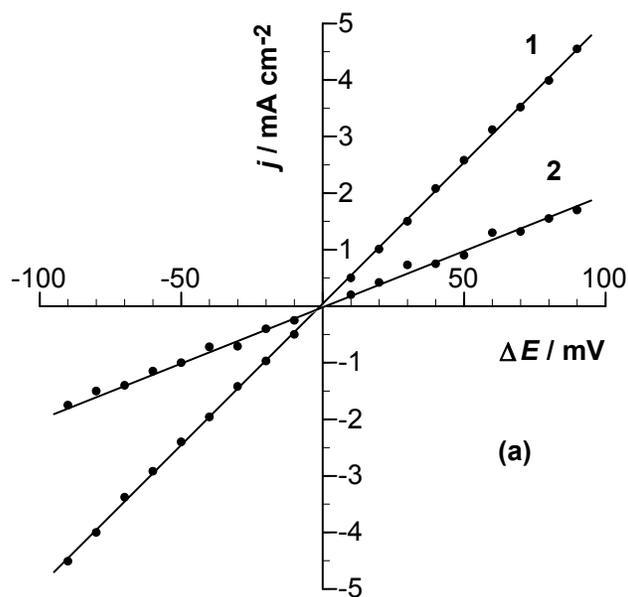
экспериментальные хроноамперограммы Li_xC_6 -электрода



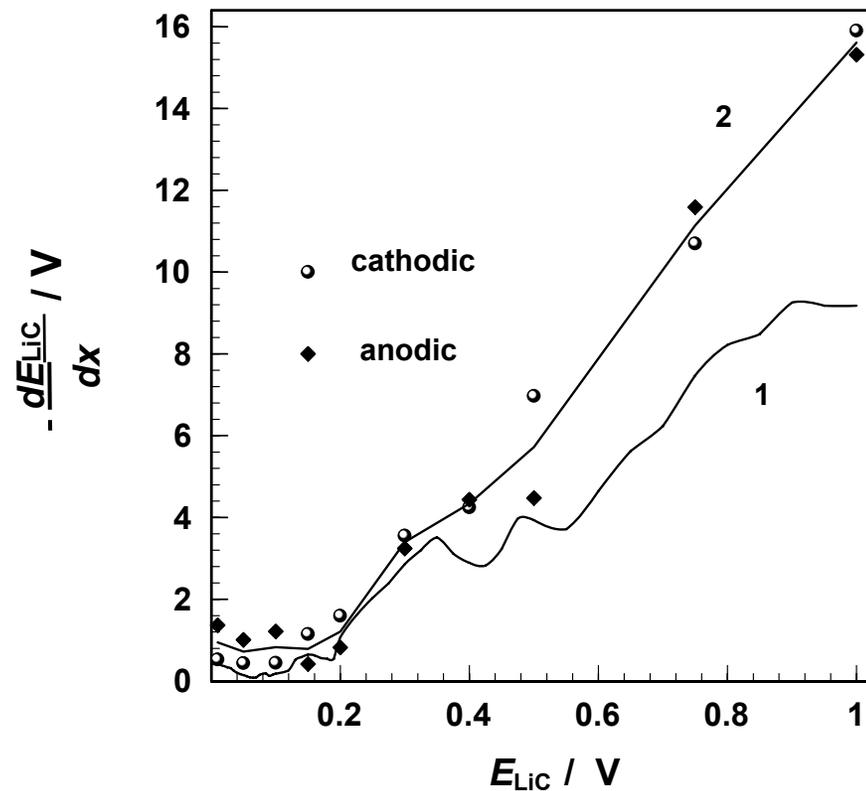
анодные и катодные хроноамперограммы (Li_xC_6)



поляризационные характеристики кинетического тока (Li_xC_6)



зависимость производной потенциала по концентрации dE/dc от потенциала Li_xC_6 -электрода



ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕРЫВИСТОЕ ТИТРОВАНИЕ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ

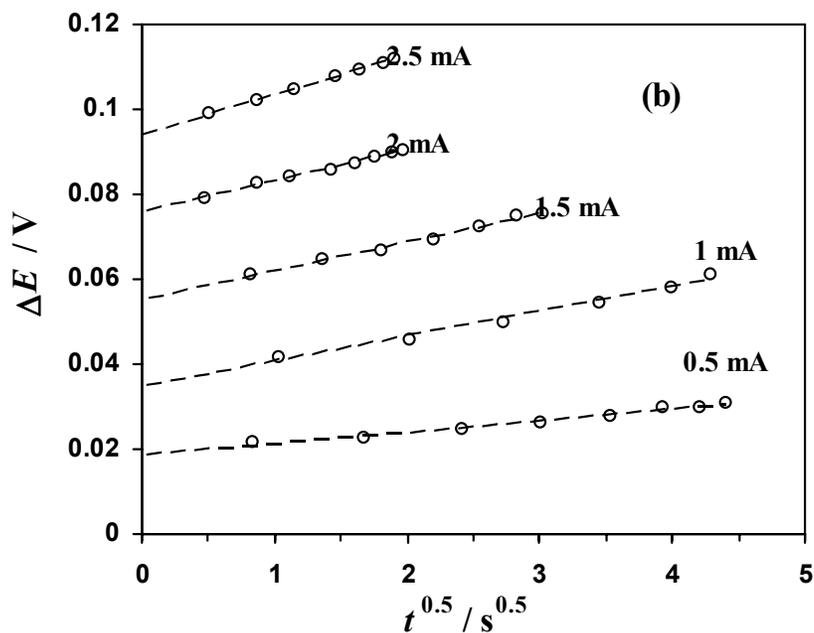
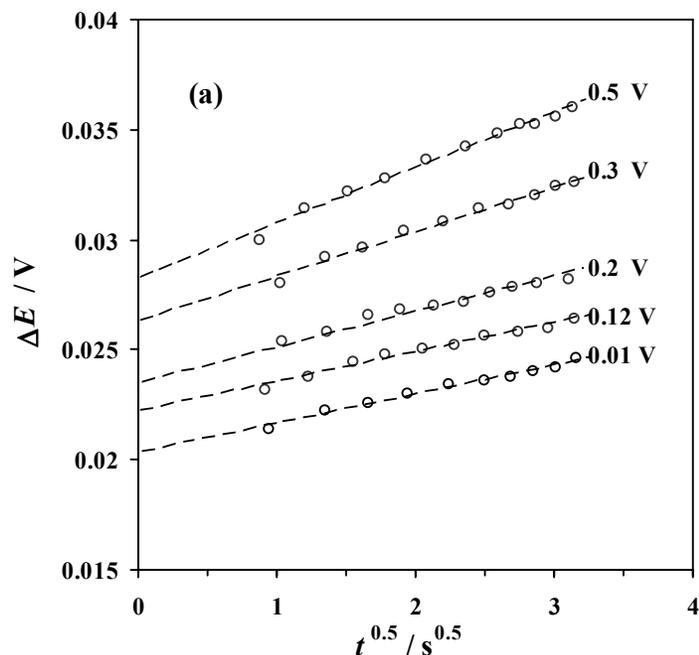
$$c(z, t) = c_0 - \frac{it}{nFL} - \frac{iL}{nFD} \left\{ \frac{3z^2 - L^2}{6L^2} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k^2} \cos\left(\frac{k\pi z}{L}\right) \exp\left(-\frac{k^2 \pi^2 Dt}{L^2}\right) \right\}$$

$$c_L = c_0 - \frac{2i}{nF} \sqrt{\frac{t}{\pi D}}$$

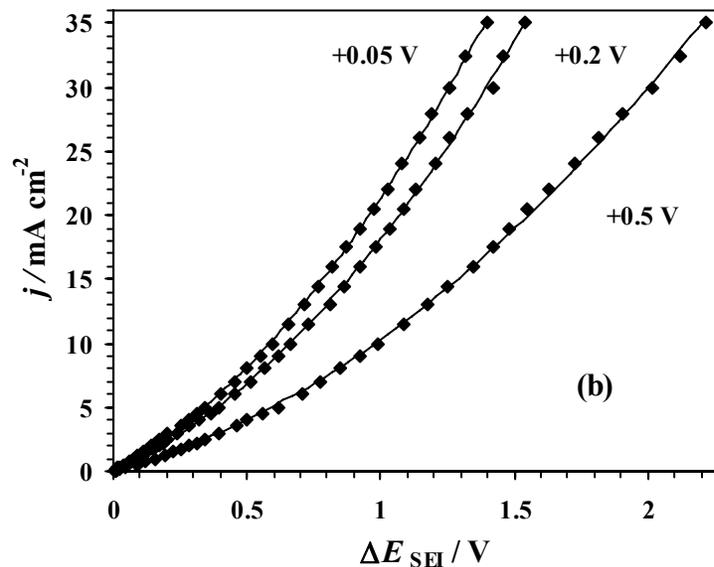
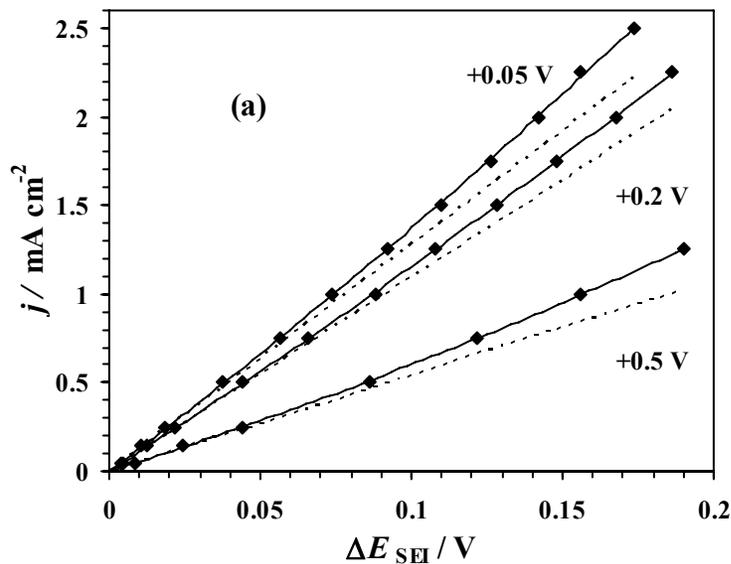
$$\Delta E = \Delta E_{\text{SEI}}(i) - \frac{2i}{nF} \frac{dE}{dc} \sqrt{\frac{t}{\pi D}} = A_3 - B_3 \sqrt{t}$$

$$\Delta E = \frac{L_{\text{SEI}}^3}{2\mu\epsilon\epsilon_0} \left[\sqrt{\frac{4i\mu\epsilon\epsilon_0}{L_{\text{SEI}}^3} + \left(\frac{nF\mu c_{\text{SEI}}}{L_{\text{SEI}}}\right)^2} - \frac{nF\mu c_{\text{SEI}}}{L_{\text{SEI}}} \right] - \frac{2i}{nF} \frac{dE}{dc} \sqrt{\frac{t}{\pi D}}$$

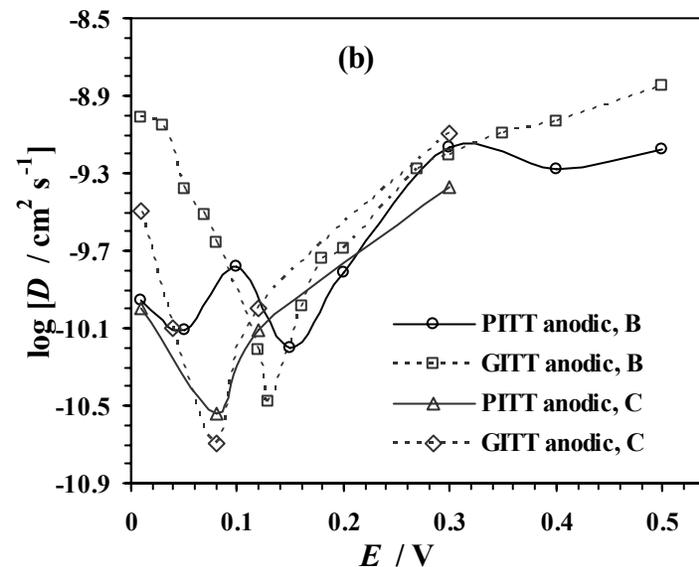
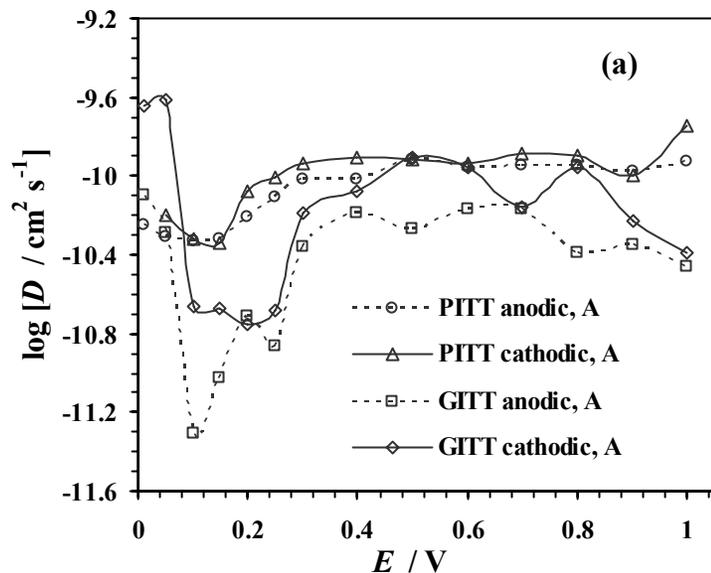
хронопотенциограммы Li_xC_6 -электрода при варьировании начального потенциала и высоты ступеньки тока



анодные поляризационные характеристики миграционного тока через ПТТ на Li_xC_6 - электроде



зависимости коэффициента диффузии лития в углеродной матрице от потенциала Li_xC_6 -электрода, полученные методами PITT и GITT



ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ

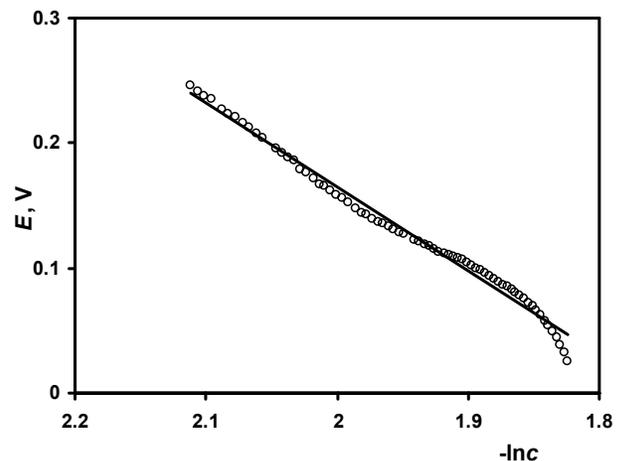
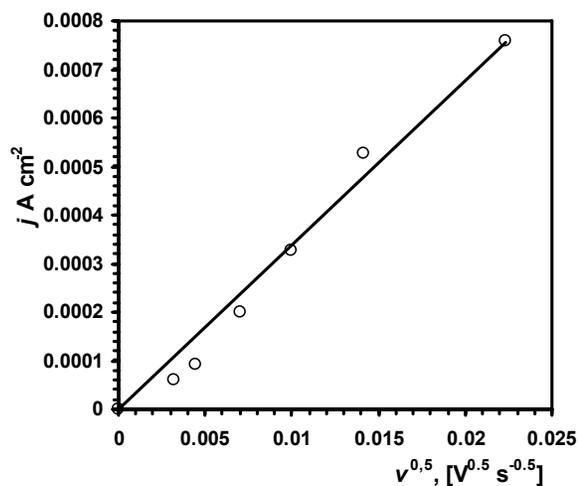
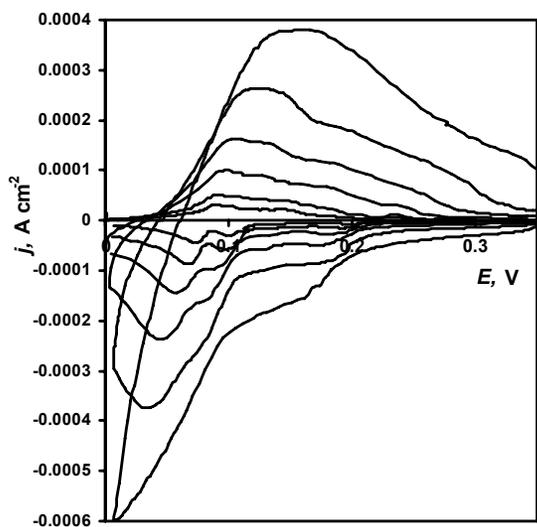
$$i_p = k \cdot \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} D^{1/2} \nu^{1/2} c_{Ox}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{znF} \ln c$$

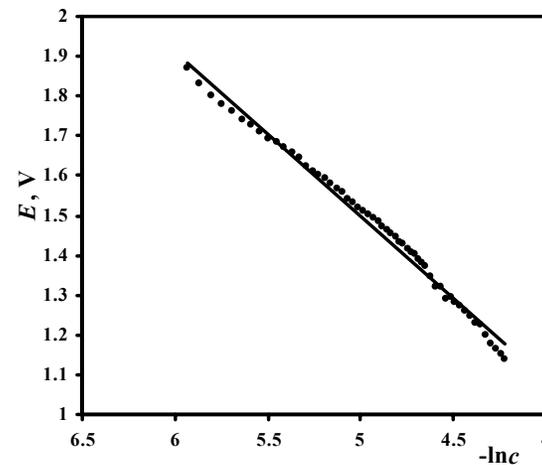
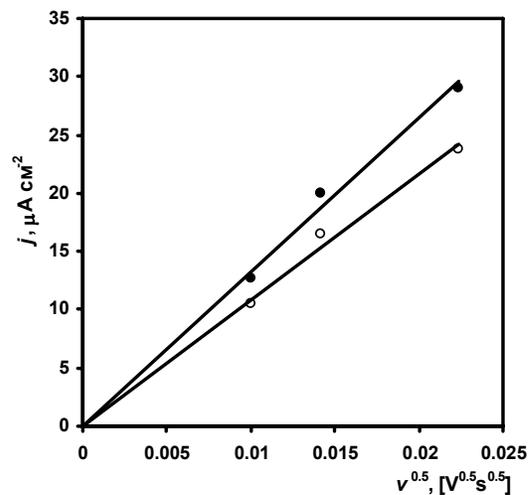
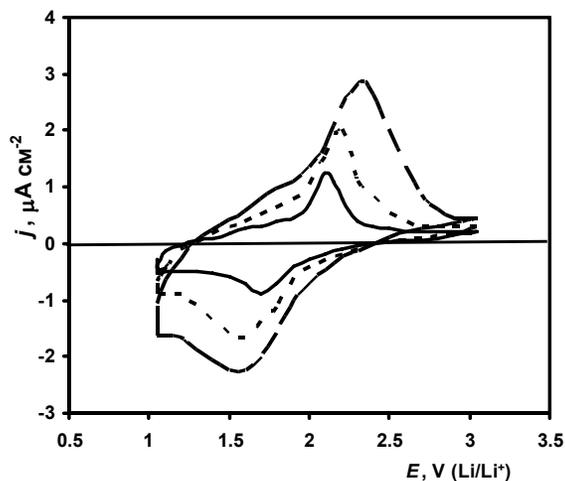
$$i_p = k \cdot \frac{nz^{1/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} D^{1/2} \nu^{1/2} c_0$$

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 c_0 \sqrt{zD\nu}$$

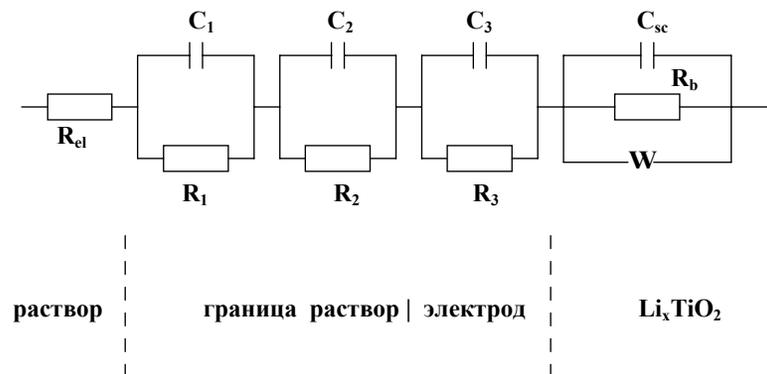
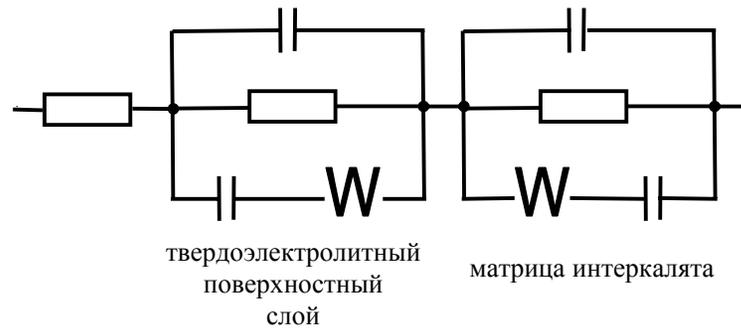
обработка циклических вольтамперограмм Li_xC_6 -электрода



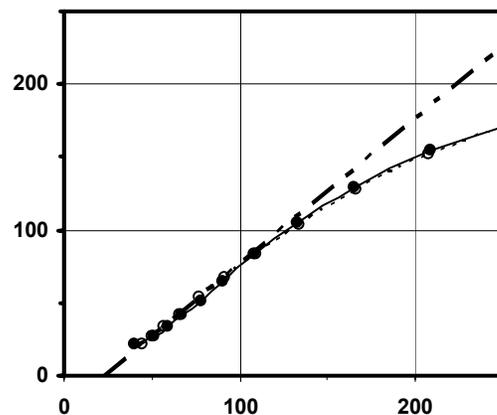
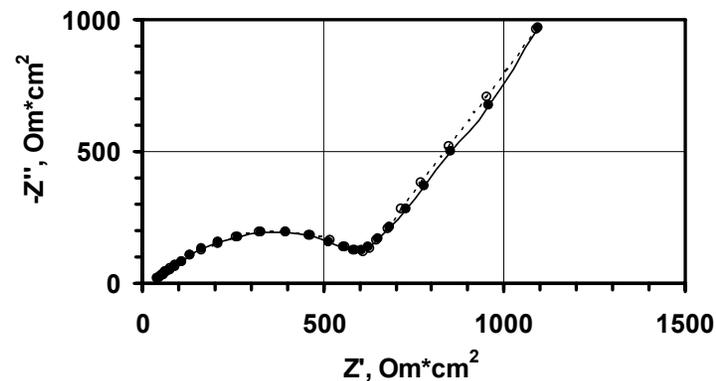
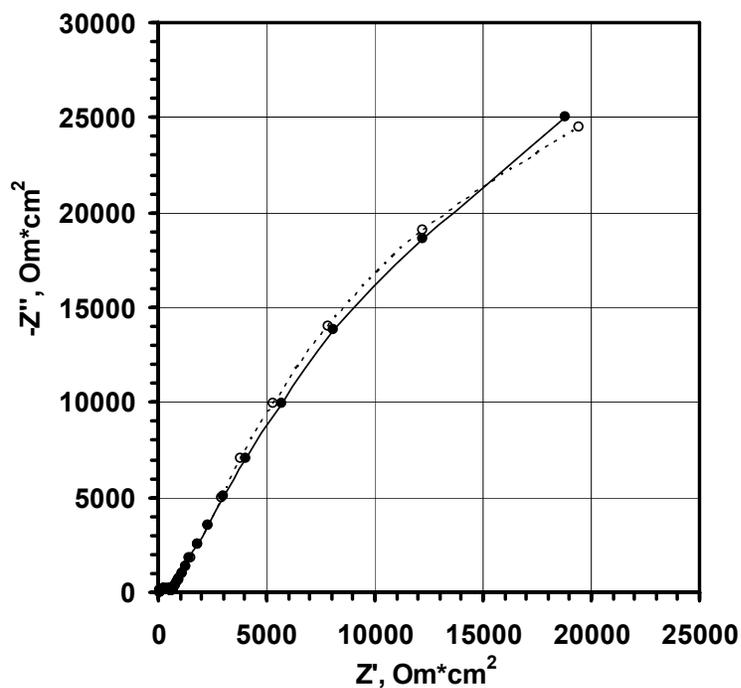
циклические вольтамперограммы Li_xTiO_2 -электрода



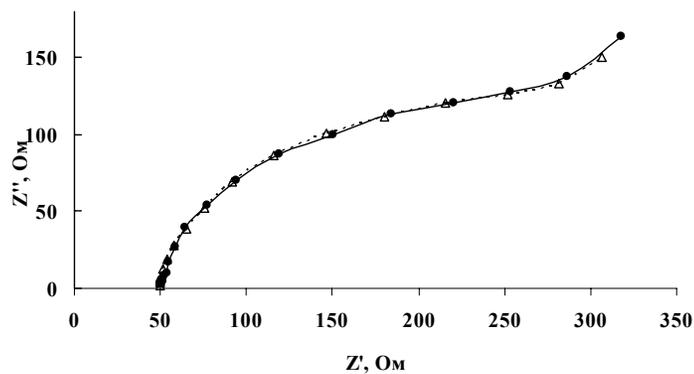
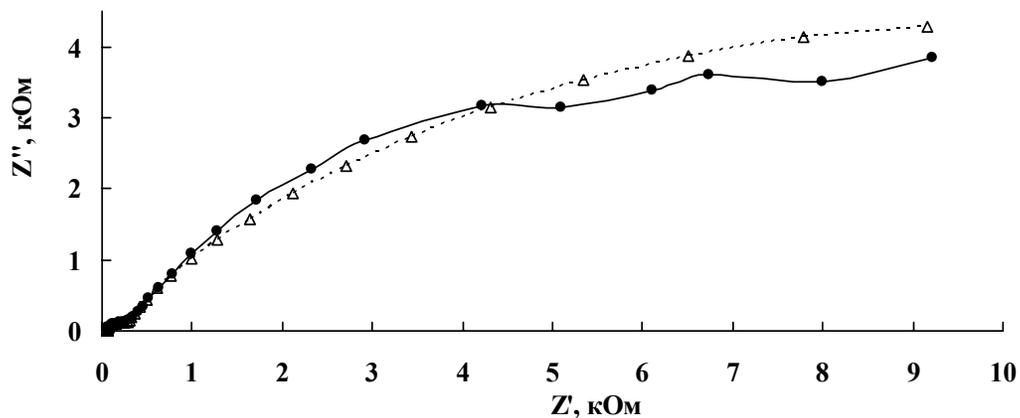
спектроскопия электродного импеданса: электрические эквивалентные схемы



ТИПИЧНЫЕ СПЕКТРЫ ИМПЕДАНСА Li_xC_6 - электрода: сравнение эксперимента с расчетом



спектры импеданса Li_xTiO_2 -электрода

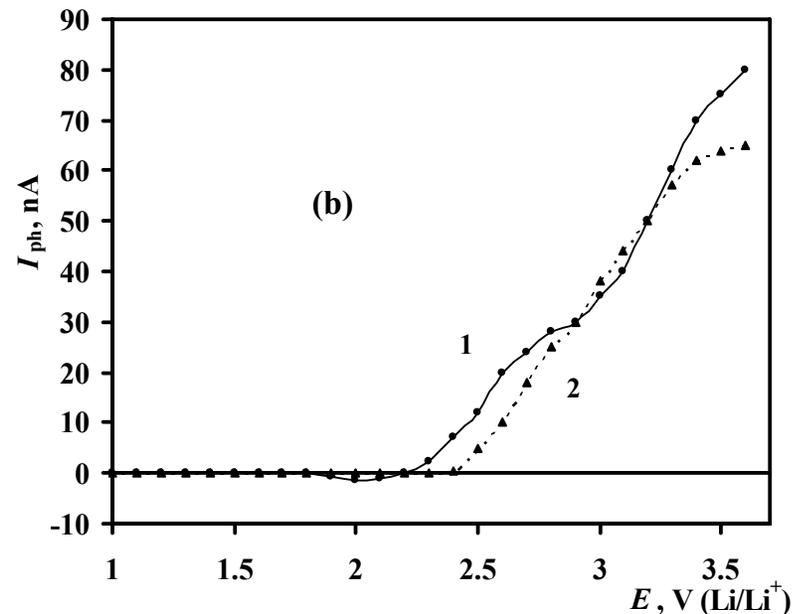
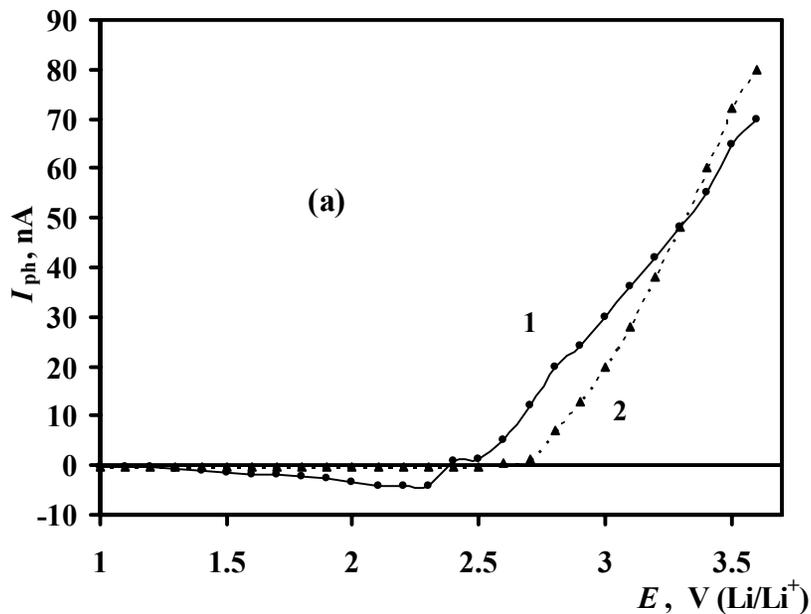


выражение постоянной Варбурга для импеданса интеркаляционного электрода

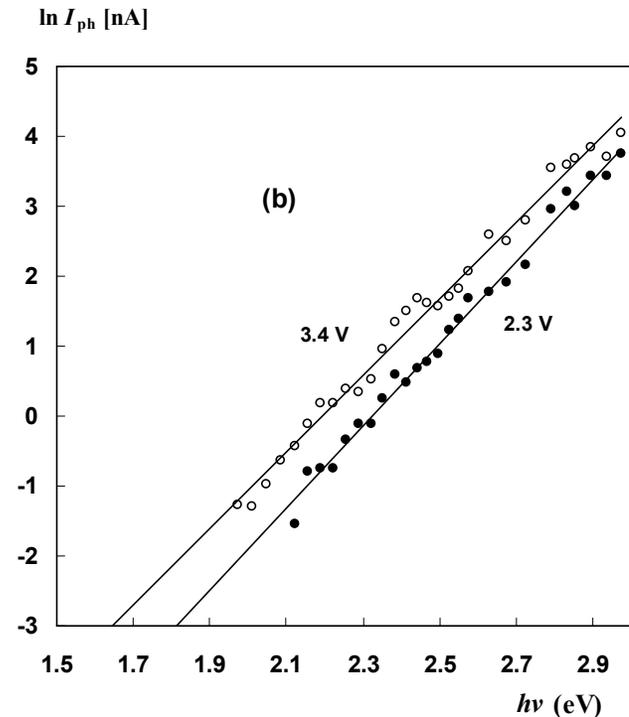
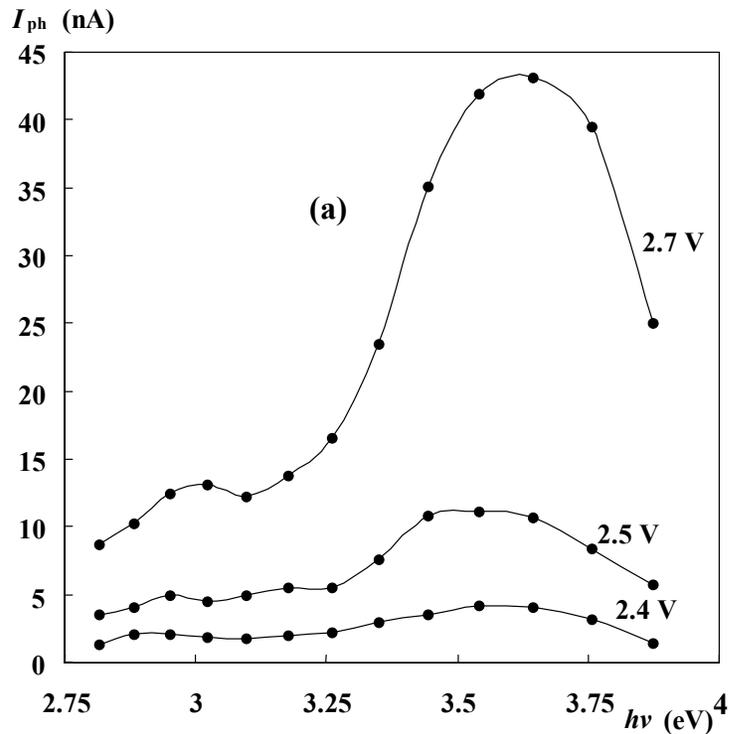
$$W = \frac{RT}{n^2 F^2 c_{Li} \sqrt{2D}}$$

$$W = \frac{RT}{nzF^2 c_{Li} \sqrt{2D}}$$

фотоэлектрохимический метод: вольтамперограммы фототока TiO_2 - электрода при интеркаляции и деинтеркаляции лития



спектральные зависимости фототока TiO_2 -электрода при различных потенциалах



Выводы

- ✓ Разработаны модельные электродные системы, приспособленные для исследования процессов массопереноса в твердом теле
- ✓ Показана необходимость адаптирования ряда электрохимических методов для их применения к исследованию характеристик интеркаляционного электрода
- ✓ С помощью импульсных методов установлена концентрационная зависимость коэффициента диффузии лития в интеркаляте состава Li_xC_6 , а также получены поляризационные характеристики миграционного тока в твердоэлектролитном поверхностном слое
- ✓ Предложены электрические эквивалентные схемы для моделирования данных спектроскопии электродного импеданса Li_xC_6 - и Li_xTiO_2 -электродов, а также определен ряд параметров этих схем в условиях варьирования состава электрода по литию
- ✓ Определено фотоэлектрохимическое поведение Li_xTiO_2 -электрода и характер зависимости его фоточувствительности от степени насыщенности литием



Спасибо за внимание!