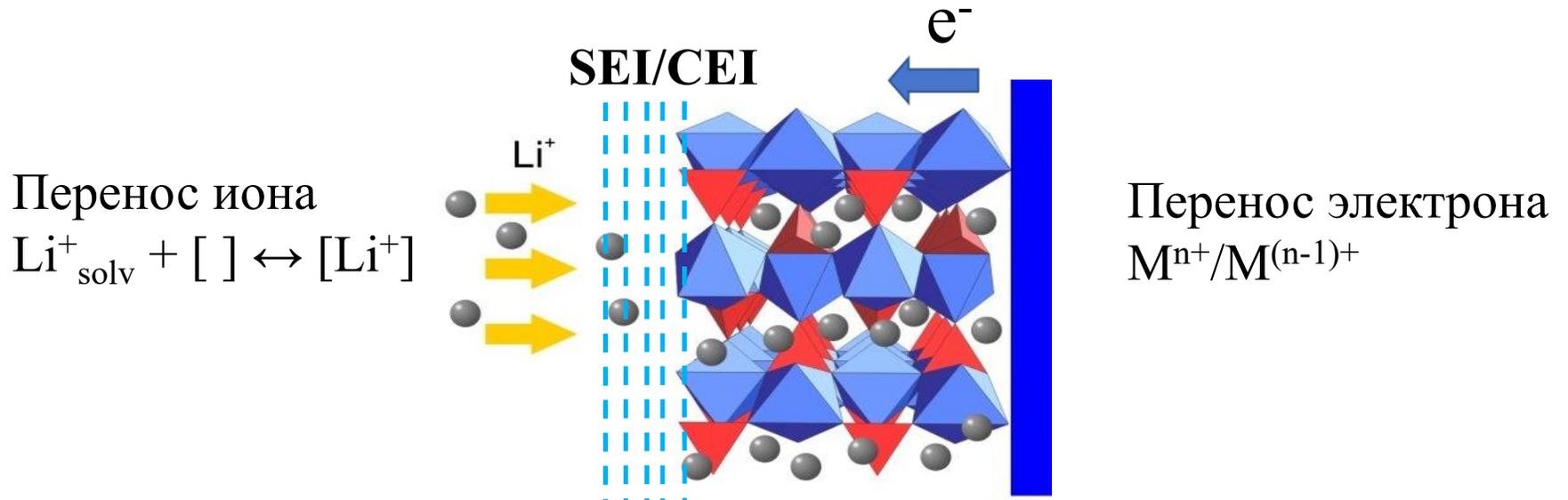


# Влияние растворителя на кинетику интеркаляционных процессов

В.А. Никитина

24.01.2017

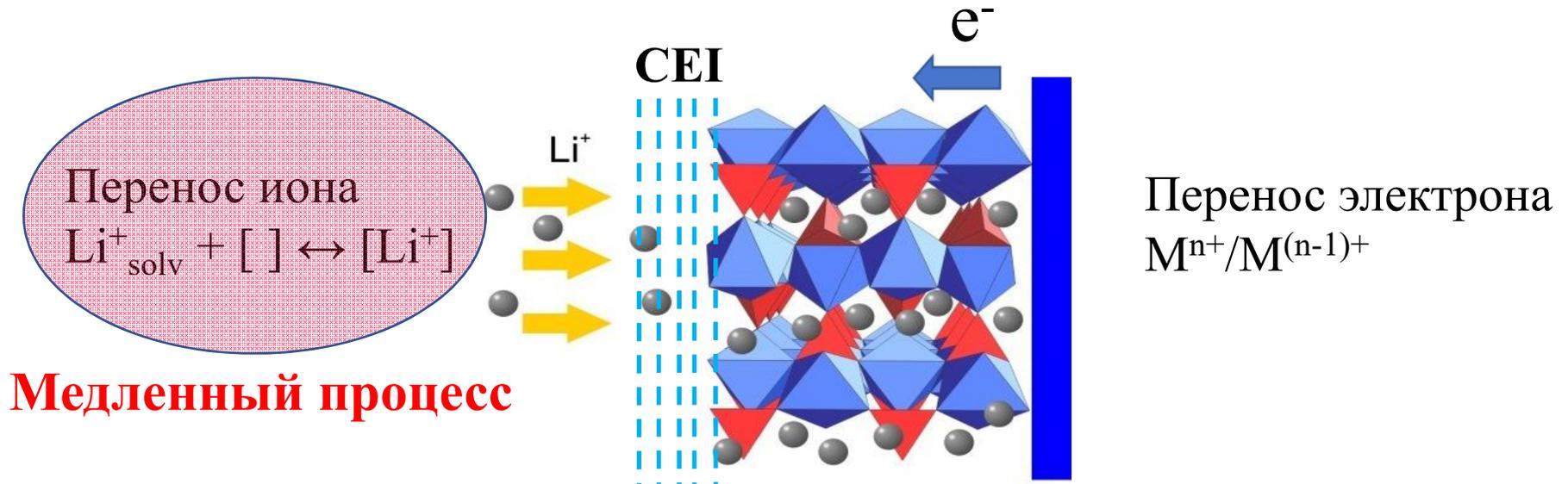
# Механизм реакции интеркаляции



## Стадии

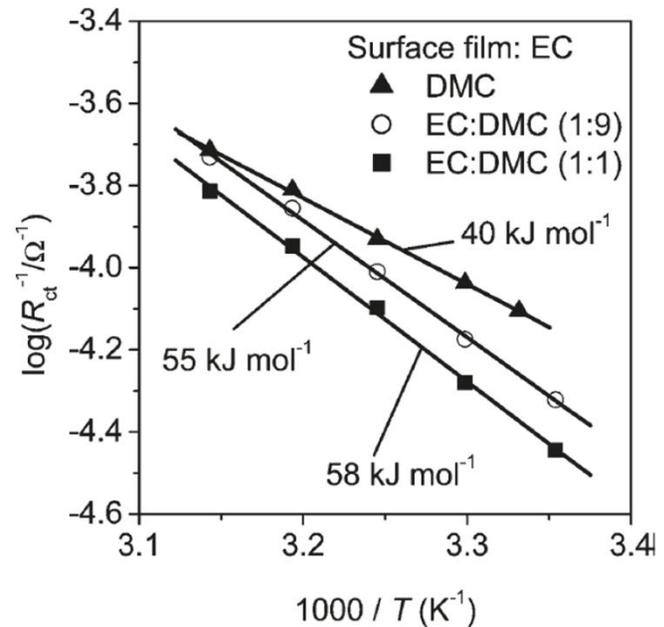
- I. Диффузия в растворе
- II. Десольватация
- III. Перенос через барьерные слои
- IV. Перенос через границу барьерный слой/материал электрода (интеркаляция)
- V. Диффузия в материале

# Механизм реакции интеркаляции



## Стадии

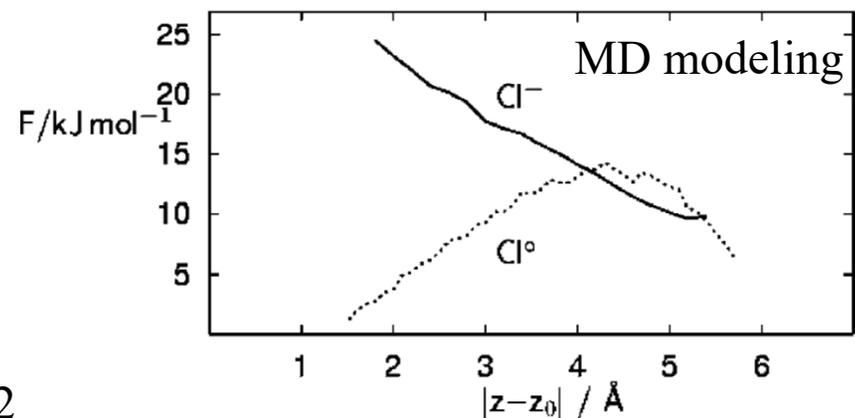
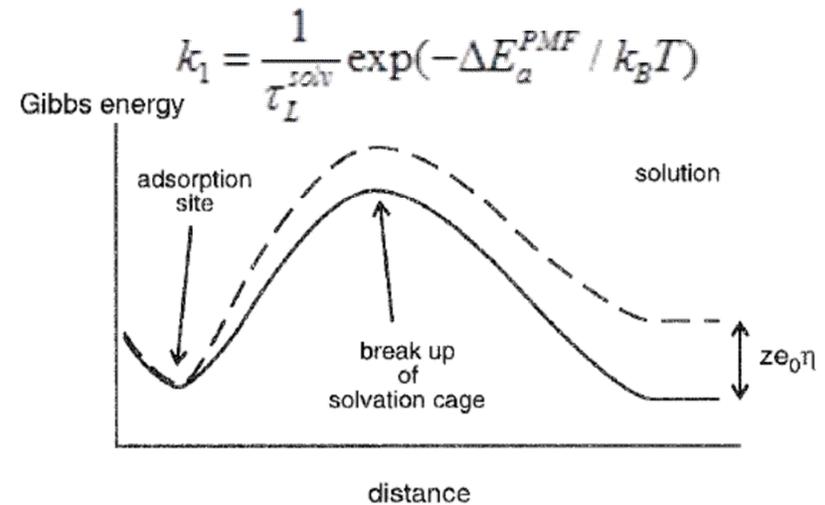
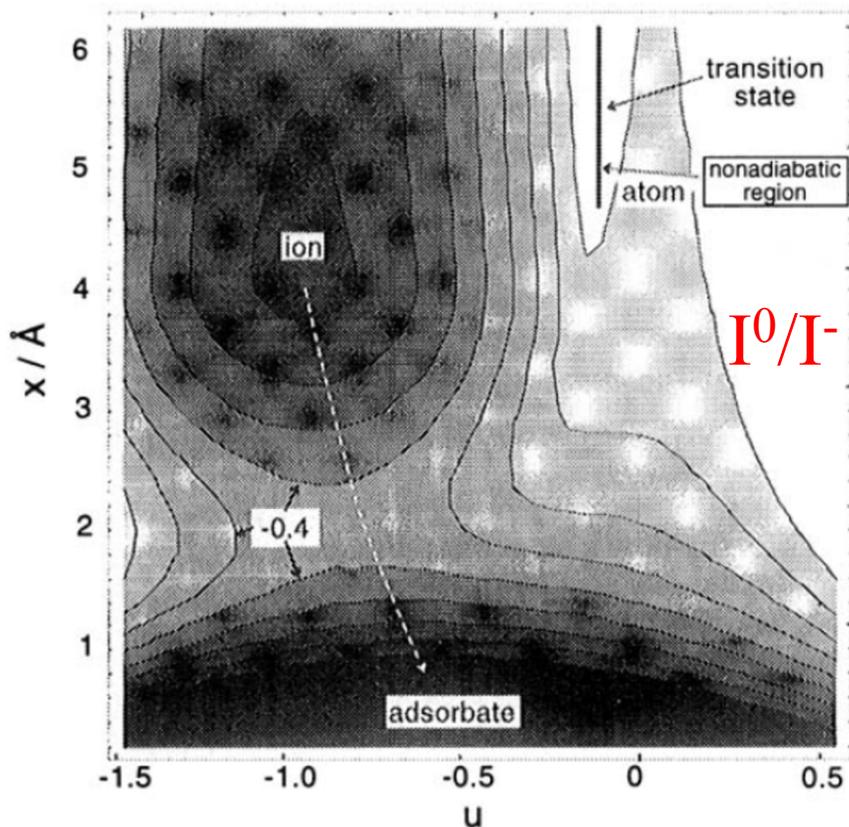
- I. Диффузия в растворе
- II. Десольватация
- III. Перенос через барьерные слои
- IV. Перенос через границу барьерный слой/материал электрода (интеркаляция)
- V. Диффузия в материале



# Реакция интеркаляции – реакция переноса иона

В простых случаях – кинетика Батлера-Фольмера

$$v = k_0 c_{\text{ion}}^s \exp \frac{\alpha z F (\phi - \phi_{00})}{RT} - k'_0 \theta \exp \left( - \frac{(1 - \alpha) z F (\phi - \phi_{00})}{RT} \right)$$



Shmickler, Chem. Phys. Lett. 237 (1995) 152

Koper et al, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 9840

## ET

- Внешнесферный ПЭ – реакция на расстоянии нескольких ангстрем от поверхности электрода
- Энергия активации определяется величиной энергии реорганизации реакции;  
координата реакции – эффективная координата растворителя
- Если частоты внутри- и внешнесферных мод не меняются,  $\alpha \sim 0.5$
- $\alpha$  слабо зависит от температуры

## IT

- Реакция протекает вблизи поверхности электрода
- Медленная стадия – стадия десольватации или переноса через барьерный слой;  
координата реакции – расстояние до поверхности электрода
- Нет физических оснований полагать, что  $\alpha \sim 0.5$
- $\alpha$  может зависеть от температуры (меняется структура двойного слоя, барьерных слоев, энергия сольватации)

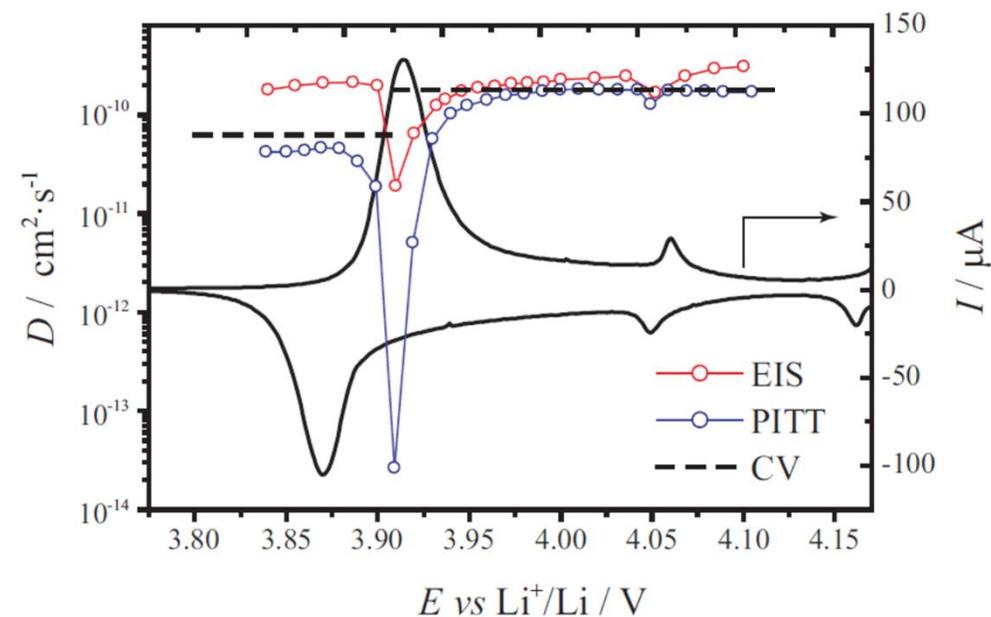
### **Экспериментальная проверка – влияние природы растворителя и температуры**

Реакции амальгамирования

**Реакции интеркаляции**

Реакции электроосаждения

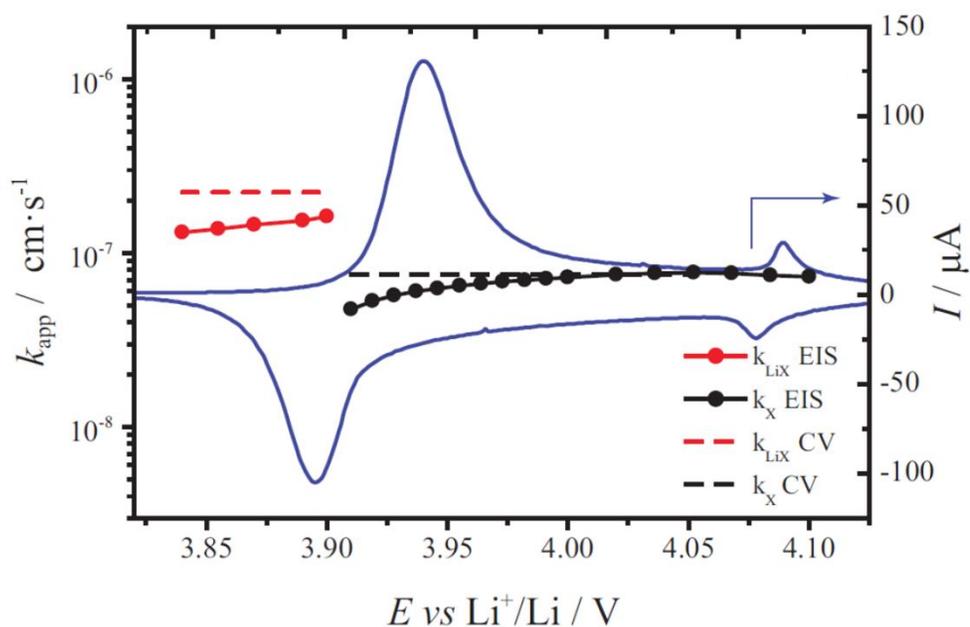
# Экспериментальное исследование



- Трехэлектродная конфигурация
- Electrodes:  
композитные электроды  
+ модельные электроды без проводящих добавок и связующего

**Методы определения параметров, которые никого не интересуют:**

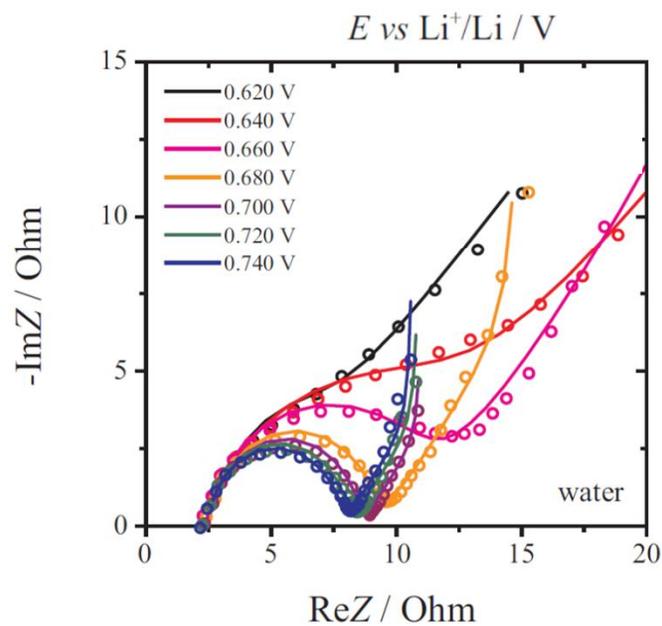
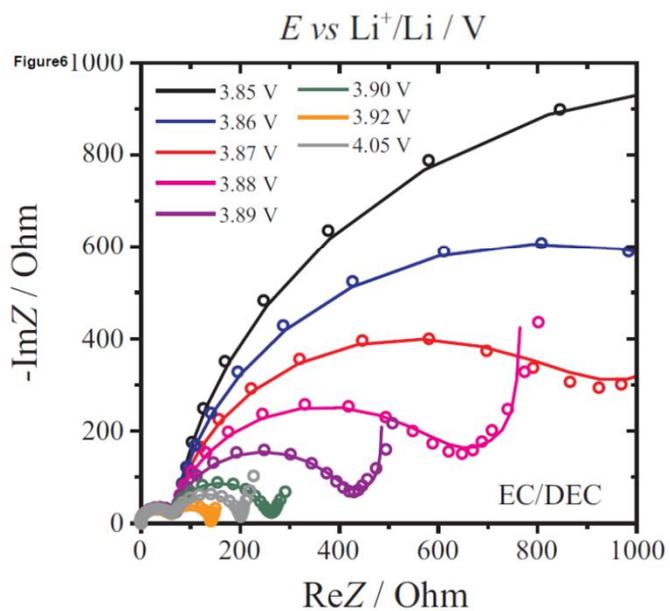
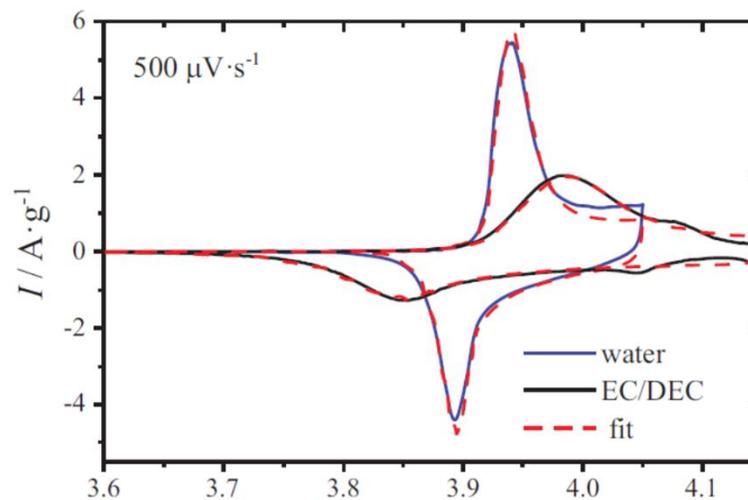
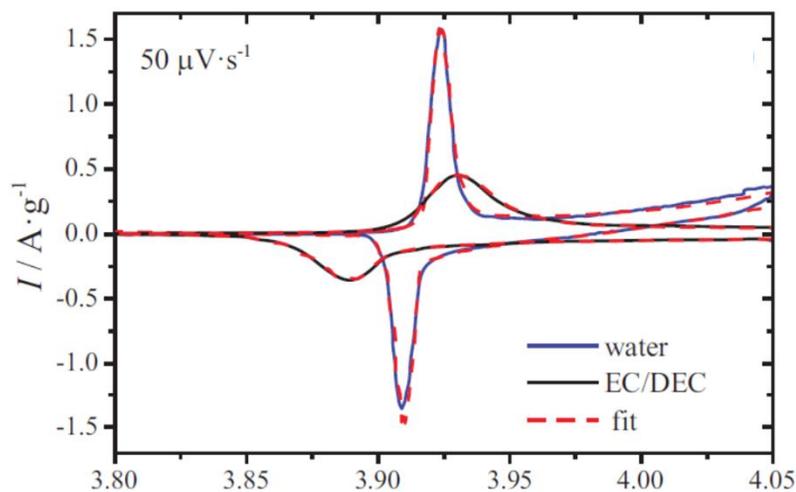
- 1) Моделирование циклических вольтамперограмм
- 2) Хроноамперометрия (PITT)
- 3) Спектроскопия импеданса

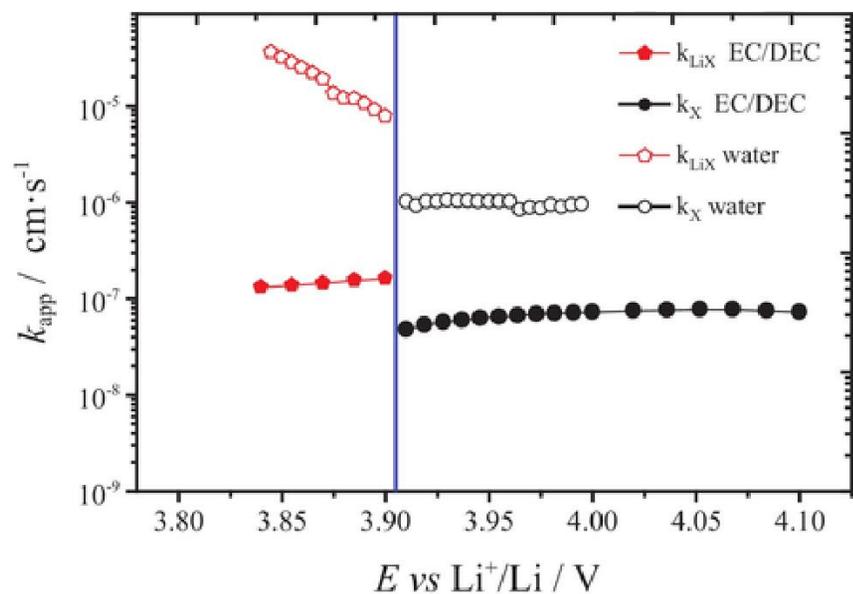
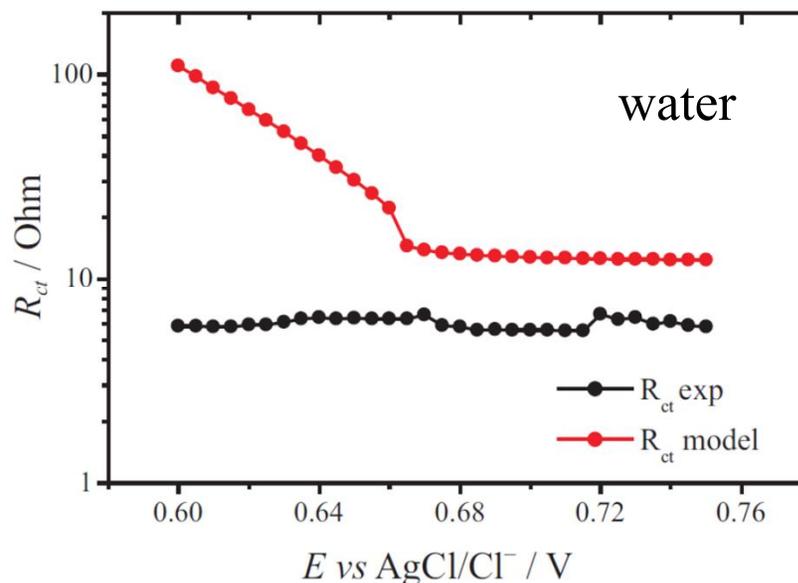
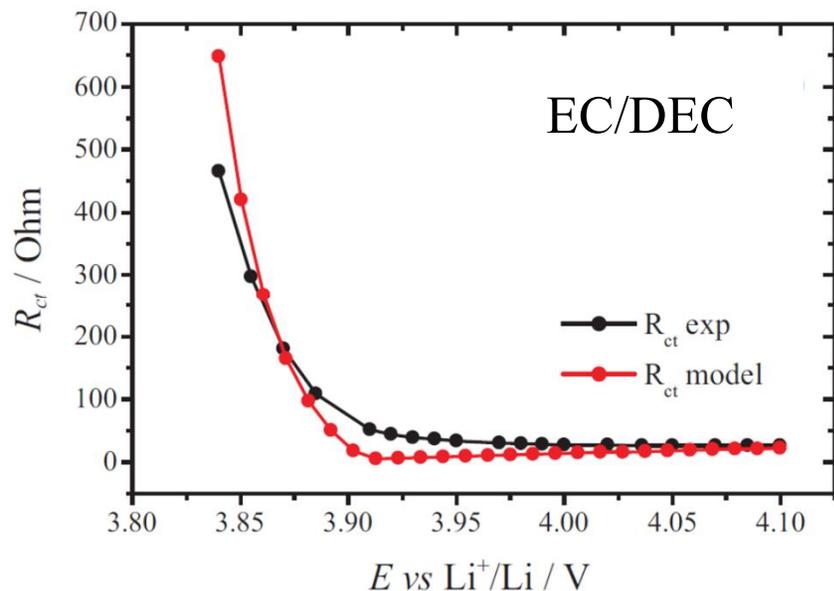


# Влияние природы растворителя на кинетику интеркаляции лития в $\text{LiCoO}_2$ : вода и EC/DEC

Вода: pH 11, 0.5 M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$

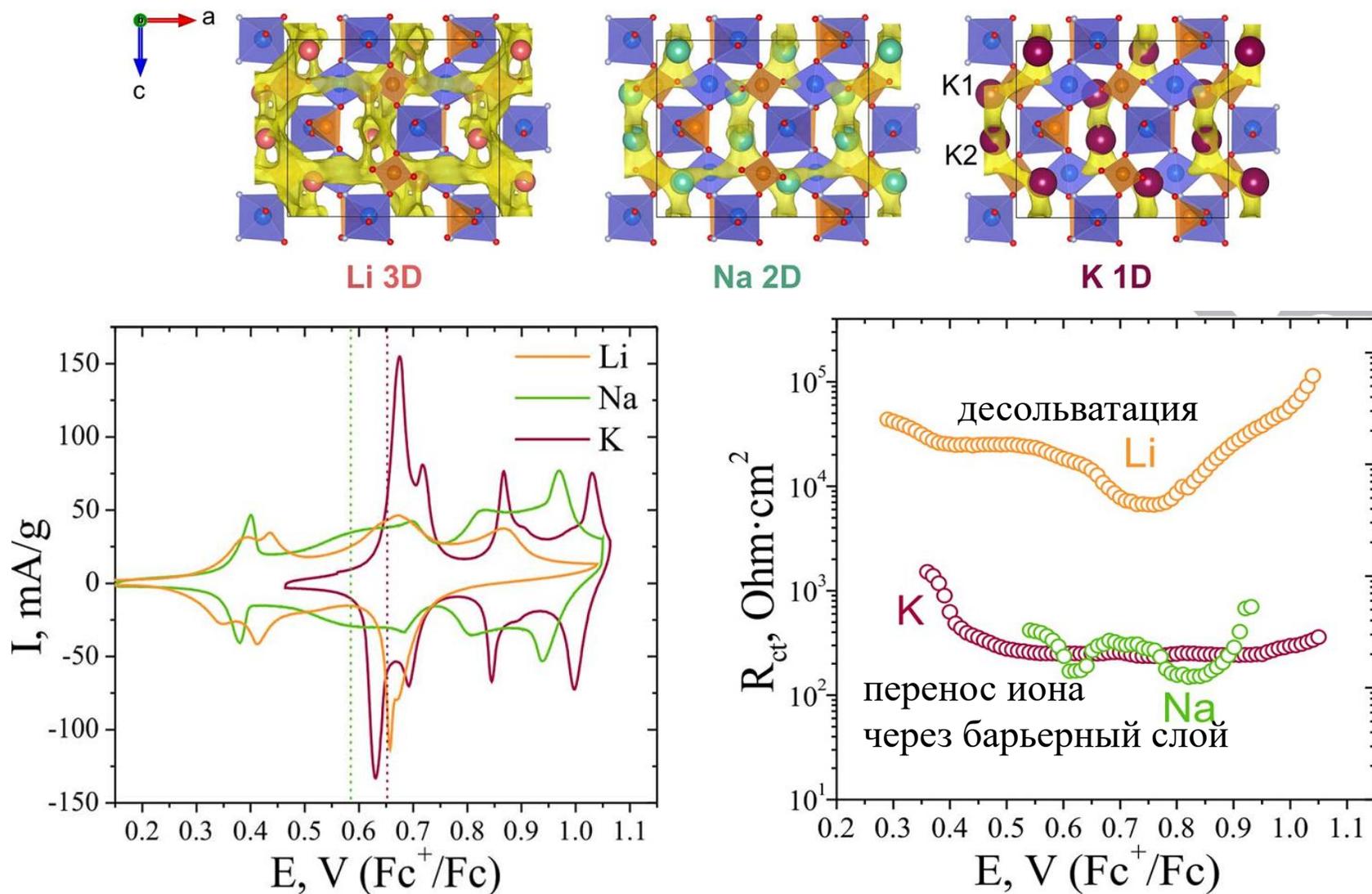
EC/DEC: 1 M  $\text{LiPF}_6$





- Природа растворителя: структура реакционного слоя + энергетика сольватации (**сложно разделить вклады**)
- Реакция в воде на 1-1.5 порядка быстрее реакции в карбонатном растворителе
- Рост константы скорости процесса, вероятно, связан с отсутствием барьерных слоев в воде

# Влияние природы катиона: интеркаляция в $KVPO_4F$



V.A. Nikitina, S.F. Fedotov, S.Yu. Vassiliev, A.Sh. Samarin, N.R. Khasanova, E.V. Antipov. *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A6373-A6380

**сложно разделить**

