

Памяти Владимира Сергеевича Багоцкого
мемориальная сессия
22 января 2013 года, Москва

Диффузионные аспекты интеркаляции лития в приложении к разработке электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов

А.В. Чуриков

НИУ «Саратовский государственный
университет им. Н.Г. Чернышевского»
тел: (8452) 516413, факс: (8452) 271491
e-mail: churikovav@info.sgu.ru



Конференция «Литиевые источники тока», Саратов, 1992
Первый ряд: Н.В.Коровин, В.Е.Казаринов, А.Л.Львов,
В.С.Багоцкий, И.А.Кедринский, А.М.Скундин

Публикации ИЭЛАН по литиевой тематике в «Электрохимии», 1980-1981 гг.

УДК 541.138.3:541.14

ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ТИОНИЛХЛОРИДА НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Н. И. Чахов, Ю. М. Поваров, Ю. В. Плесков

Институт электрохимии Академии наук СССР, Москва

В работах [1-4] было показано, что ток электровосстановления тионилхлорида быстро уменьшается во времени вследствие блокировки поверхности электрода продуктами реакции. С целью дальнейшего изучения этого явления мы исследовали влияние освещения электрода на процесс восстановления тионилхлорида на электродах из стеклоуглерода и пирографита.



Рис. 1. Изменение стационарного потенциала стеклоуглеродного электрода в 1 M LiAlCl₄ в тионилхлориде под действием света (стрелка вверх показывает момент включения, а вниз – выключения света)

Электрохимия **16** №9 (1980) 1445-1448

Электрохимия **16** №8 (1980) 1252-1256

Электрохимия **17** №4 (1981) 633-634

УДК 541.135.52:546.34

О МЕХАНИЗМЕ ПАССИВАЦИИ ЛИТИЯ В ТИОНИЛХЛОРИДЕ

Ю. М. Поваров, Л. А. Бекетаева

Институт электрохимии Академии наук СССР, Москва

В настоящее время можно считать установленным, что пассивация лития как в органических, так и неорганических апротонных средах обусловлена существованием на его поверхности солевой пленки, которая при длительной выдержке лития в электролите достигает микронной толщины, так что ее можно наблюдать с помощью электронного микроскопа [1, 2]. На основе этих данных Дей пришел к выводу, что в тионилхлориде и двуокиси серы пассивирующая пленка на литии представляет собой пористую

пленку, состоящую из кристаллической соли лития с растворителем. Такая пленка имеет шероховатую поверхность и является сплошной пленкой. Однако наличие пористых пленок на литии

ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ

Ю. М. Поваров, Е. Н. Ситкина

Институт электрохимии Академии наук СССР, Москва

Образование кристаллической пассивирующей пленки на литии в пропиленкарбонатных (ПК) электролитах было показано электронно-микроскопическими методами [1, 2], однако свойства пассивирующей пленки ранее не исследовались. Для изучения поведения литиевого электрода в 1 M LiClO₄ и 0,5 M KPF₆ в ПК мы использовали фотоэлектрохимический метод.

В таблице приведены значения токов при поляризации литиевого электрода в потенциостатических условиях, полученные при освещении электрода и на рассеянном дневном свете (в «темноте»). При освещении ток анодного растворения лития уменьшается, причем этот эффект особенно сильно выражен для свежеотрезанного литиевого электрода. По мере

Влияние освещения на величину тока при анодной поляризации литиевого электрода 5 мВ в потенциостатических условиях

Электролит	Время предварительной выдержки в электролите	i, мкА/см ²	
		темновой	при освещении
1 M раствор тетрахлоралюмината лития в тионилхлориде	5 мин	700	0,1
	40 ч	340	2,4
	220 ч	54	28
0,1 M раствор тетрахлоралюмината лития в тионилхлориде	5 мин	62	5
	40 ч	54	28

Solid Electrolyte Interphase (SEI)

Публикации ИЭЛАН по литиевой тематике в «Электрохимии», 1982-1983 гг.

т. XVIII, вып. 9 ЭЛЕКТРОХИМИЯ 1982

УДК 541.138:546.34

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАССИВАЦИИ ЛИТИЯ В РАСТВОРАХ ДВУОКИСИ СЕРЫ И В НИТРОМЕТАНЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ И ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Поваров Ю. М., Бекетаева Л. А., Астахов И. И., Суриков В. В., Мошнев Р., Пурешева Б.

С помощью потенциостатического, гальванодинамического, фотоэлектрохимического и электронно-микроскопического методов в сочетании с рентгеноспектральным микроанализом исследовано образование пассивирующей пленки (ПП) на литии при контакте с 1 M LiClO₄ в ПК+8 вес.% SO₂, 1 M LiClO₄ в АН+8 вес.% SO₂ и в растворах LiAlCl₄ в НМ. Показано, что при погружении лития в электролит происходит его взаимодействие с растворителем с образованием первичной ПП, которая не имеет явно выраженную кристаллическую структуру и обладает высокой проводимостью по катионам лития. Затем медленно во времени происходит рост вторичной кристаллической ПП. Структура, состав и кинетика роста ПП зависят от природы окислителя.

Электрохимия **18** №9 (1982) 1160-1169

т. XIX, вып. 5 ЭЛЕКТРОХИМИЯ 1983

УДК 541.138:537.311.6

ИМПЕДАНС ЛИТИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В СРЕДЕ АПРОТОННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Поваров Ю. М., Бекетаева Л. А., Воробьева И. В.

Измерен импеданс литиевого электрода в 1 M растворе LiClO₄ в пропиленкарбонате, γ -бутиролактоне, тетрагидрофуране и смеси пропиленкарбоната с γ -бутиролактоном (1:1) в интервале частот 0,1–100 кГц. Экспериментальные данные указывают на параллельную проводимость пассивирующей пленки по катионам лития и электронным дыркам.

Электрохимия **19** №5 (1983) 586-593

т. XVIII, вып. 10 ЭЛЕКТРОХИМИЯ 1982

УДК 541.135.52:546.34

ИМПЕДАНС ЛИТИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Поваров Ю. М., Бекетаева Л. А., Пурешева Б. Б.

Измерен импеданс литиевого электрода вблизи равновесного потенциала в растворах LiClO₄ в пропиленкарбонате (ПК) и ацетонитриле (АН), содержащих двуокись серы (8 вес.%), а также в растворах LiAlCl₄ в нитрометане (НМ). Предложена эквивалентная схема, которая содержит активное сопротивление, включенное параллельно с последовательно соединенными емкостью и импедансом Варбурга.

Электрохимия **18** №10 (1982) 1340-1348

УДК 541.138:543.311.6

ИМПЕДАНС ЛИТИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В ТИОНИЛХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Поваров Ю. М., Воробьева И. В.

В [1–6] пассивация лития в тионилхлоридных электролитах исследовалась электронно-микроскопическим, электрохимическим, фотоэлектрохимическим и методом радиоактивных индикаторов. Однако известно, что при исследовании границы электрод/электролит большую информацию о механизме процессов позволяет получить метод измерения электродного импеданса [7, 8]. Поэтому мы использовали импедансный метод для изучения поведения литиевого электрода в тионилхлоридных растворах, в качестве которых были выбраны LiAlCl₄ и (C₂H₅)₄NCl.

Электрохимия **18** №12 (1982) 1693-1696

Solid Electrolyte Interphase (SEI)

Публикации ИЭЛАН по литиевой тематике, 1985-1987 гг.

УДК 541.138

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В ПРОЦЕССЕ КАТОДНОГО ВНЕДРЕНИЯ ЛИТИЯ В АЛЮМИНИЙ

Алексеева Л. А., Астахов И. И., Попова С. С.,
Киселева И. Г., Суриков В. В.

При катодном внедрении лития в алюминий в процессе образования сплошного слоя интерметаллического соединения LiAl поверхность алюминиевого электрода претерпевает существенные изменения. Известно [1, 2], что при сплавлении лития с алюминием продуктами взаимодействия являются α - и β -фазы. В [3] было показано, что при комнатной температуре электрохимическому образованию β -фазы (LiAl) предшествует образование твердого раствора (α -фазы). На этапе перехода от образования твердого раствора к образованию и росту зародышей кристаллов интерметаллического соединения происходит постепенное закрытие поверхности алюминиевого электрода слоем LiAl [4]. При этом в потенциоста-

Электрохимия **21** №8 (1985) 1116-1118

Kazarinov, V.E., Bagotzky, V.S. Properties of a passivating film on the surface of lithium electrodes

Journal of Power Sources, Volume 20, Issue 3-4, July 1987, Pages 259-263

A. N. Frumkin Institute of Electrochemistry, Academy of Sciences, the U.S.S.R., Leninsky Prospekt 31, 117071 Moscow, V-71, Russian Federation

Abstract. The properties of the primary passivation film formed on a lithium electrode in a solution of LiAlCl₄ in thionyl chloride are described. The thickness of the film grows rapidly to 1 - 1.5 nm during the first few hours after contact of the lithium with the electrolyte, and then becomes \approx 5 nm after a certain period of time. The film has a continuous, not obviously crystalline, structure, and its conductivity for lithium ions has a semiconductor nature that is determined by the presence of defects in the crystal. The film exhibits a p-type electronic conductivity that is caused by electron holes as the minority current carriers, and its presence leads to the further growth of a continuous film. The decrease in the concentration of the minority carriers in the bulk of the film during exposure of the electrode to the solution can be associated with slow structure-ordering processes. The formation of a thick, crystalline secondary film after long electrode exposure hinders mass transfer in the solution layers adjacent to the electrode and preserves the primary film. © 1987.

т. XXII, вып. 11

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

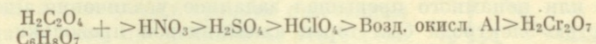
1986

УДК 541.138.3:546

ВЛИЯНИЕ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ПРОЦЕСС КАТОДНОГО ВНЕДРЕНИЯ ЛИТИЯ В АЛЮМИНИЙ

Попова С. С., Алексеева Л. А., Белова О. В.,
Петрова Л. Н., Киселева И. Г., Кабанов Б. Н.

Изучено влияние анодного оксида, образованного на алюминиевом электроде при анодной поляризации в водных растворах различных кислот, на процесс катодного внедрения лития из раствора перхлората лития в пропиленкарбонате. Показано, что присутствие анодного оксида на поверхности алюминия может как заметно затруднять, так и сильно ускорять процесс катодного внедрения лития в алюминий, изменяя кинетический закон процесса. При этом плотность тока катодной поляризации при внедрении лития в окислованный алюминий и соответственно длина задержек на анодных хронопотенциограммах растворения лития уменьшается в ряду электролитов окислования:

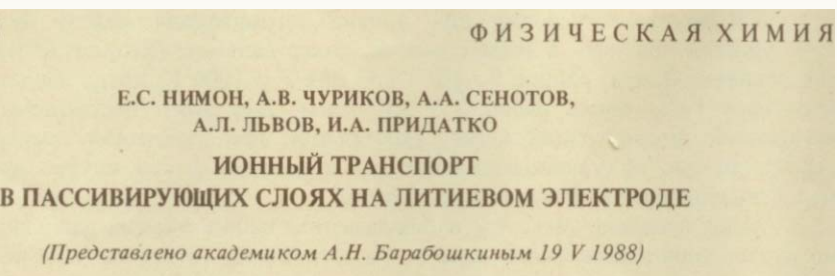


Электрохимия **22** №11 (1986) 1497-1501

Начало литиевой электрохимической тематики в Саратове, 1984-1985 гг. Первые публикации, 1988-1989 гг.



Придатко Игорь Алексеевич



Доклады АН СССР **303** №5 (1988) 1180-1184

Физика твердого тела **31** №5 (1989) 278-280

УДК 539.21 : 537

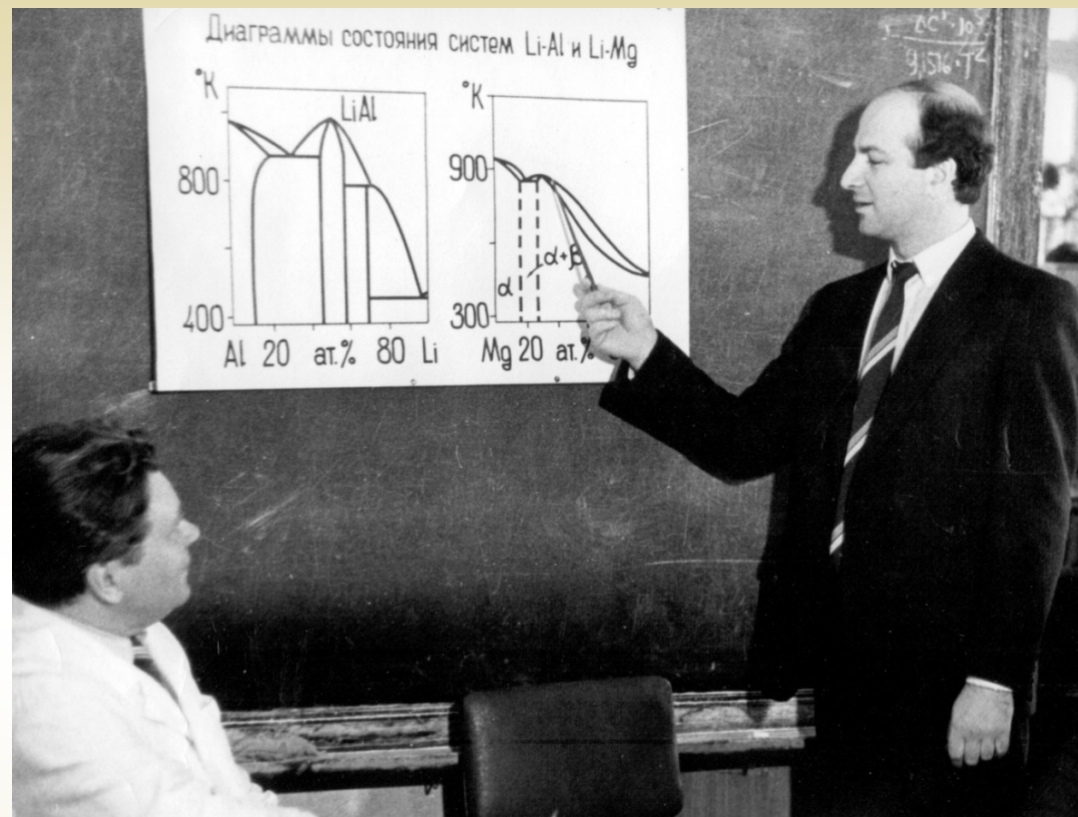
Физика твердого тела, том 31, в. 5, 1989
Solid State Physics, vol. 31, № 5, 1989

ИОННЫЕ ТОКИ, ОГРАНИЧЕННЫЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ ЗАРЯДОМ, В ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ПЛЕНКАХ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛИТИЯ

Е. С. Нимон, А. В. Чуриков, А. А. Сенотов, А. Л. Львов,
А. Н. Чувашкин

На поверхности литиевого электрода, находящегося в контакте с неводным электролитным раствором, образуются пассивирующие пленки, обладающие свойствами твердого электролита — относительно высокой ионной и низкой электронной проводимостью [1, 2].

В настоящей работе проводились исследования ионного транспорта



Львов Арлен Леонидович

Нимон Евгений Соломонович

Тематическая и научная связь СГУ с ИЭЛАН

Ion injection in solid electrolyte films

Yu. Ya. Gurevich, A. L. L'vov, E. S. Nimon, and Yu. I. Kharkats

State University, Saratov

(Submitted August 13, 1992; resubmitted January 11, 1993)

Fiz. Tverd. Tela (St. Petersburg) 35, 1536-1543 (June 1993)

Theoretical and experimental investigations were made of ion injection in solid electrolyte films formed on the surface of metallic lithium from nonaqueous electrolyte solutions. The current-voltage characteristics of the ion currents were calculated allowing for the finite concentration of the injected ions at the boundary. The same allowance was made in calculation of the spatial distributions of the ions injected into insulating films and into films of a unipolar conductor with conduction due to the same ions as those being injected. The experimental current-voltage characteristics of systems composed of lithium, a solid electrolyte film, and a nonaqueous solution revealed all three predicted theoretical regions: linear, quadratic, and quasiohm. The mobility and the bulk concentration of mobile lithium ions in solid electrolyte films, as well as the boundary concentrations of the injected ions were determined.

Journal of Power Sources, 43-44 (1993) 365-375

Ionic transport in passivating layers on the lithium electrode

Eugeny S. Nimon*, Alexei V. Churikov, Alexander V. Shirokov, Arlen L. Lvov and Anatoly N. Chuvashkin

Department of Chemistry, Saratov State University, 410601 Saratov (Russian Federation)

ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 1996, том 32, № 6, с. 764-768

УДК 541.14

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЛИТИЯ И ЕГО СПЛАВОВ МЕТОДОМ МОДУЛИРОВАННОГО ОСВЕЩЕНИЯ

© 1996 г. А. Д. Модестов, Е. С. Нимон*, З. А. Ротенберг, А. В. Чуриков*

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

*Саратовский государственный университет

Поступила в редакцию 28.12.94 г.

Изучены частотные спектры фототоков, возникающих при освещении электродов из лития и сплава литий-олово-кадмий видимым светом с модулированной по гармоническому закону интенсивностью. Обнаружено, что модулированное освещение инициирует протекание двух процессов, различающихся инерционностью и характером зависимости от потенциала. Высокочастотный предел фототока, сохраняющий катодное направление в условиях как катодной, так и анодной поляризации электрода, имеет фотозмиссионную природу, тогда как низкочастотные фототоки связаны с разогревом поверхности электрода падающим светом. Метод модулированного освещения позволяет отделить фотозмиссионные токи от тока нагрева и может быть использован для их исследования.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 1993, том 29, № 10

УДК 541.138.2

КИНЕТИКА РОСТА ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ Li-ЭЛЕКТРОДА, СОПРЯЖЕННАЯ С ПРОЦЕССОМ РЕЛАКСАЦИИ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ

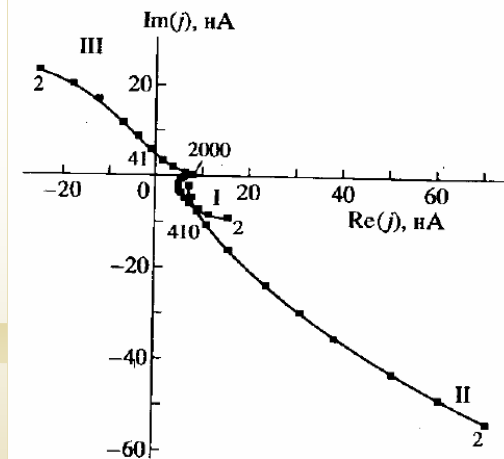
© 1993 г. Е. С. Нимон, Ю. И. Харкац, А. В. Широков

Саратовский государственный университет

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Поступила в редакцию 18.03.93 г.

Проведены теоретические и экспериментальные исследования кинетики роста пассивирующих пленок на поверхности Li-электрода, находящегося в контакте с жидким окислителем. Установлено, что скорость процесса определяется на малых временах поверхностной реакцией, а на больших – диффузионным транспортом через пленку. Обнаружено явление релаксации ионной проводимости пленок в процессе хранения системы. Построена теоретическая модель, описывающая релаксацию ионной проводимости. С использованием экспериментальных данных, полученных на Li-электроде в растворе $LiAlCl_4$ в тионилхлориде, определены параметры релаксационных процессов, которые ответственны за спад ионной проводимости пассивирующих пленок.



Journal of Power Sources, 43-44 (1993) 157-168

157

Photoelectrochemistry of lithium

Eugeny S. Nimon*, Alexei V. Churikov, Irina M. Gamayunova and Arlen L. Lvov

Department of Chemistry, Saratov State University, 410601 Saratov (Russian Federation)

Тематическая и научная связь СГУ с ИЭЛАН

Journal of Electroanalytical Chemistry 420 (1997) 135–145

Relaxation photocurrent at the electronic emission from lithium into the surface passivating film

E.S. Nimon^a, A.V. Churikov^a, Yu.I. Kharkats^{b,*}

^a Department of Chemistry, Saratov State University, Astrakhanskaya 83, 410026 Saratov, Russia

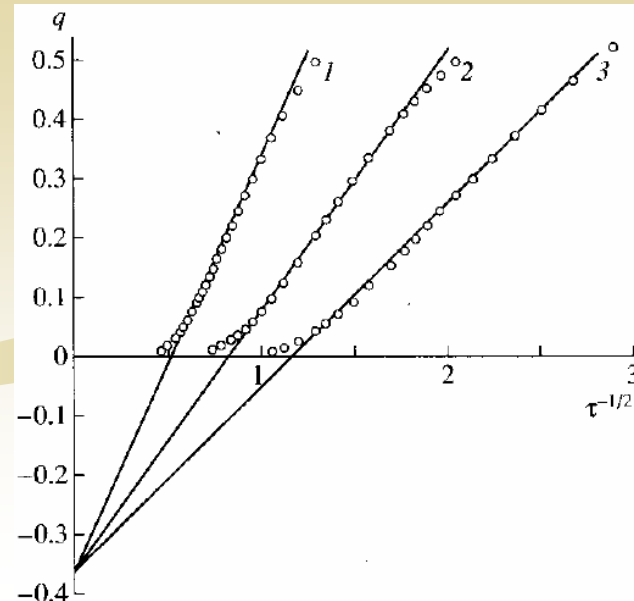
^b The A.N. Frumkin Institute of Electrochemistry, Academy of Sciences of Russia, Leninskii Prospekt 31, 117071 Moscow, Russia

Received 18 May 1995; revised 9 October 1995

Electrochimica Acta 46 (2001) 2929–2938

PERGAMON

www.elsevier.nl/locate/electacta



Diffusion processes at photoemission from lithium into its passivating layer

A.V. Churikov^{a,*}, Yu.I. Kharkats^b, I.M. Gamayunova^a, E.S. Nimon^a,
A.V. Shirokov^a

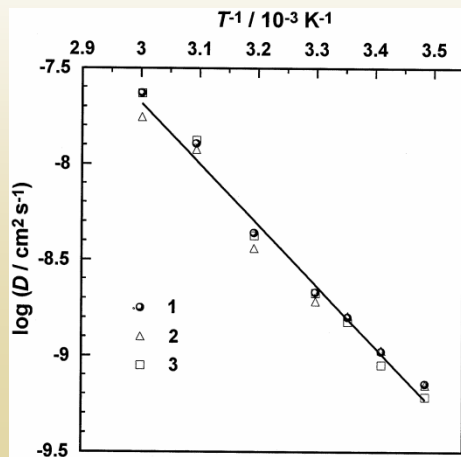
^a Department of Chemistry, Saratov State University, 410026 Saratov, Russia

^b The A.N. Frumkin Institute of Electrochemistry, Academy of Sciences of Russia, 117071 Moscow.

Received 26 October 2000; received in revised form 29 March 2001

ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 1999, том 35, № 4, с. 421–431

УДК 541.13



КИНЕТИКА ФОТОЭФФЕКТА НА ЛИТИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

© 1999 г. А. В. Чуриков, Ю. И. Харкац*

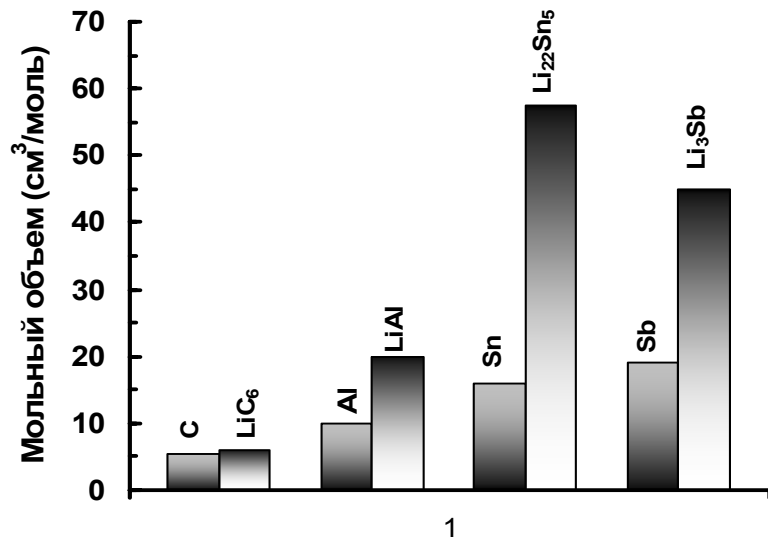
Саратовский государственный университет

*Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

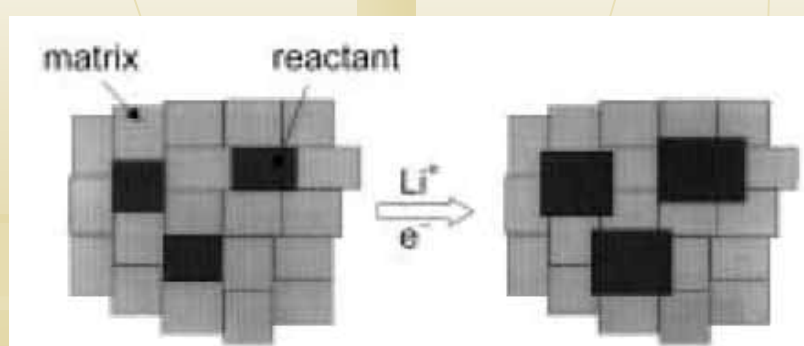
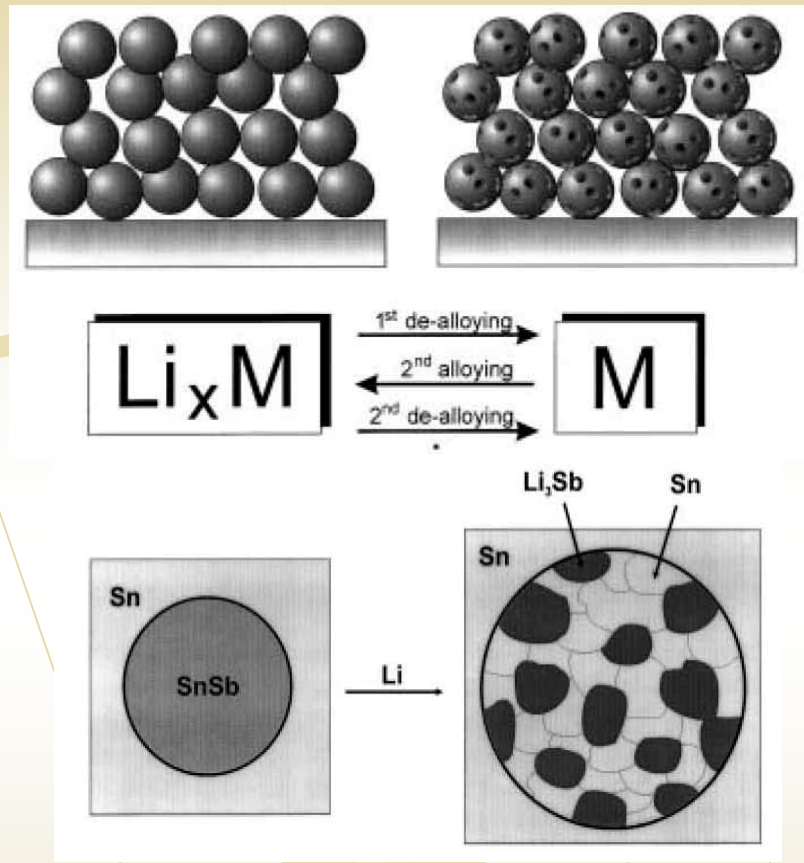
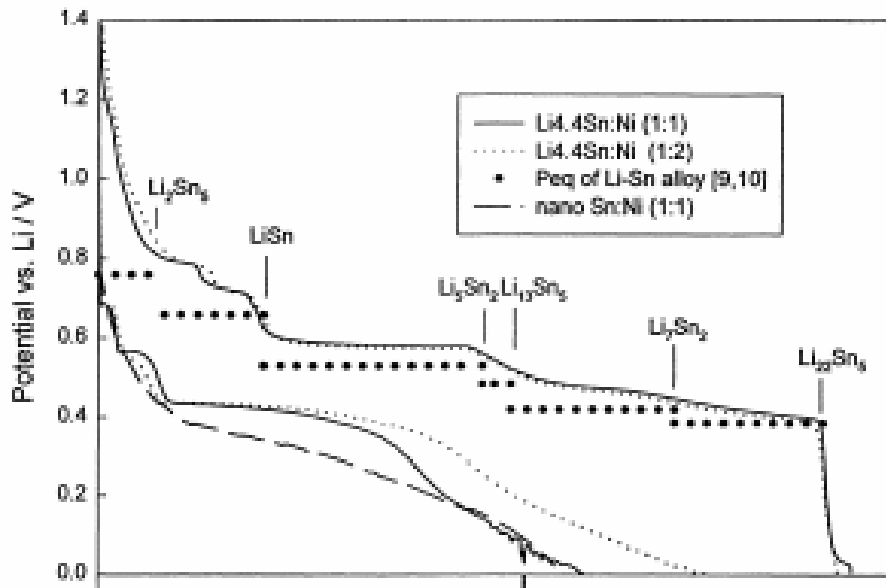
Поступила в редакцию 07.04.98 г.

Разработана теоретическая модель, описывающая кинетику фотопроцессов на литиевом электроде, обусловленных фотоэмиссией электронов из металла в тонкую поверхностную пассивирующую пленку, в условиях импульсного лазерного облучения. Рассмотрены возможные случаи фотоэмиссии в ионепроводящую пленку с высокой или низкой проводимостью как при наличии в пассивирующей пленке постоянного электрического поля, так и в его отсутствие, с граничными условиями, соответствующими поглощающим и изолирующим границам. Для всех рассмотренных случаев получены аналитические выражения, описывающие пространственно-временное распределение эмитированных электронов и временные зависимости фототока и фотопотенциала. Обсуждаются способы определения характеристик пассивирующего слоя и параметров эмиссии из анализа измеряемых характеристик фотоэффекта.

От первичных литиевых систем к перезаряжаемым: ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЛАВОВ



Winter M., Besenhard J.O.
Electrochimica Acta **45** (1999) 31-50



От первичных литиевых систем к перезаряжаемым: использование сплавов

т. XVI, вып. 7

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

1980

УДК 541.135.52:54-19

ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ СПЛАВОВ СВИНЕЦ-ОЛОВО

М. И. Шуганова, Р. А. Алексеева, В. А. Бузнецов

Уральский государственный университет им. А. М. Горького, Свердловск

Приводятся результаты измерений потенциалов нулевого заряда (п.н.з.) твердых и жидких сплавов Pb-Sn. П.н.з. твердых сплавов определяли методом дифференциальной емкости в водном растворе, а п.н.з. жидких сплавов — электрокапиллярным методом с использованием расплавленного электролита. Сопоставляются зависимости п.н.з. от состава для твердых и жидких сплавов Pb-Sn, а также с ранее полученными аналогичными зависимостями для сплавов Bi-Cd.

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF Li-Sn, Li-Cd AND Li-Sn-Cd ALLOYS IN PROPYLENE CARBONATE SOLUTION

EUGENY S. NIMON* and ALEXEI V. CHURIKOV

Department of Chemistry, Saratov State University, 410026 Saratov, Russia

(Received 20 June 1995; in revised form 16 October 1995)

Impedance of Li-Sn, Li-Cd and Li-Sn-Cd alloys in propylene carbonate solution

Alexei V. Churikov,* Eugeny S. Nimon and Arlen L. Lvov

Department of Chemistry, Saratov State University, 410026 Saratov, Russia

(Received 11 September 1995; in revised form 26 February 1996)

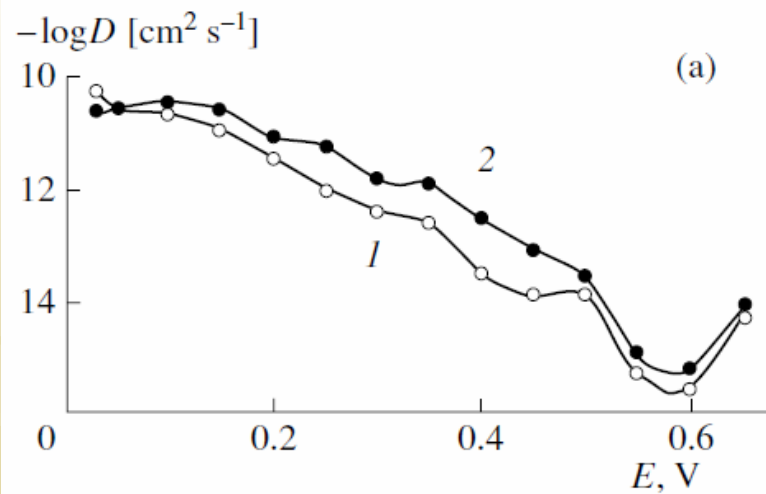
УДК 541.135.52

О ПОТЕНЦИАЛАХ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА СПЛАВОВ ОЛОВО-СВИНЕЦ

Хмельская Л. П., Дамаскин Б. Б., Вайнблат Т. И.

В настоящее время к большому числу работ, посвященных измерению потенциала нулевого заряда (п.н.з.), изучению строения двойного электрического слоя и адсорбции на индивидуальных металлах, прибавился ряд исследований, анализирующих электрохимическое поведение бинарных сплавов [1–6]. В связи с тем, что ранее мы изучили некоторые свойства олова и свинца, в том числе влияние кристаллографической ориентации на строение двойного слоя и адсорбцию некоторых органических соединений [7–9], представляло интерес продолжить эту работу со сплавами Sn-Pb разного состава. В работах [4, 5] уже сообщалось о влиянии состава сплава Sn-Pb на п.н.з. При этом отмечался резкий сдвиг п.н.з. сплава при малых добавках свинца к олову от п.н.з. Sn (–0,38 В (н.в.э.) по данным [4] или ~–0,40 В (н.в.э.) по данным [5]) к более отрицательному потенциалу, практически совпадающему с п.н.з. Pb (–0,62 В (н.в.э.) [4] или ~–0,53 В (н.в.э.) [5]). Было интересно уточнить и дополнить приведенные в этих работах данные, исследовав область с малым содержанием свинца в сплаве как на поли-, так и на монокристаллических образцах.

Электрохимия **18** №8 (1982) 1140-1143



К литий-ионным аккумуляторам, углероду и литий-интеркалируемым электродным материалам, 1995-...

ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 1995, том 31, № 4, с. 373 - 375

УДК 541.138.2

АКТИВНОСТЬ ЛИТИЯ, ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО В УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

© 1995 г. А. М. Скундин, О. Ю. Егоркина

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва
Поступила в редакцию 28.04.94 г.

Измерены равновесные потенциалы электрода из карбонизованной ткани при интеркаляции лития из растворов LiClO_4 в разных растворителях. Установлено, что во всех случаях зависимость активности внедренного лития от его концентрации описывается степенной функцией, показатель которой зависит от природы электролита.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 1995, том 31, № 4, с. 342 - 349

УДК 541.136.1

ПРОБЛЕМЫ В ОБЛАСТИ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

© 1995 г. В. С. Багоцкий, А. М. Скундин

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва
Поступила в редакцию 31.05.94 г.

Рассматриваются основные научные проблемы в области литиевых химических источников тока одноразового и многоразового использования (пассивация и обратимая работа литиевого электрода, интеркаляция ионов лития в углеродные материалы, разные варианты положительных электродов и др.), а также некоторые результаты научных исследований в этой области, полученные в последние годы.

PERGAMON

Electrochimica Acta 47 (2002) 2857–2865

www.elsevier.com/loca

On the determination of kinetic characteristics of lithium intercalation into carbon

A.V. Churikov^{*,1}, M.A. Volgin, K.I. Pridatko

Chemistry Department, Saratov State University, Astrakhanskaya Street 83, 410026 Saratov, Russia

Received 17 December 2001; received in revised form 27 March 2002

PERGAMON

Electrochimica Acta 48 (2003) 3677–3691

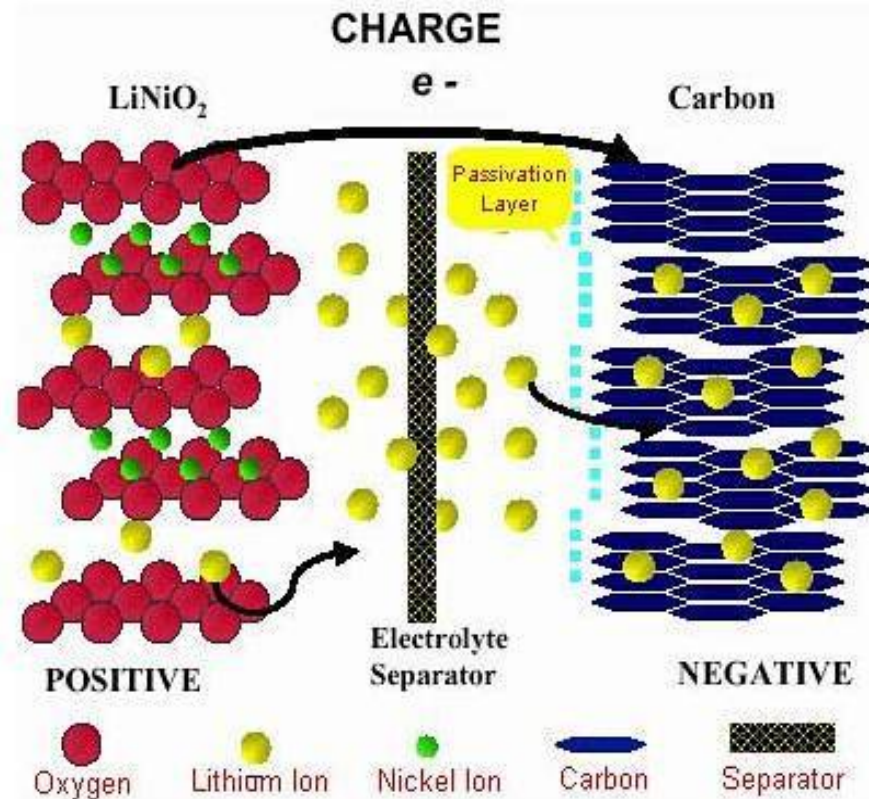
www.elsevier.com/loca

Application of pulse methods to the determination of the electrochemical characteristics of lithium intercalates

A.V. Churikov^{*,1}, A.V. Ivanishev

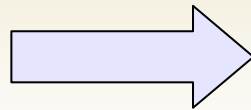
Chemistry Department, Saratov State University, Astrakhanskaya 83, 410026 Saratov, Russian Federation

Received 28 February 2003; received in revised form 17 May 2003; accepted 27 June 2003

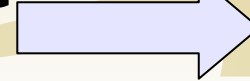


Эволюция взглядов на анодные материалы для вторичных литиевых систем

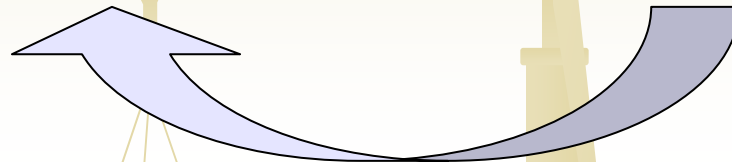
Металлический литий



Литиевые сплавы



Интеркаляты



$$j_d = -D_i \text{grad } c_i,$$

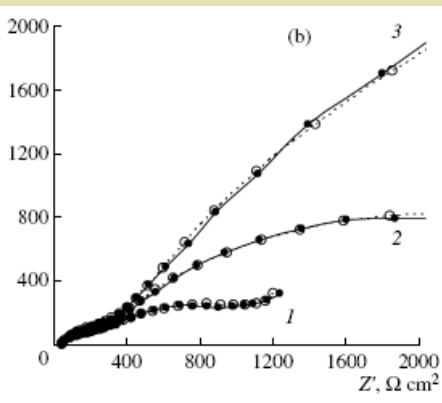
$$W = \frac{RT}{n^2 F^2 c_0 \sqrt{2D}}$$

$$I(t) = \frac{nFS\sqrt{D\Delta c}}{\sqrt{\pi t}}$$

$$i_p = 0,446 \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} AD_{Ox}^{1/2} V^{1/2} C_{Ox}^*$$

Способность электродного материала обеспечивать перенос электроактивного компонента оценивается вычислением коэффициента химической диффузии D

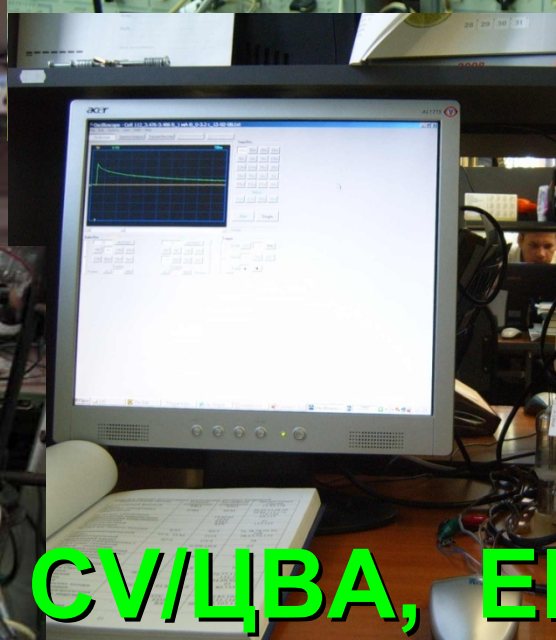
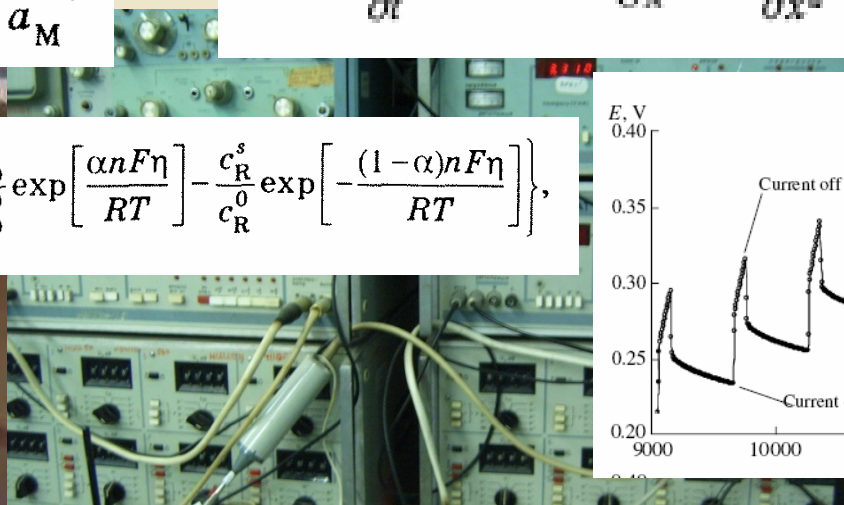
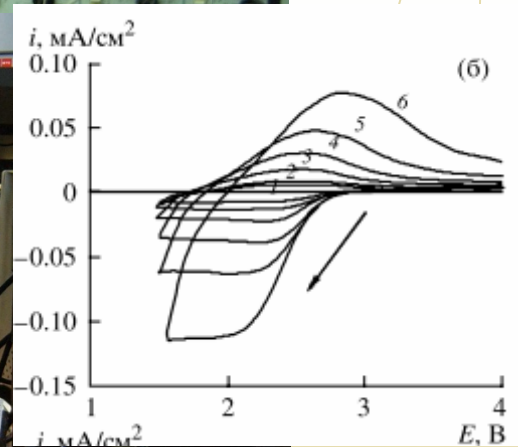
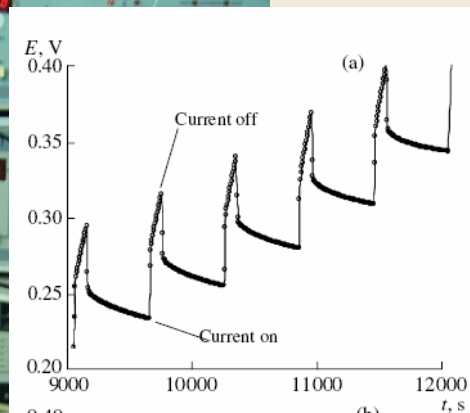
Стандартные электрохимические методы исследования транспорта заряда



$$E = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{a_M}$$

$$\frac{\partial C_{Ox}(x, t)}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 C_{Ox}(x, t)}{\partial x^2}$$

$$i = \vec{i} \frac{c_{O}^s}{c_{O}^0} - \vec{i} \frac{c_{R}^s}{c_{R}^0} = i_0 \left\{ \frac{c_{O}^s}{c_{O}^0} \exp\left[\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right] - \frac{c_{R}^s}{c_{R}^0} \exp\left[-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right] \right\}$$



PIIT, GITT, CV/ЦВА, EIS/СЭИ

Коэффициенты диффузии лития в интеркаляционных материалах, определенные разными авторами, зависят от многих факторов и имеют значительный разброс

Углеродистые материалы

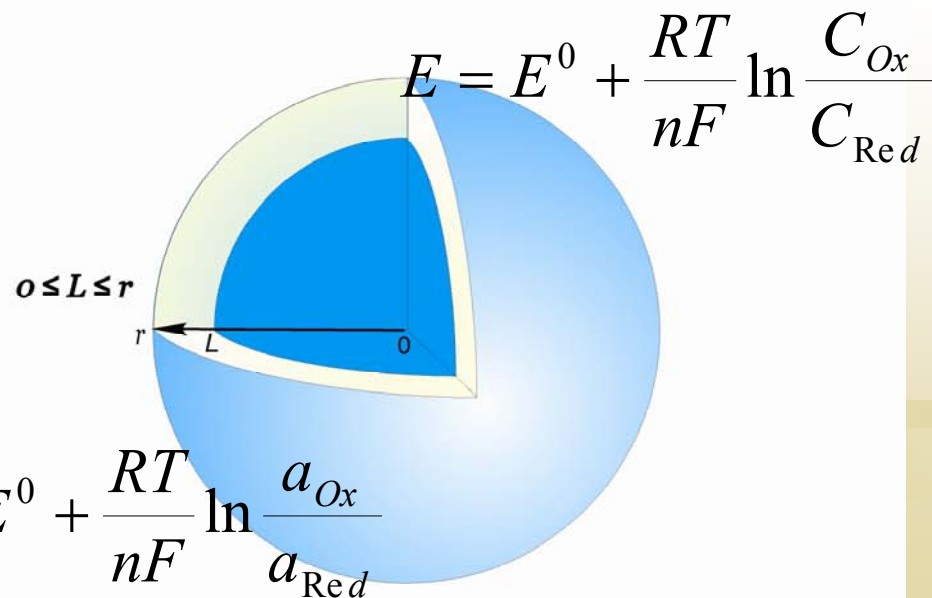
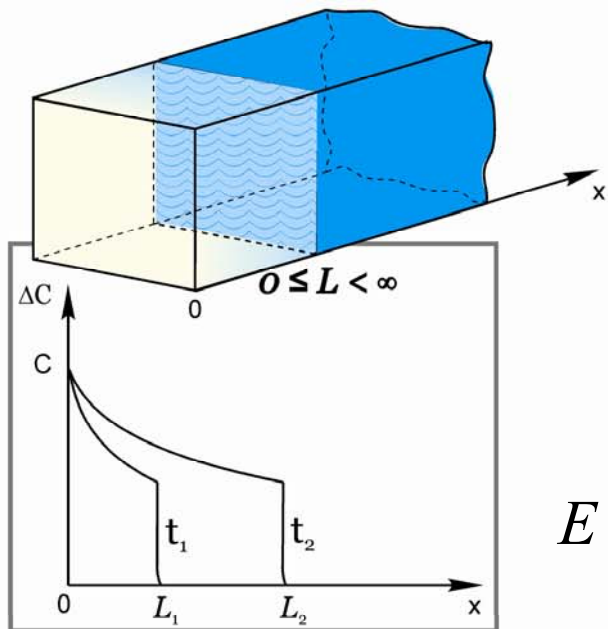
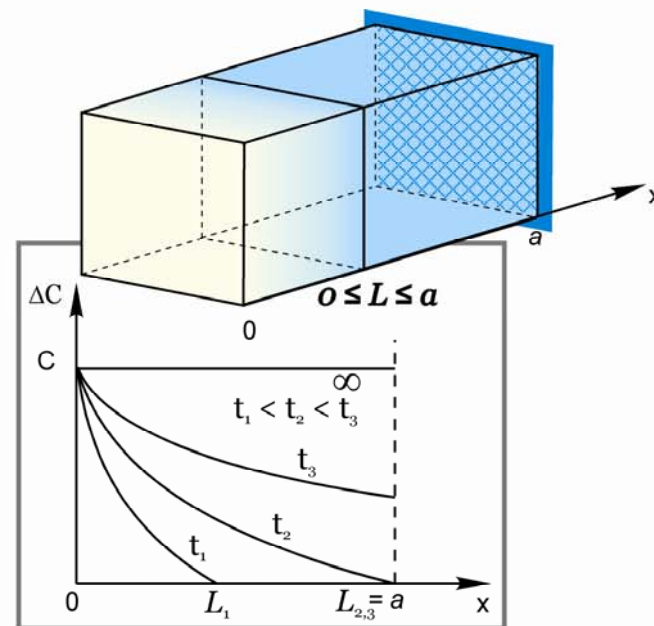
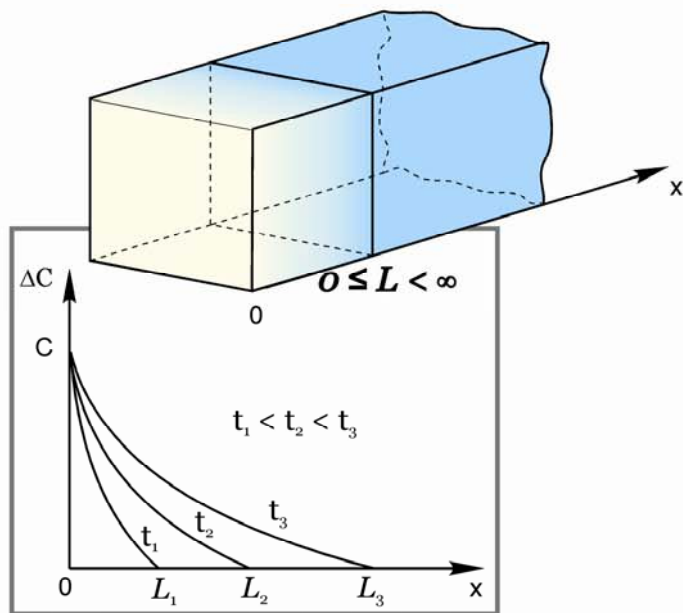
Материал	D , $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	х в Li_xC_6 [или Е отн. Li/Li^+ (В)]	Метод	Ссылка
Li_xC_6	$3.9 \cdot 10^{-10}$		Расчет	M. Doyle, J. Electrochem. Soc., 1996
Аморфный углерод	$2.5 \cdot 10^{-15}$		EIS	G. Sandi, J. Electrochem. Soc., 1996
Нефтяной кокс	$2 \cdot 10^{-7} - 10^{-8}$	0.02-0.6	GITT	M. Jean, J. Electrochem. Soc., 1995
Углеродные материалы	$10^{-6} - 10^{-9}$	0.05-1	EIS	N. Takami, J. Electrochem. Soc., 1995
Разупорядоченный углерод	$5 \cdot 10^{-10} - 3 \cdot 10^{-12}$	0.13-/2	EIS	N. Takami, J. Electrochem. Soc., 1998
Порошок природного графита	$10^{-5} - 10^{-9}$	(0.4_/0.04)	EIS	A. Funabiki, J. Electrochem. Soc., 1998
Графит	$10^{-9} - 10^{-12}$	0-1	EIS, PITT	T. Piao, J. Electrochem. Soc., 1999
МСМВ	$5 \cdot 10^{-10} - 6 \cdot 10^{-11}$	(0.2-0.05)	EIS	Y.C. Chang, J. Electrochem. Soc., 2000 Y.C. Chang, J. Electrochem. Soc., 2000
Природный графит	$7 \cdot 10^{-10}$	0.2	EIS	T.S. Ong, Electrochem. Solid State Lett., 2001
Искусственный графит	$10^{-9} - 10^{-10}$		EIS	M. Dolle', J. Electrochem. Soc., 2001
Графит	$1 \cdot 10^{-10} - 6 \cdot 10^{-11}$	0-0.35	EIS	P. Yu, J. Electrochem. Soc., 1999
МСМВ	$10^{-12} - 10^{-13}$	0.1-0.6	PITT	
МСМВ	$10^{-9} - 10^{-11}$	(0.25-0.05)	PITT	M. Nishizawa, Electrochem. Solid State Lett. 1998
МСМВ	$10^{-7} - 10^{-10}$	0-0.8	Релакс. потенц.	Q. Wang, J. Electrochem. Soc., 2001
Графитизированные МСМВ	$10^{-6} - 10^{-10}$	(0.3-0.02)	EIS	M. Umeda, Electrochim. Acta, 2001
Разупорядоченные МСМВ	$10^{-6} - 10^{-12}$	(1.2-0.05)	EIS	K. Dokko, Electrochim. Acta, 2001

$$j_A = -D_l \text{grad } c_l$$

Условные обозначения:

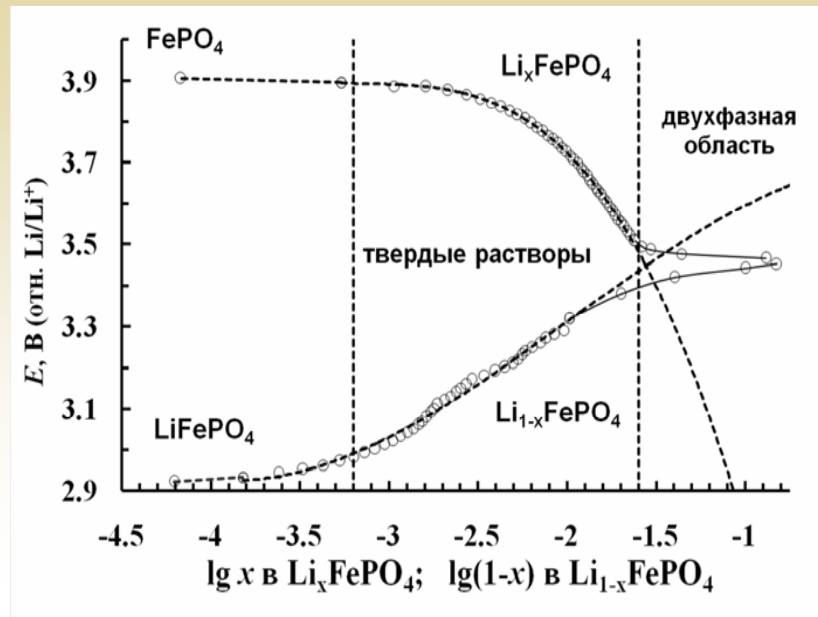
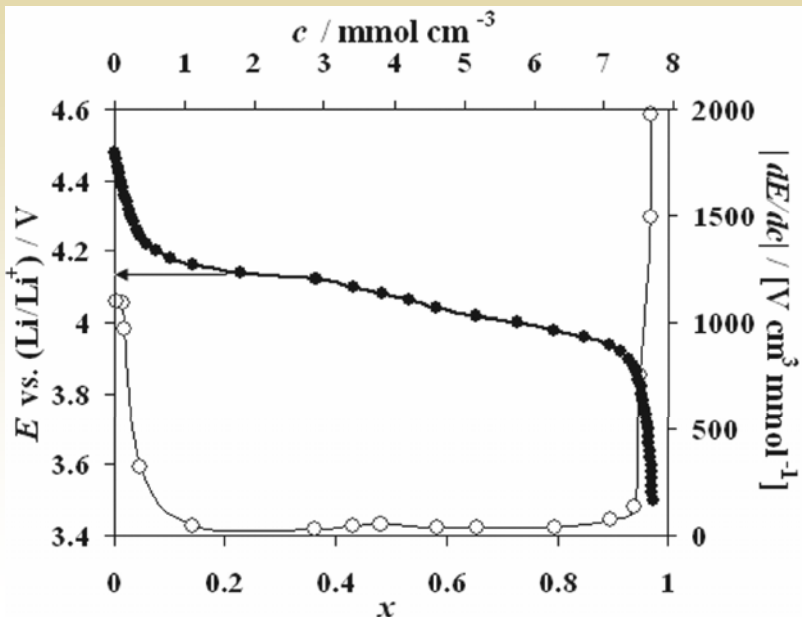
EIS метод спектроскопии электродного импеданса; PITT метод потенциостатического прерывистого титрования; GITT метод гальваностатического прерывистого титрования; МСМВ мезофазные микрогранулы

К теории электроаналитических методов

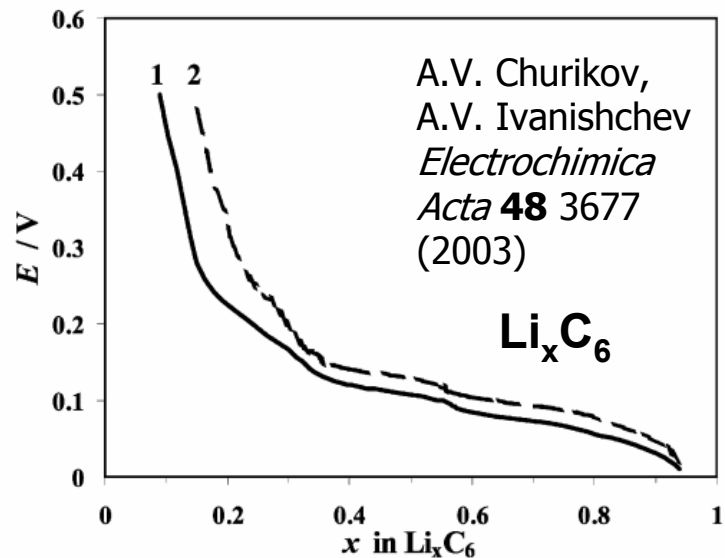


Изотермы интеркаляции

A.V. Churikov, V.O. Romanova
Ionics **18** 837 (2012)



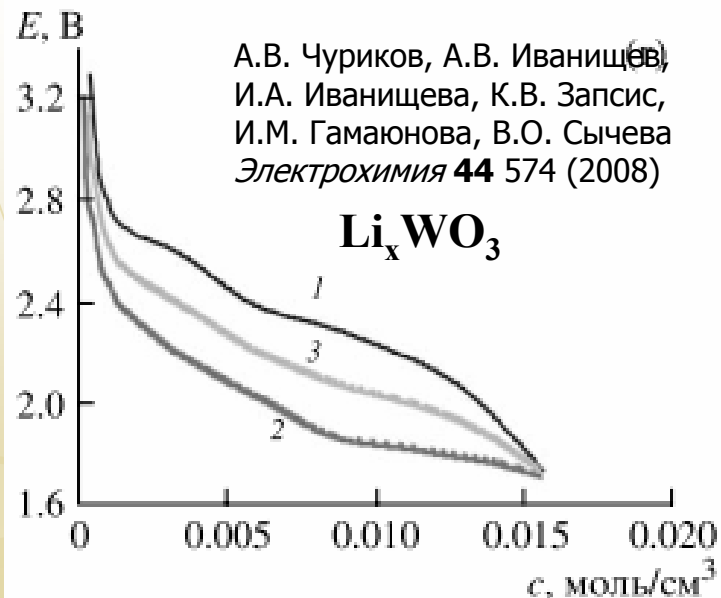
A.V. Churikov et al. *Electrochimica Acta* **55** 2939 (2010)



A.V. Churikov,
A.V. Ivanishchev
Electrochimica Acta **48** 3677
(2003)



$$\left. \frac{dE}{dc} \right|_{c=c_0} = \frac{RT}{nFc_0}$$



А.В. Чуриков, А.В. Иванищев,
И.А. Иванищева, К.В. Запис,
И.М. Гамаюнова, В.О. Сычева
Электрохимия **44** 574 (2008)



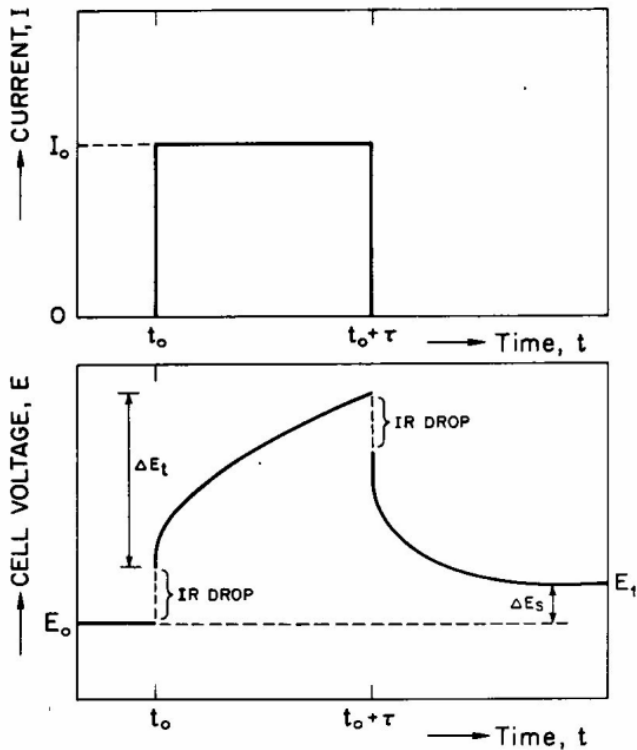
Теоретические основы метода ГИТТ для твердых электродов переменного состава

W. Weppner, R.A. Huggins *J. Electrochem. Soc.* **124** 1569 (1977)

Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to the System Li₃Sb

W. Weppner and R. A. Huggins*

Department of Materials Science and Engineering, Stanford University, Stanford, California 94305



$$dc_1 = \frac{N_A}{V_M} d\delta \quad \frac{dE}{dc} = \frac{V_M}{N_A} \frac{dE}{d\delta} = \frac{1}{c_0} \frac{dE}{dx}$$

$$\tilde{D} = \frac{4}{\pi} \left(\frac{V_M}{SFz_1} \right)^2 \left[I_0 \left(\frac{dE}{d\delta} \right) \middle/ \left(\frac{dE}{d\sqrt{t}} \right) \right]^2$$

$(t \ll L^2/\tilde{D})$

$$\tilde{D}_i = D_{K_i} W$$

$$\tilde{D} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{m_B V_M}{M_B S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2$$

Коэффициенты диффузии лития в интеркаляционных материалах, определенные разными авторами, зависят от многих факторов и имеют значительный разброс

LiFePO₄

Метод синтеза материала	Средний размер частиц	Удельная и видимая (A) площадь поверхности материала	D , $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, и метод его определения	Ссылка
Твердотельный синтез в присутствии сажи $\text{LiFePO}_4/5\% \text{C}$	8 мкм	$32.7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (BET) $0.208 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (Расчет) $A = 14.38 \text{ см}^2$	$7.7 \cdot 10^{-17}$ (EIS, $x = 0.4$) $7 \cdot 10^{-18}$ (GITT, $x = 0.33$)	P.P. Prosini, Solid State Ionics, 2002
Твердотельный синтез в присутствии сахарозы $\text{LiFePO}_4/5\% \text{C}$	0.5-2 мкм	$A = 2 \text{ см}^2$	$10^{-13} - 10^{-14}$ (EIS)	S. Franger, Electrochem. Solid-State Lett., 2002
Гидротермальный синтез+термообработка в присутствии ацетиленовой сажи $\text{LiFePO}_4/2\% \text{C}$	200-400 нм	$16 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (BET)	$0.3 - 2.2 \cdot 10^{-14}$ (CV)	D.Y.W. Yu, J. Electrochem. Soc., 2007
Твердотельный синтез и химическое парофазное осаждение углерода $\text{LiFePO}_4/1.5\% \text{C}$	400 нм	$A = 0.000786 \text{ см}^2$ (порошковый микропористый электрод)	$2 \cdot 10^{-10}$ (CV в водном растворе) $4 \cdot 10^{-11}$ (CV)	P. He, J. Electrochem. Soc., 2008
Твердотельный синтез+разложение сахарозы $\text{LiFePO}_4/2.3\% \text{C}$	1.5 мкм	$20 - 32 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (BET) $1.1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (Расчет)	$9 \cdot 10^{-13}$ (CV)	K. Wang, Electrochim. Acta, 2009
Твердотельный синтез с сахарозой $\text{LiFePO}_4/3.16\% \text{C}$	2.45 мкм	$A = 1.54 \text{ см}^2$	$8.6 \cdot 10^{-11}$ (CV)	X.H. Rui, J. Power Sources, 2011
Твердотельный синтез+разложение ПВС $\text{LiFePO}_4/1.5\% \text{C}$	100 нм	$A = 39.9 \text{ см}^2$	$2.4 - 2.8 \cdot 10^{-11}$ (CV) $2 - 2.4 \cdot 10^{-13}$ (EIS) $10^{-11} - 10^{-14}$ (GITT)	W.L.Liu, J. Power Sources, 2011
Золь-гель синтез с лимонной кислотой, $\text{LiFePO}_4/4.5\% \text{C}$	50 нм	$34.5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (Расчет)	$4 \cdot 10^{-16}$, (GITT), минимум при 3.5В	J.Ma, J. Electrochem. Soc., 2011
Сжигание геля с лимонной кислотой, $\text{LiFePO}_4/13.4\% \text{C}$	75 нм	$22.2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (Расчет) $A = 290 \text{ см}^2$	$0.8 \cdot 10^{-14}$ (CV) $1 \cdot 10^{-17}$ (EIS)	M. Vujković, Electrochim. Acta, 2012

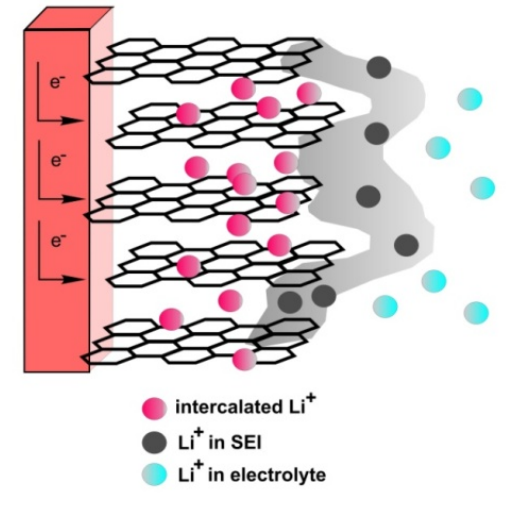
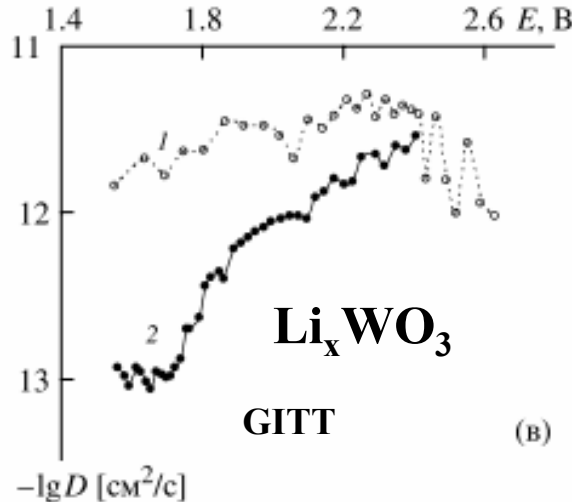
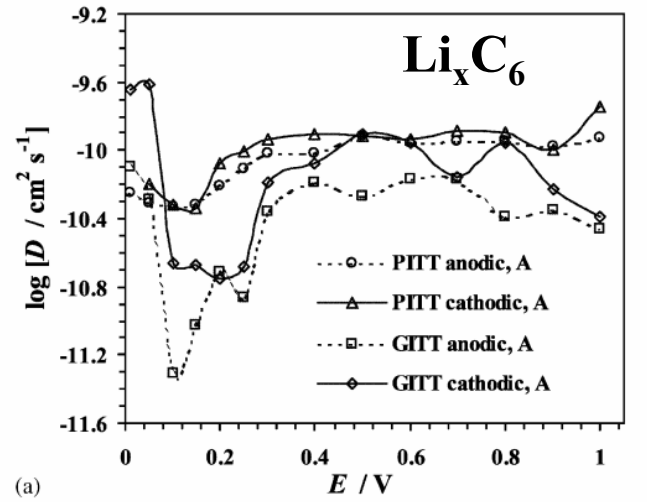
Адаптация теории методов ПИТТ и ГИТТ к ЛИТИЕВЫМ СИСТЕМАМ: учёт SEI, ограниченная диффузия

$$\Delta E = \Delta E_{pf}(i) - \frac{i}{nF} \frac{dE}{dc} \left[\frac{t}{L} - \frac{L}{D} \left\{ \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2 \pi^2 Dt}{L^2}\right) \right\} \right]$$

уравнение
хронопотенциограммы
(ГИТТ)

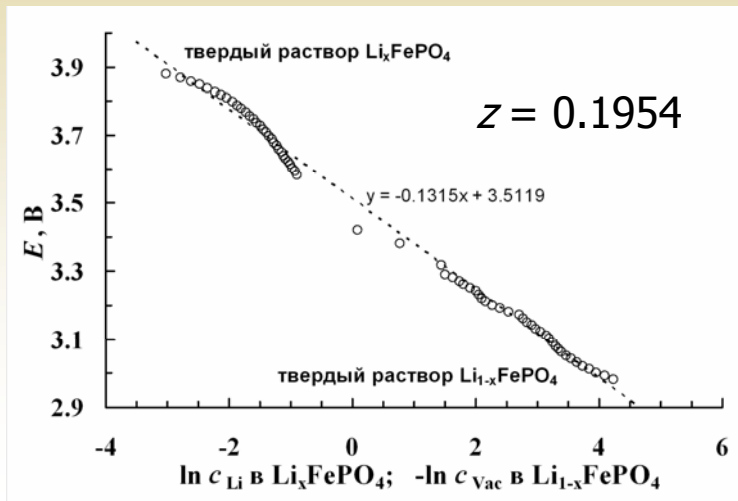
$$i = \frac{2nFD\Delta E}{L} \frac{dc}{dE} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\alpha_n^2 + (hL)^2) \sin^2 \alpha_n}{\alpha_n^2 + hL + (hL)^2} \exp\left(-\frac{\alpha_n^2 Dt}{L^2}\right),$$

уравнение
хроноамперограммы
(ПИТТ)



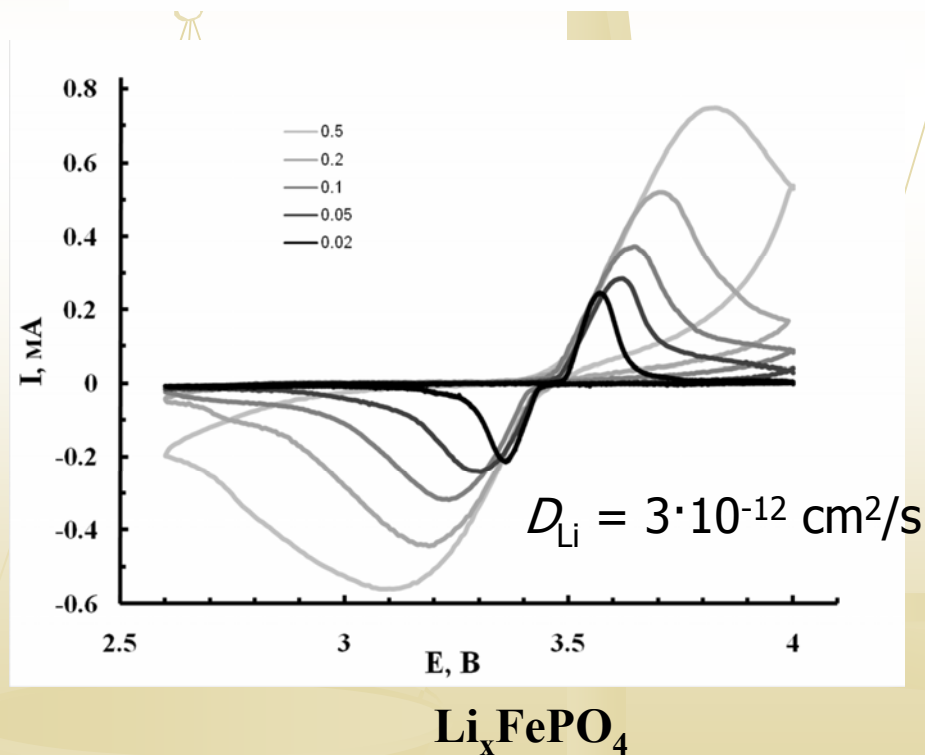
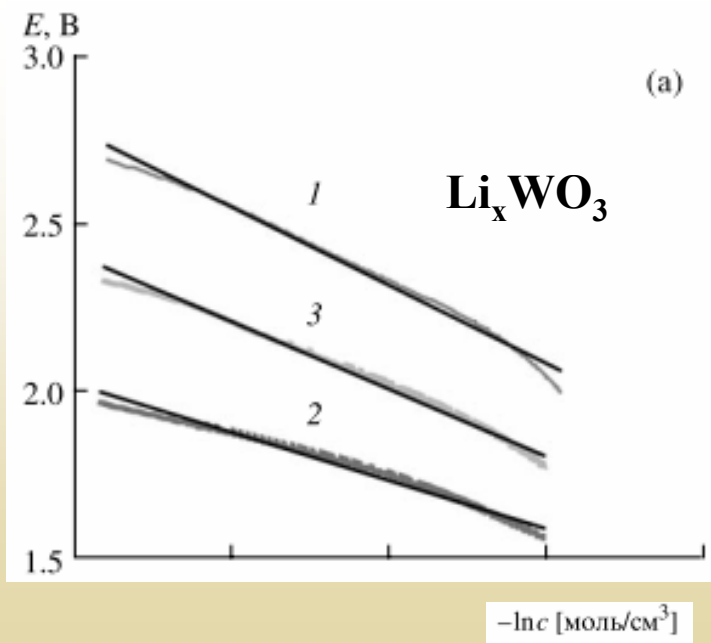
**Solid Electrolyte
Interphase (SEI)**

Адаптация метода CV к литиевым системам



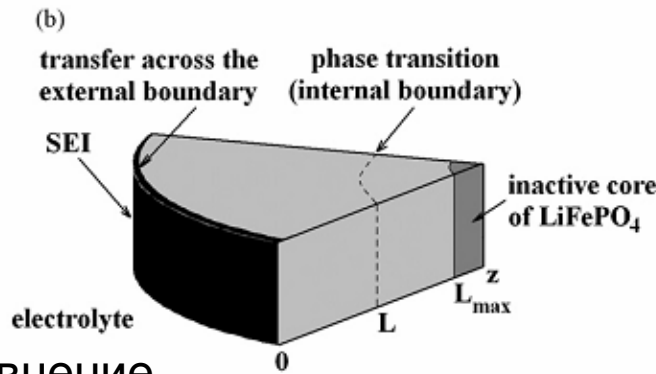
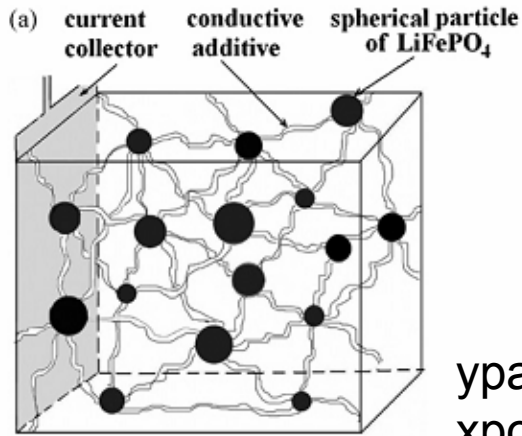
$$E = E^0 - \frac{RT}{znF} \ln c \quad a = C^{1/z}$$

$$j_p = 0.4463 v^{1/2} \frac{n z^{1/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} c_0 D^{1/2}$$



Адаптация методов ГИТТ и РИТТ для систем с фазовыми переходами (на примере LiFePO_4)

A.V. Churikov, A.V. Ivanishchev, I.A. Ivanishcheva., V.O. Sycheva., N.R. Khasanova, E.V. Antipov *Electrochimica Acta* **55** 2939 (2010)



уравнение хронопотенциограммы (ГИТТ)

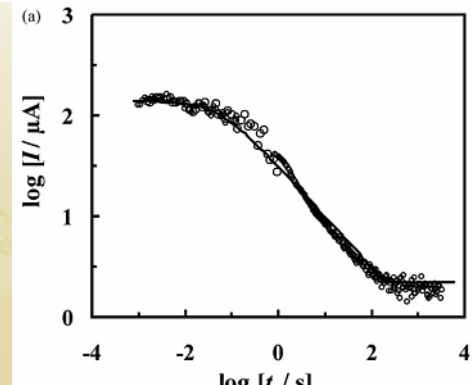
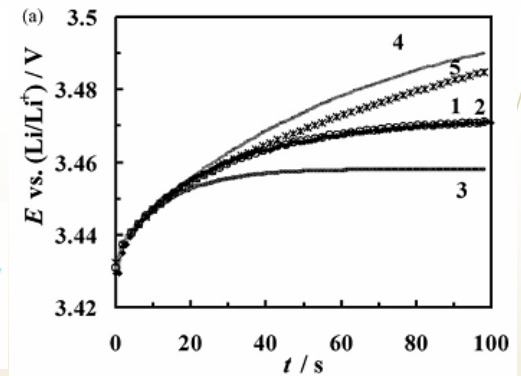
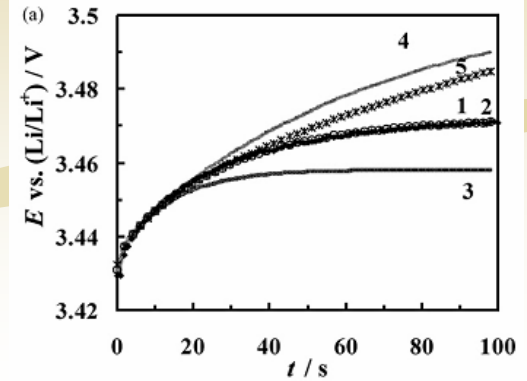
$$\Delta E_i = \Delta E_{\text{SEI}} + \frac{j}{nFDh} \left| \frac{dE}{dc_s} \right| \times \left(1 + hL - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2hL(\alpha_n^2 + (hL)^2)}{\alpha_n^2(hL + (hL)^2 + \alpha_n^2)} \exp \left[-\frac{\alpha_n^2 Dt}{L^2} \right] \right)$$

$$\Delta E_{i=0} = 2 \left| \frac{dE}{dc_s} \right| \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{D\alpha_n^2 t}{L^2} \right] \frac{(h^2 + (\alpha_n^2/L^2))}{((\alpha_n^2/L^2) + h^2)L + h} \times \int_0^L f(z') \cos \left(\frac{\alpha_n z'}{L} \right) dz'$$

уравнение хроноамперограммы (РИТТ)

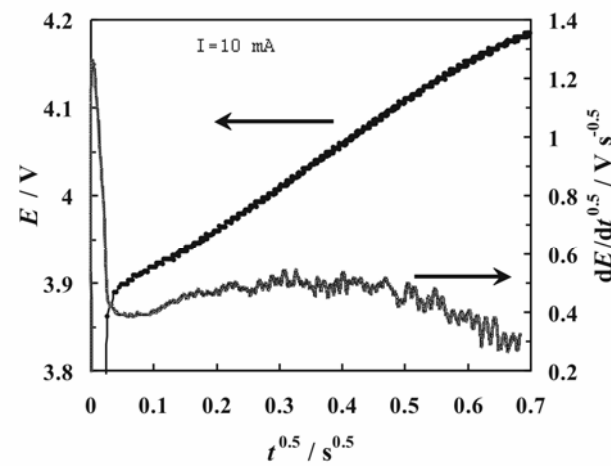
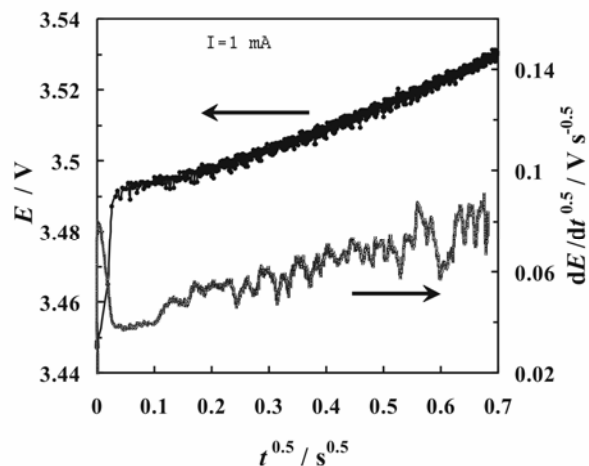
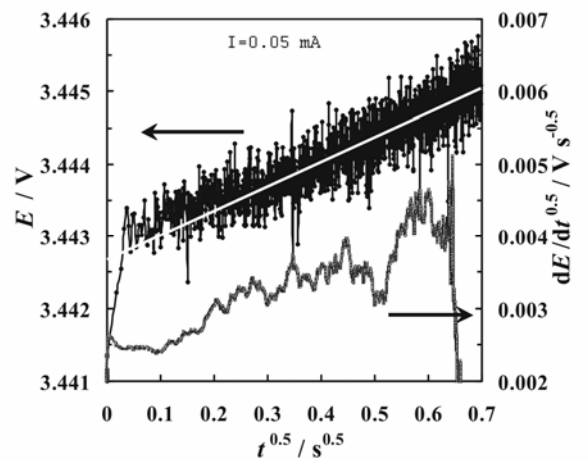
$$j(t) = \frac{nFDh}{(2+hL)} \frac{\Delta E}{dE} \frac{dc_s}{dE} - nFDh \Delta E \frac{dc_s}{dE} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\beta_n \cos(\beta_n)}{((hL/2)^2 + (hL/2) + \beta_n^2) \sin \beta_n} \exp \left(-\beta_n^2 \frac{4Dt}{L^2} \right)$$

$$+ nFDh \Delta E \frac{dc_s}{dE} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha_n \sin(\alpha_n)}{((hL/2)^2 + (hL/2) + \alpha_n^2) \cos \alpha_n} \exp \left(-\alpha_n^2 \frac{4Dt}{L^2} \right)$$



Экспериментальная оценка вклада нелинейности системы в неопределенность D

Обычное линейное приближение при решении диффузионных уравнений предполагает: $D, R, dE/dc$ не зависят от концентрации, потенциала, координаты, времени, величины измерительного сигнала...



$I, \text{ mA}$	$t_1 = 0.04 \text{ s}$		$t_2 = 0.25 \text{ s}$	
	$, \text{ V} \cdot \text{ s}^{-0.5}$	$W, \text{ Ohm} \cdot \text{ cm}^2 \cdot \text{ s}^{-0.5}$	$, \text{ V} \cdot \text{ s}^{-0.5}$	$W, \text{ Ohm} \cdot \text{ cm}^2 \cdot \text{ s}^{-0.5}$
0.05	0.0030	5.5	0.0032	5.9
0.1	0.0054	5.0	0.0068	6.2
1	0.054	5.0	0.069	6.3
2	0.10	4.6	0.14	6.4
10	0.47	4.3	0.48	4.4

Основными источниками неопределенности при вычислении коэффициента химической диффузии D из данных электроаналитического эксперимента являются:

- неопределенность в оценке диффузионной площади – изменение оценки радиуса частицы в 2 раза изменяет D в 16 раз;
- игнорирование взаимодействий в твердом теле, приводящих к значительному отличию активности от концентрации и ненернстовской изотерме интеркаляции – оценка неопределенности невозможна;
- нелинейность системы;
- для литиевых систем – также игнорирование роли SEI;
- несоответствие структуры и геометрии электрода условиям задачи.

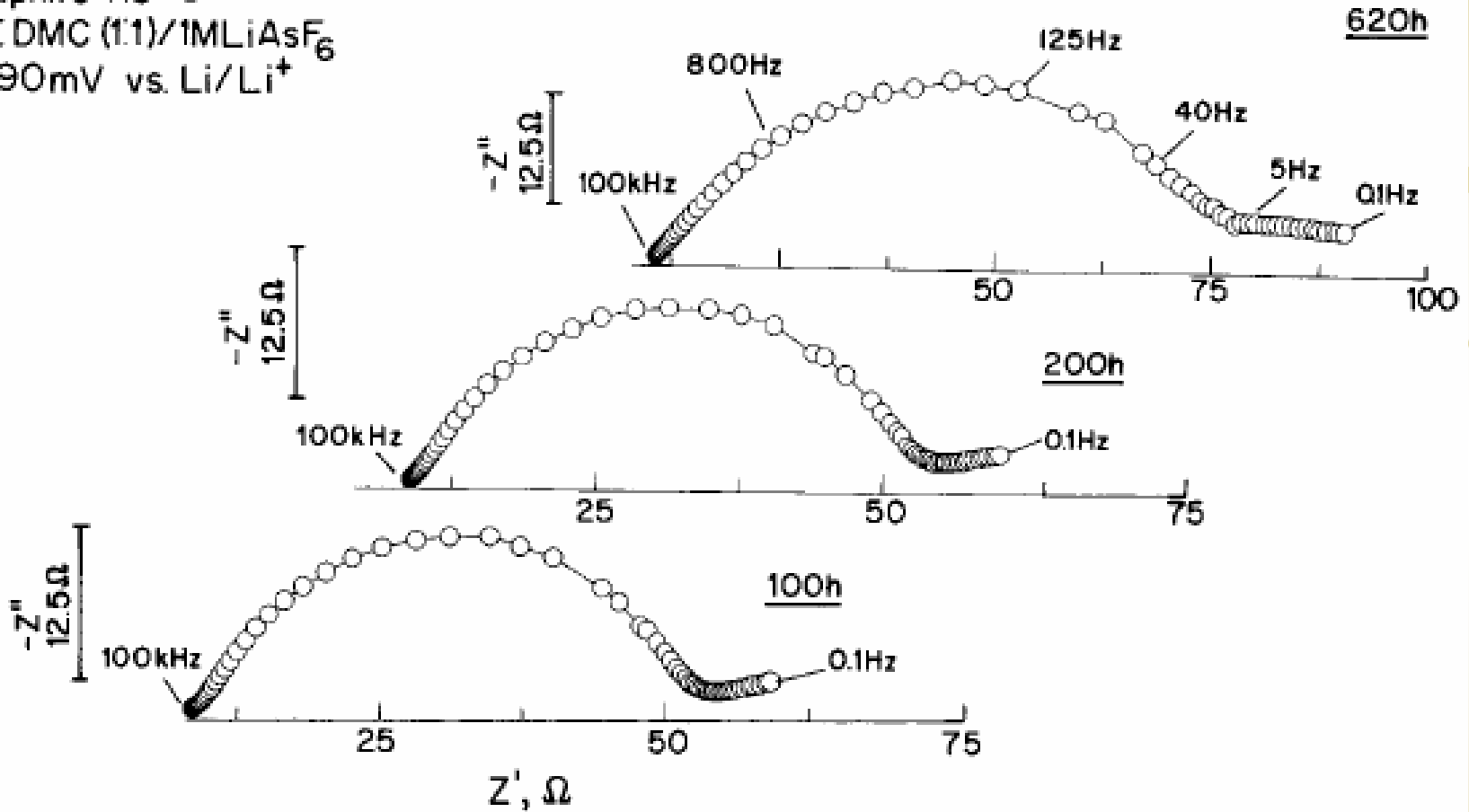
В целом это приводит к трудности оценки D даже с точностью до порядка.

Адаптация метода EIS к литиевым системам

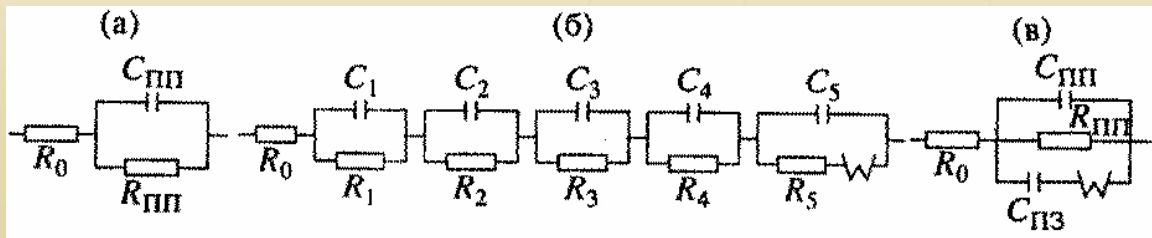
- ❖ Спектр импеданса литиевых систем обычно может быть разделен на 3 компонента: высокочастотный (SEI), среднечастотный (**interface**) и низкочастотный (**intercalate**). Каждый компонент может быть описан своей ЭЭС, которые соединяются последовательно.
- ❖ SEI – это одна или несколько RC-цепей. Но экспериментальная дуга может быть описана RC-цепями только с заменой емкости C на Q – элемент постоянной фазы (**constant phase element, CPE**).
- ❖ Без элемента CPE обычно не обойтись, но нет смысла обсуждать его количественно.
- ❖ При выборе ЭЭС необходимо основываться на реалистичных физических моделях. При большом количестве элементов ЭЭС неизбежна кросс-корреляция параметров. Необходимо учитывать доверительные интервалы параметров. Простые ЭЭС предпочтительнее сложных.
- ❖ Вычисление коэффициента диффузии лития из импедансометрии – ничуть не более надежный способ, чем импульсные методы. Требуются модельные электроды и диффузионный спектр, неосложненный другими процессами.

Графитовые аноды (D. Aurbach et al. Electrochim Acta **45** (1999) 67–86)

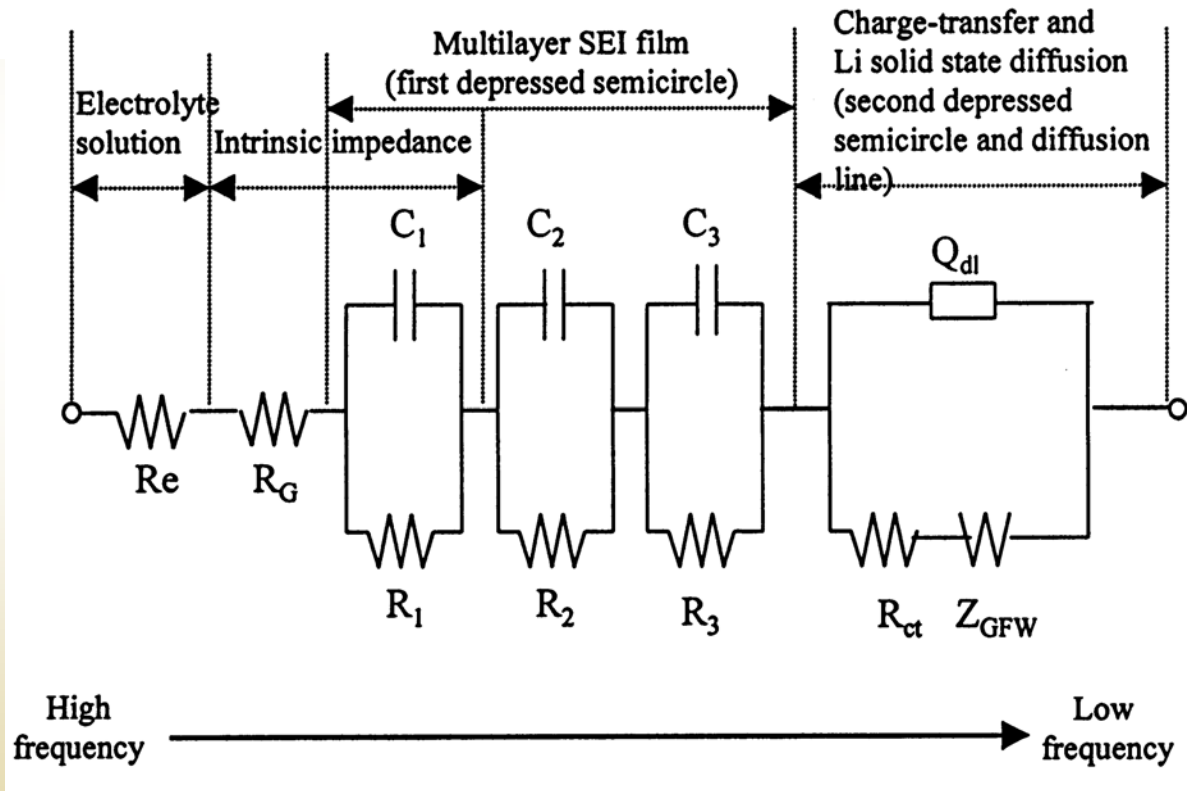
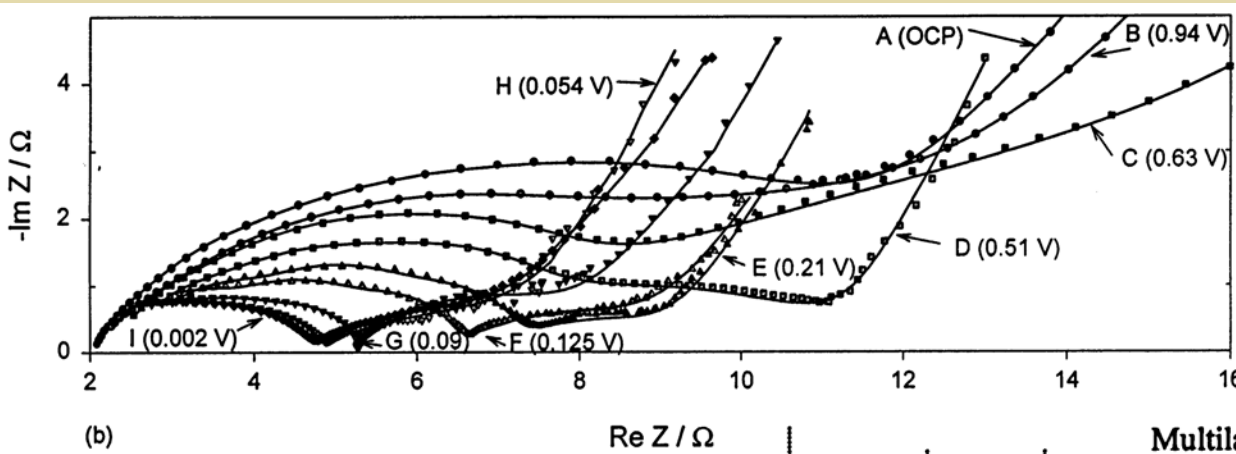
Graphite KS-6
 EC: DMC (1:1)/1M LiAsF₆
 E = 90 mV vs. Li/Li⁺



Недостатки: использование композитных электродов; неопределенное количество RC-цепей.



Графитовые аноды (C. Wang et al. Electrochim Acta **46** (2001) 1793–1813)

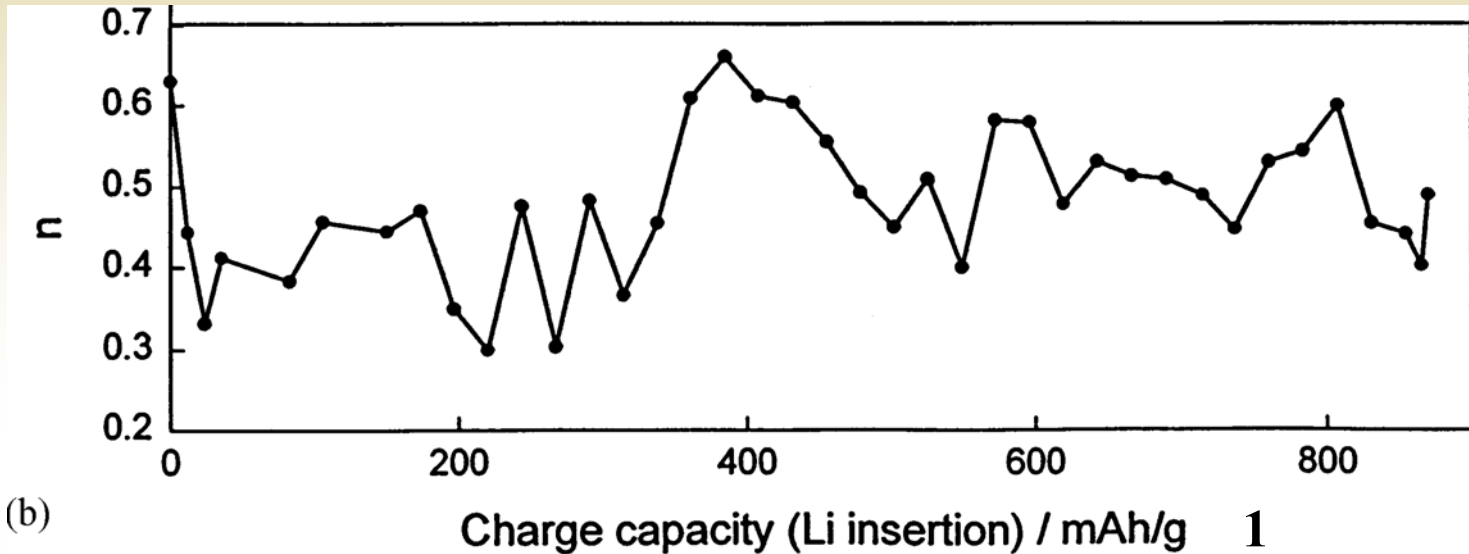


Методы: циклирование; EIS; варьирование многочисленных условий (состояние заряда, температура, давление, протокол измерений...)

Проблема использования constant phase element Q_{dl}

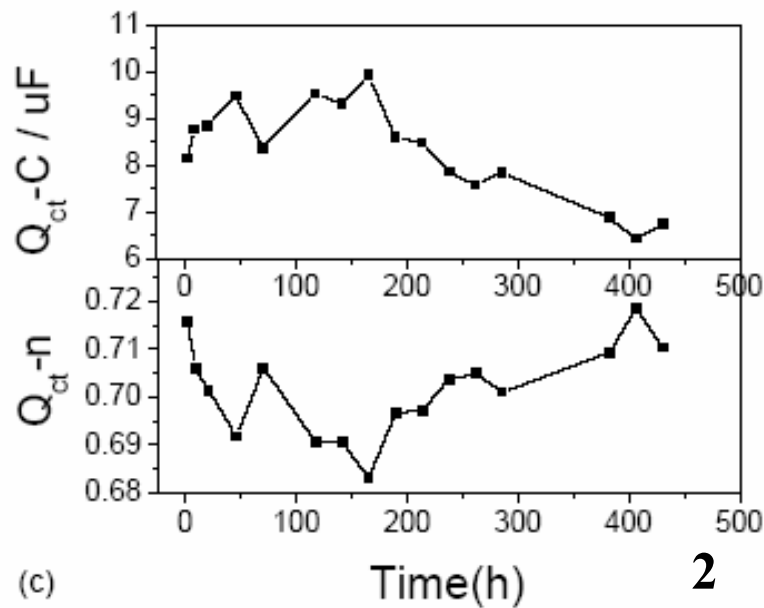
$$1/Q_{dl} = C_{dl} \omega^n \cos(n\pi/2) - j C_{dl} \omega^n \sin(n\pi/2)$$

C_{dl} рассматривается как псевдоемкость (pseudo- C_{dl}), n меняется от 0 до 1.



(b)

Charge capacity (Li insertion) / mAh/g 1



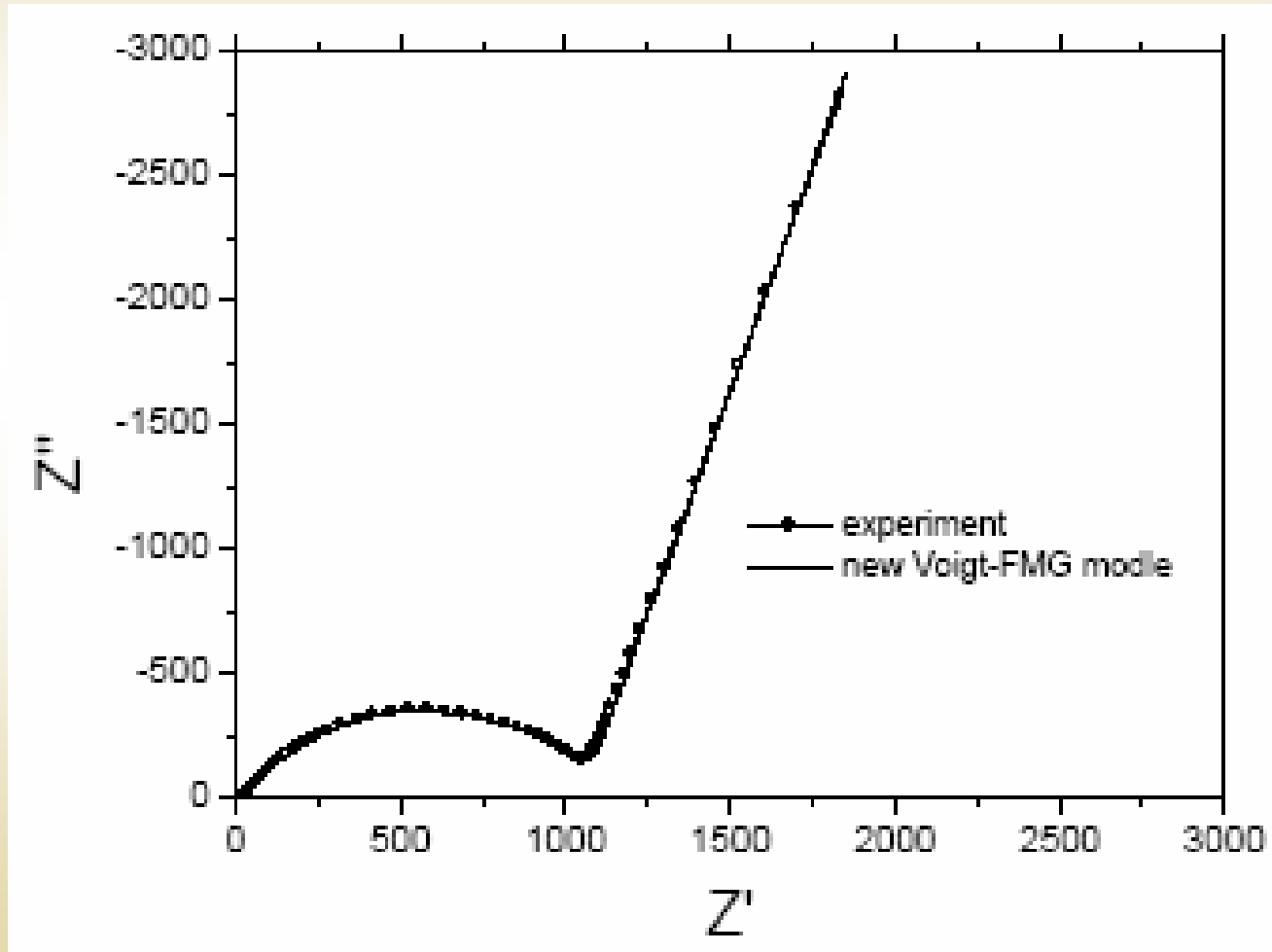
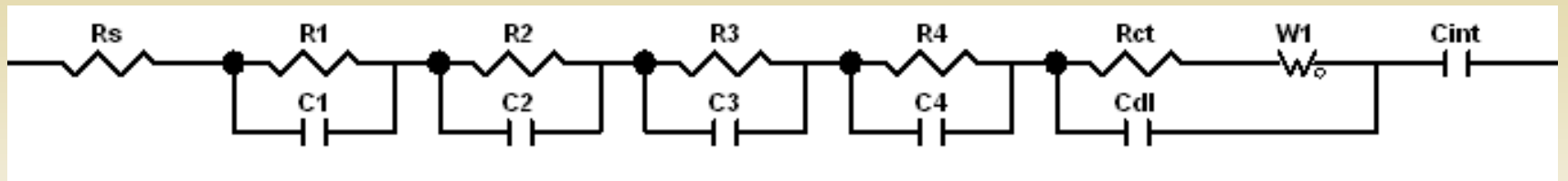
(c)

Time(h) 2

1. C. Wang *et al.* *Electrochimica Acta*, v.46 (2001) 1793–1813

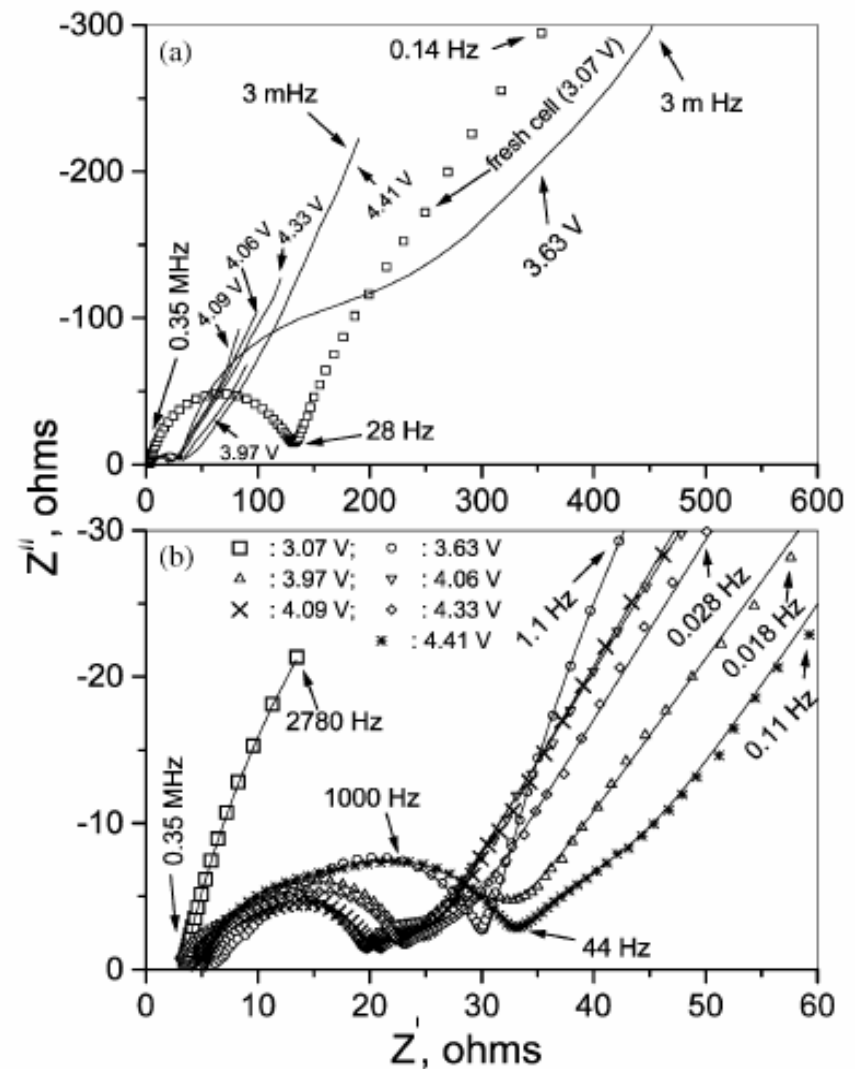
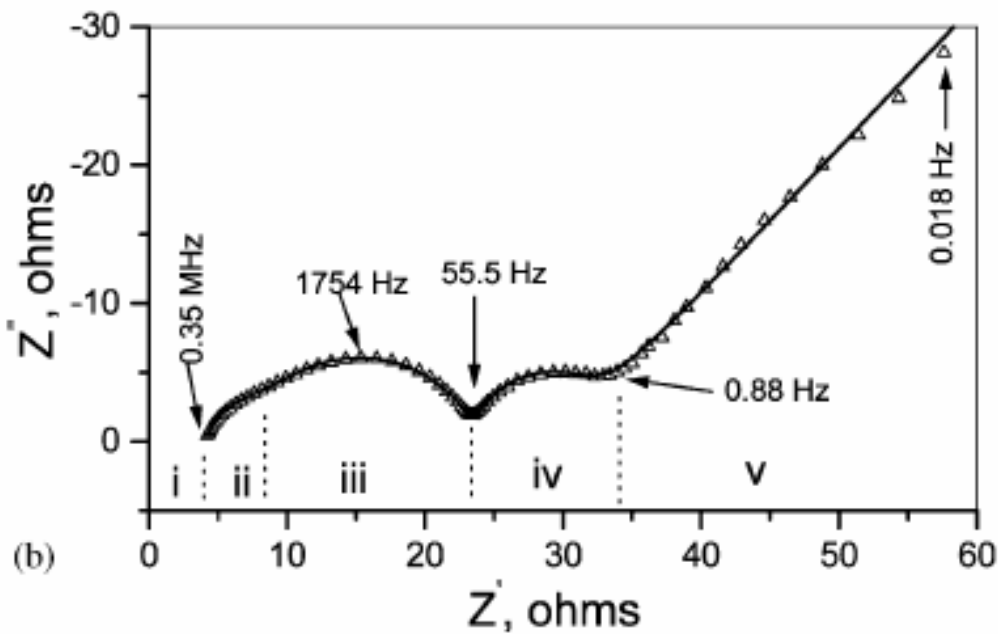
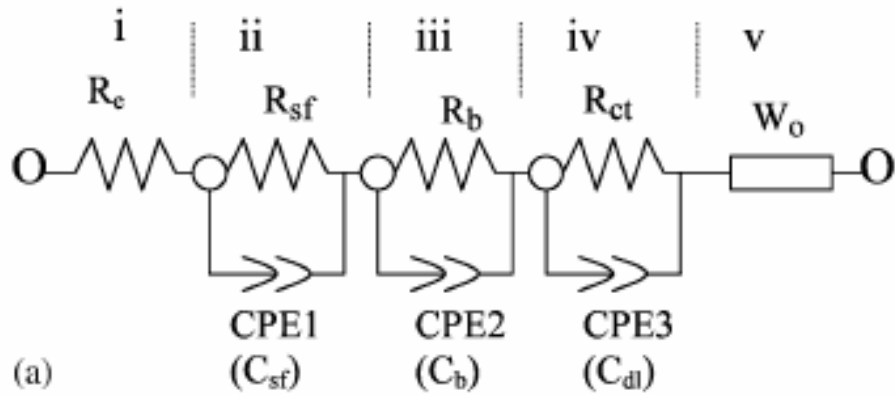
2. S. Zhang *et al.* *Electrochimica Acta*, v.49 (2004) 1475–1482

Пористые катоды $Li_xV_2O_5$



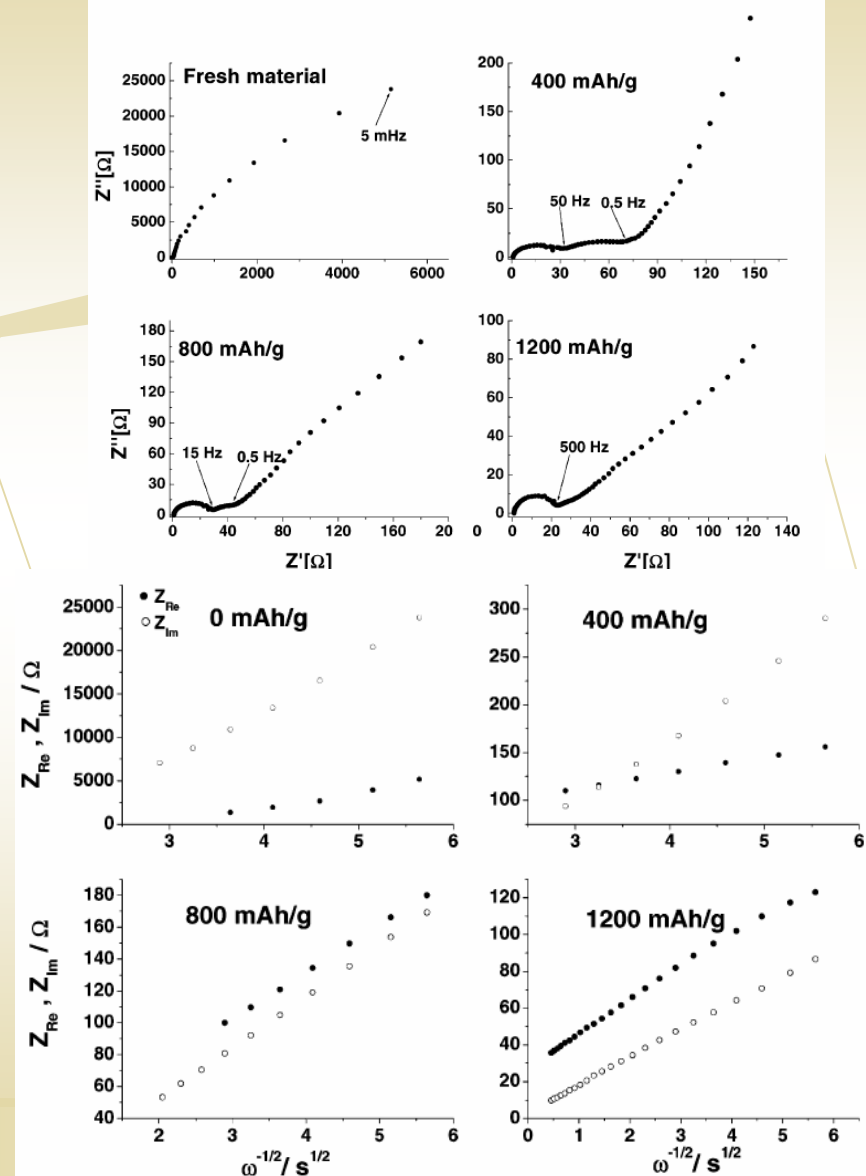
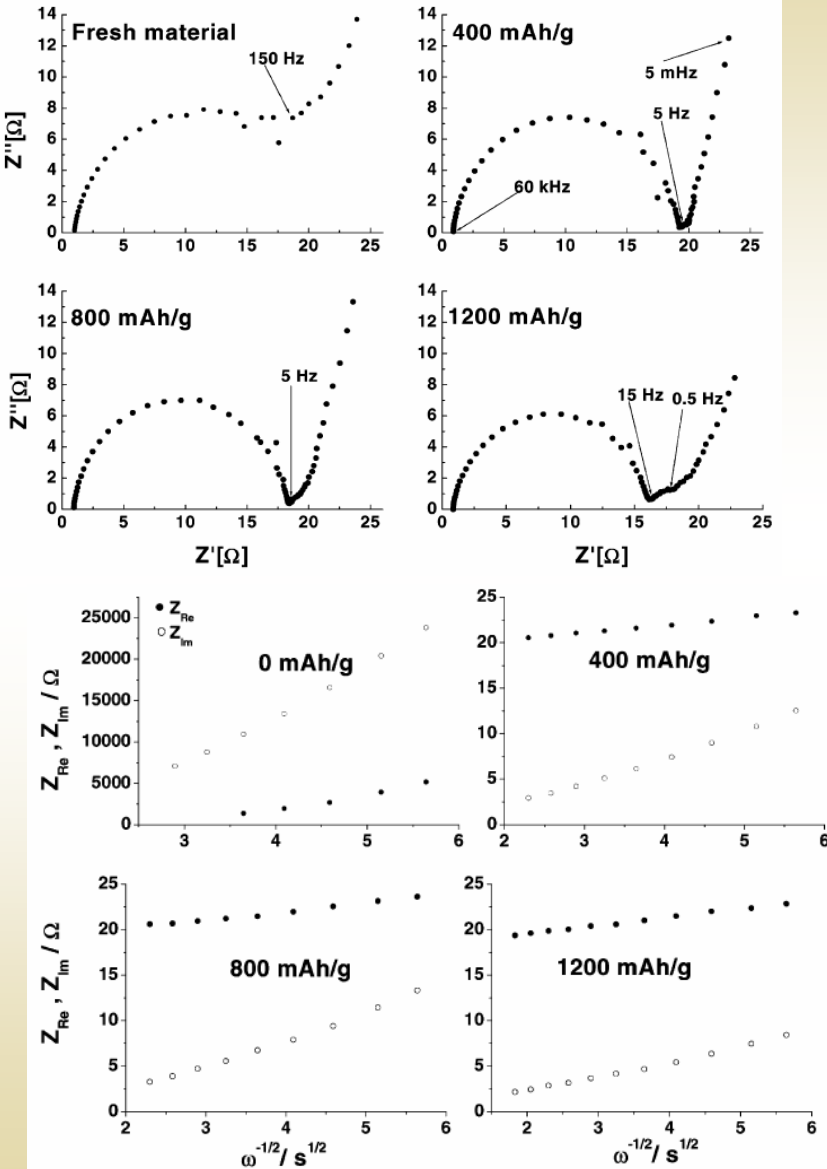
Оксидные катоды $\text{Li}_{(2/3)+x}(\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.85})\text{O}_2$

Методы: циклирование; GITT; EIS

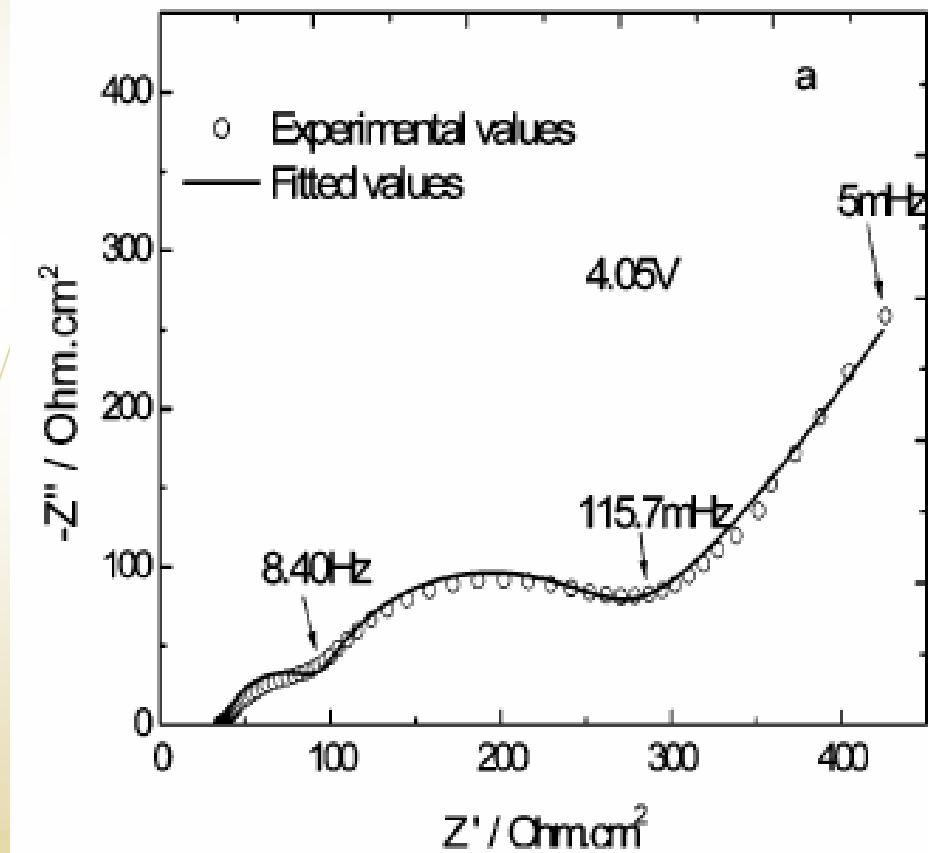
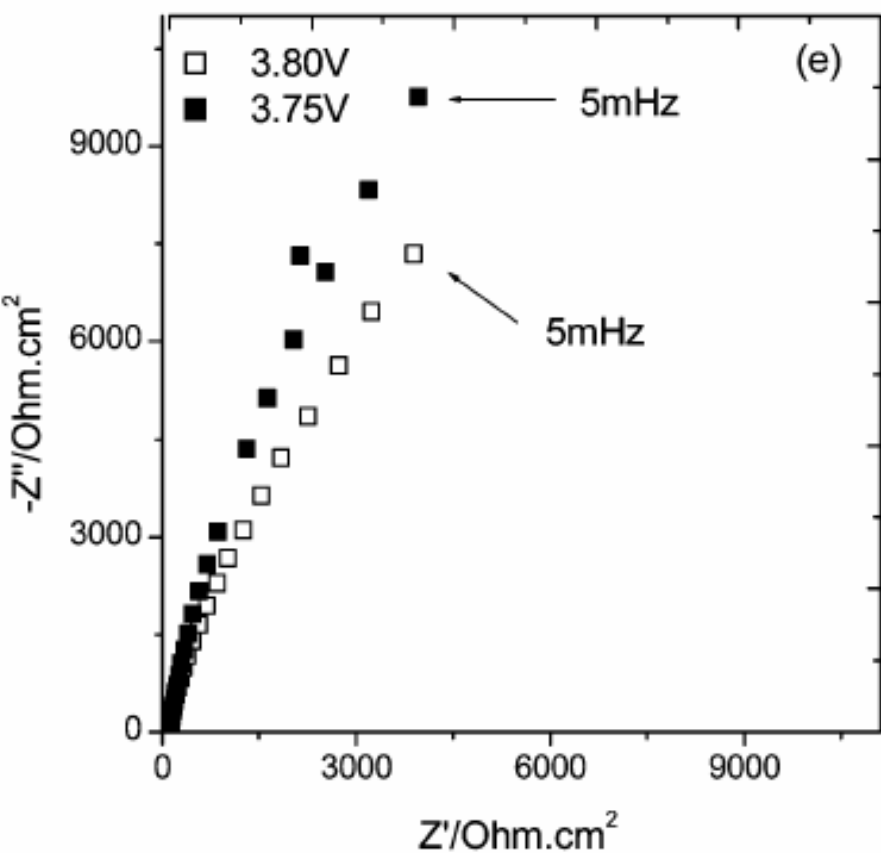
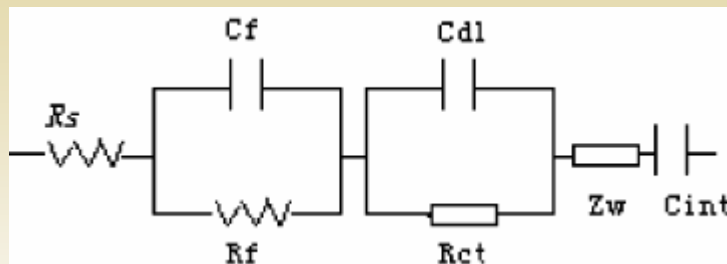


Покрытые углеродом кремниевые микрогранулы как анод для ЛИА.

Методы: циклирование; XRD; EIS. Аппарат ЭЭС не использовался, расчет D только для состояний 800 мАч/г и 1200 мАч/г.



Шпинельные катоды $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. Методы: циклирование; ЦВА; EIS.



Определение эффективного химического коэффициента диффузии

лития из полубесконечного импеданса Варбурга (постоянной W):

$$W = \frac{\left| \frac{dE}{dc} \right|}{nFS\sqrt{2D}} \quad \text{или} \quad D = \frac{1}{2} \left(\frac{\frac{dE}{dc}}{nFSW} \right)^2 \quad \text{или} \quad D = \frac{1}{2} \left(\frac{V_m \frac{dE}{dx}}{nFSW} \right)^2$$

S – общая площадь (поверхность), перпендикулярная диффузионному потоку. Кажется, что расчет D из finite-length diffusion element (FLW) не требует знания S :

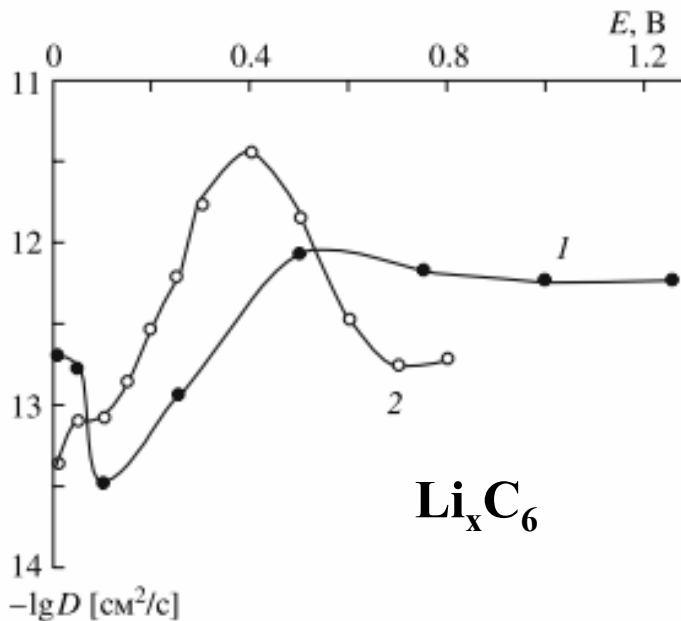
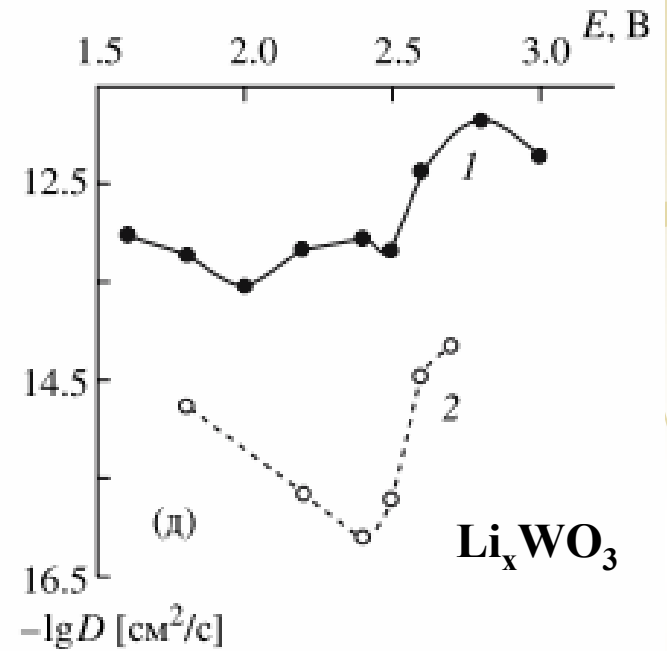
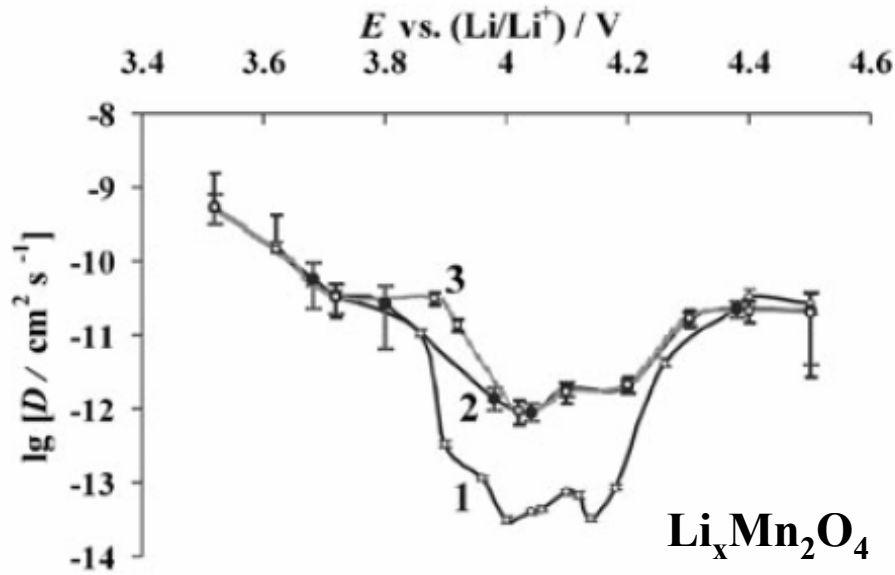
$$W = R \frac{\coth(\sqrt{j\omega T})}{\sqrt{j\omega T}}$$

$\omega = 2\pi f$ – круговая частота, j – мнимая единица, $T = L^2/D$.

Для изотермы Нернста $\left| \frac{dE}{dc} \right| = \frac{RT}{nFc_0}$, следовательно

$$W = \frac{RT}{(nF)^2 c_0 S \sqrt{2D}}$$

Сравнение метода EIS с PITT/GITT в литиевых системах



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

Обобщенный
диффузионный
импеданс

Благодарю за внимание!

