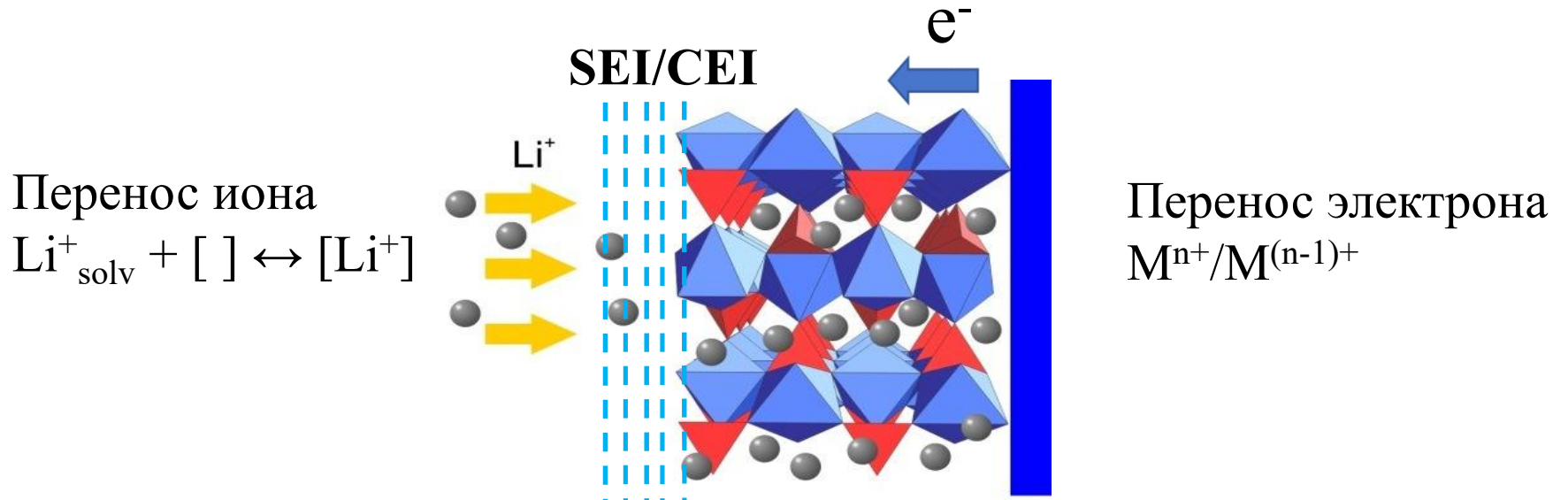


Влияние растворителя на кинетику интеркаляционных процессов

В.А. Никитина

24.01.2017

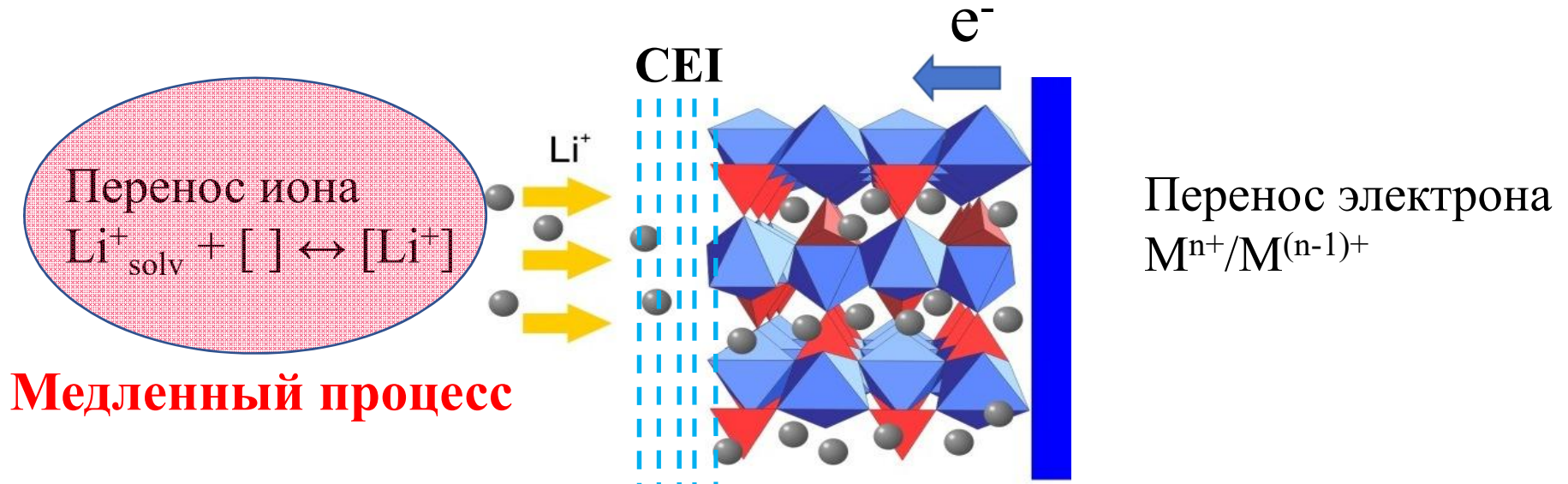
Механизм реакции интеркаляции



Стадии

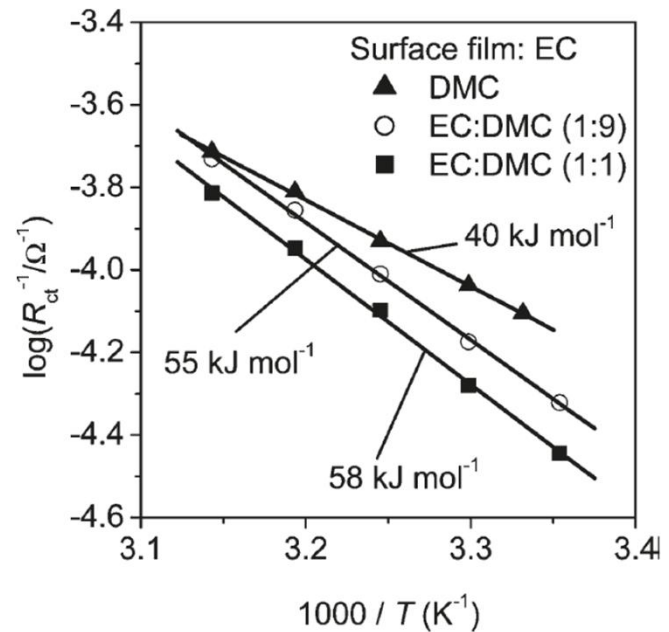
- I. Диффузия в растворе
- II. Десольватация
- III. Перенос через барьерные слои
- IV. Перенос через границу барьерный слой/материал электрода (интеркаляция)
- V. Диффузия в материале

Механизм реакции интеркаляции



Стадии

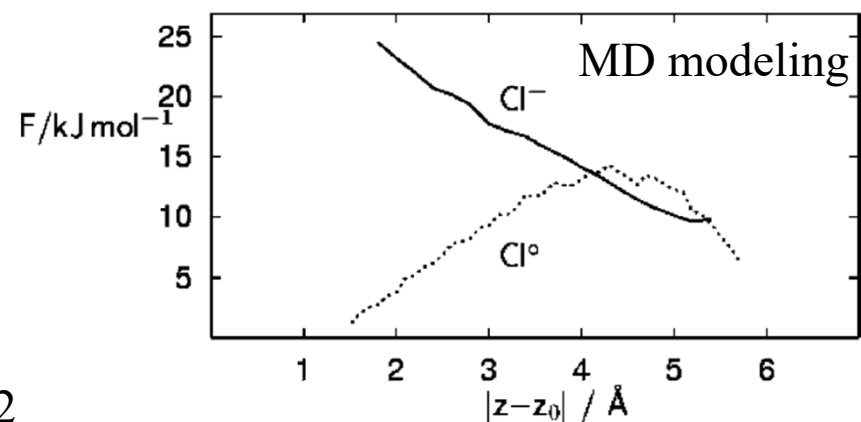
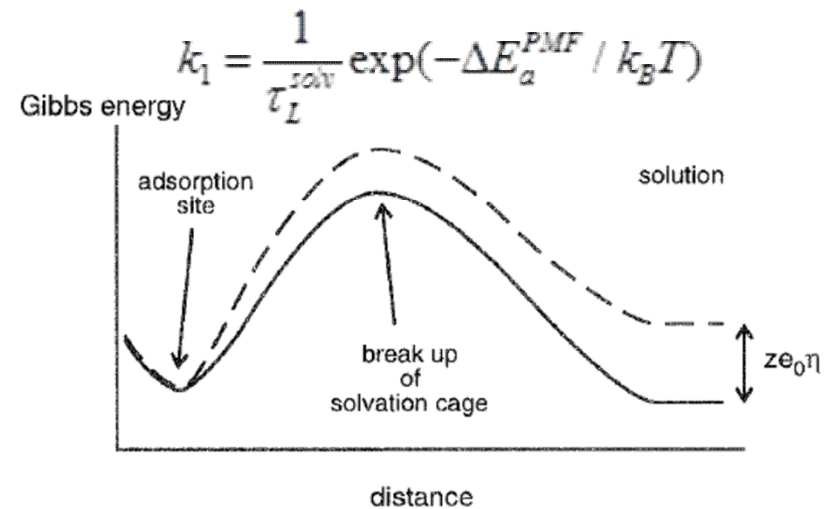
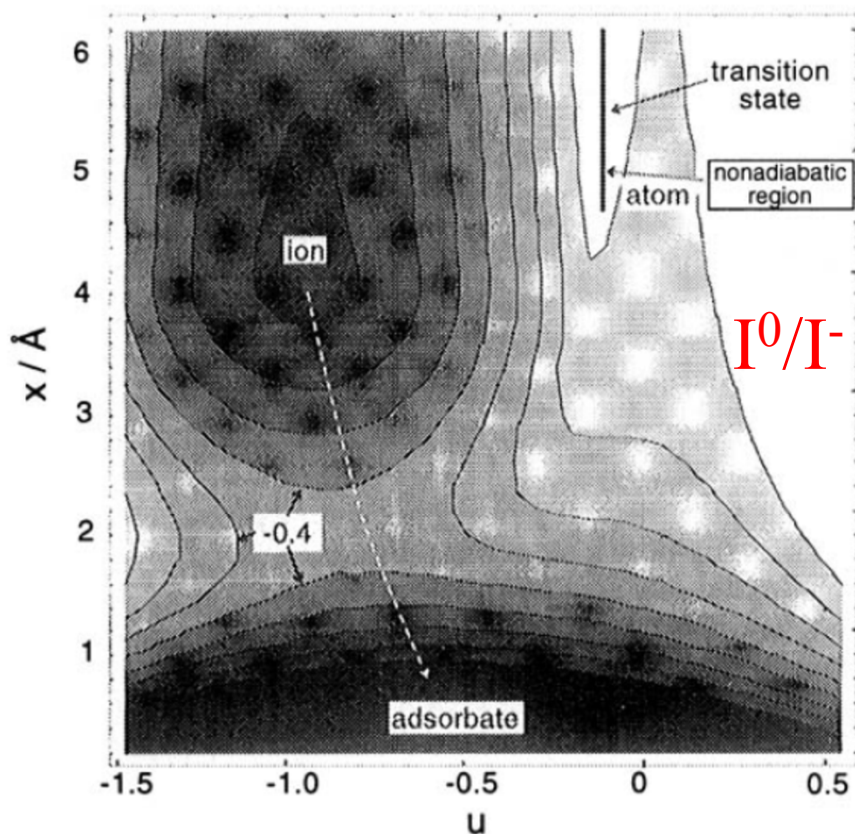
- I. Диффузия в растворе
- II. Десольватация
- III. Перенос через барьерные слои
- IV. Перенос через границу барьерный слой/материал электрода (интеркаляция)
- V. Диффузия в материале



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, $\alpha \sim 0.5$
- α 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 $\alpha \sim 0.5$
- α может зависеть от температуры (меняется структура двойного слоя, барьерных слоев, энергия сольватации)

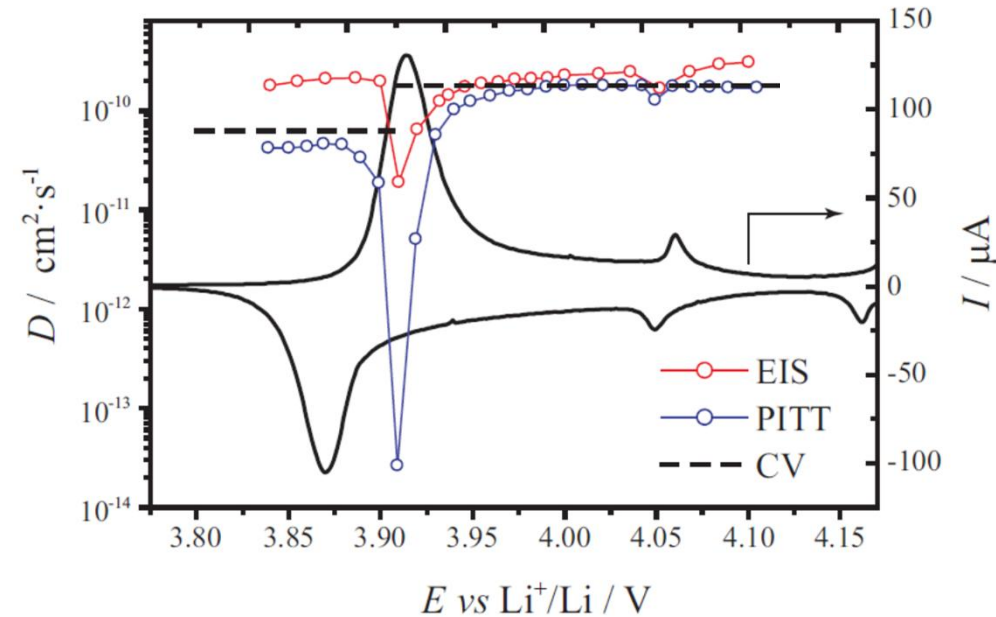
Экспериментальная проверка – влияние природы растворителя и температуры

Реакции амальгамирования

Реакции интеркаляции

Реакции электроосаждения

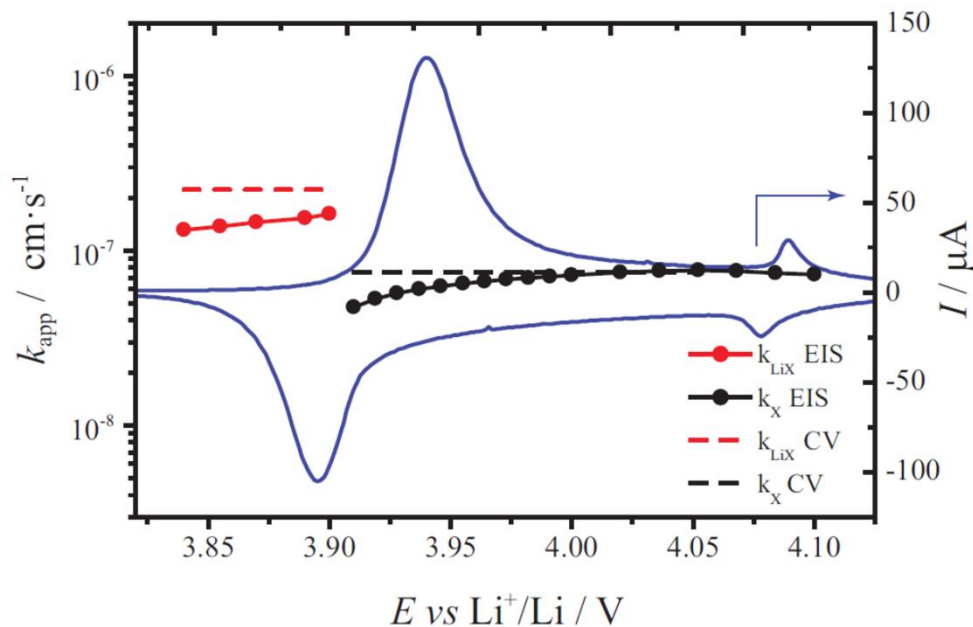
Экспериментальное исследование



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

Методы определения параметров, которые никого не интересуют:

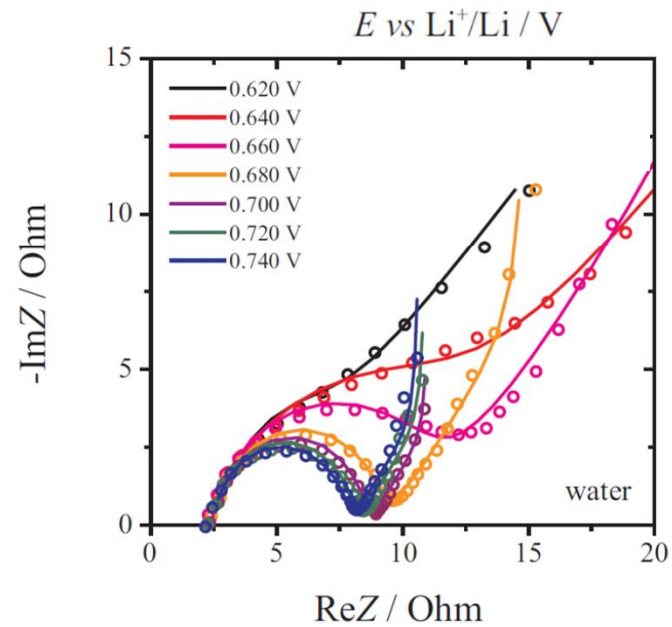
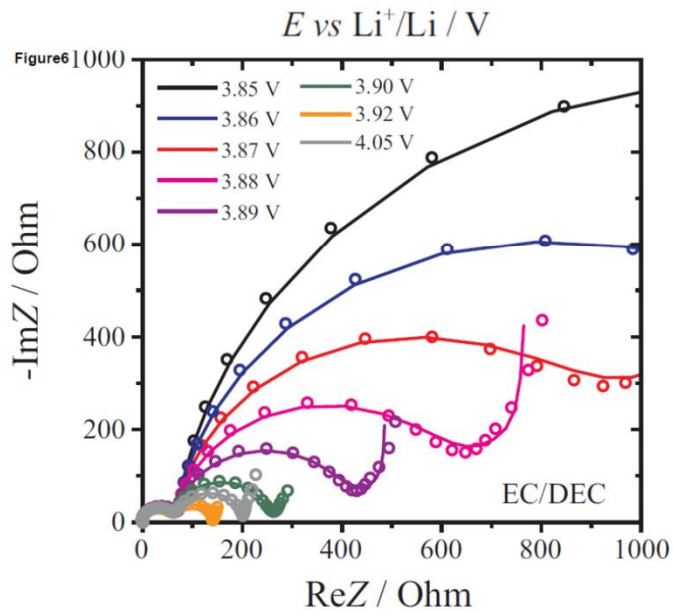
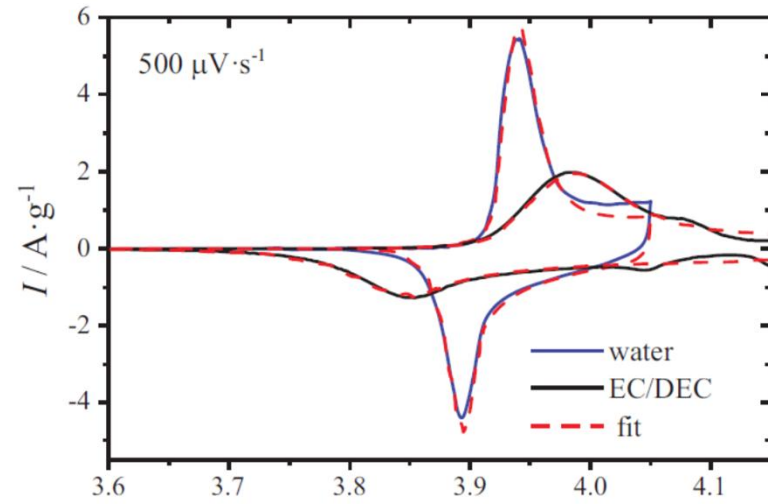
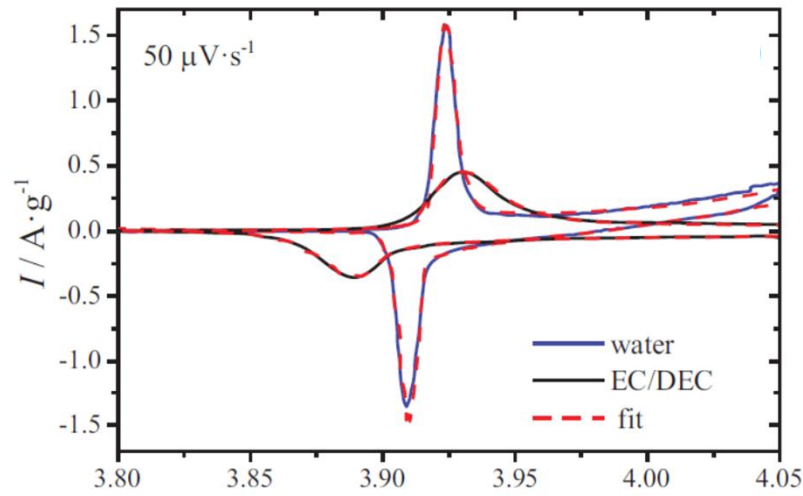
- 1) Моделирование циклических вольтамперограмм
- 2) Хроноамперометрия (PITT)
- 3) Спектроскопия импеданса

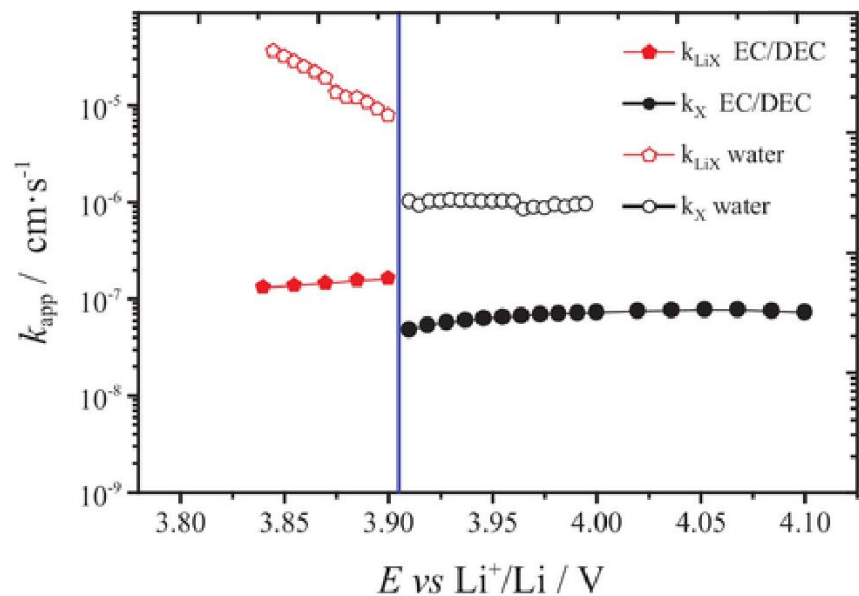
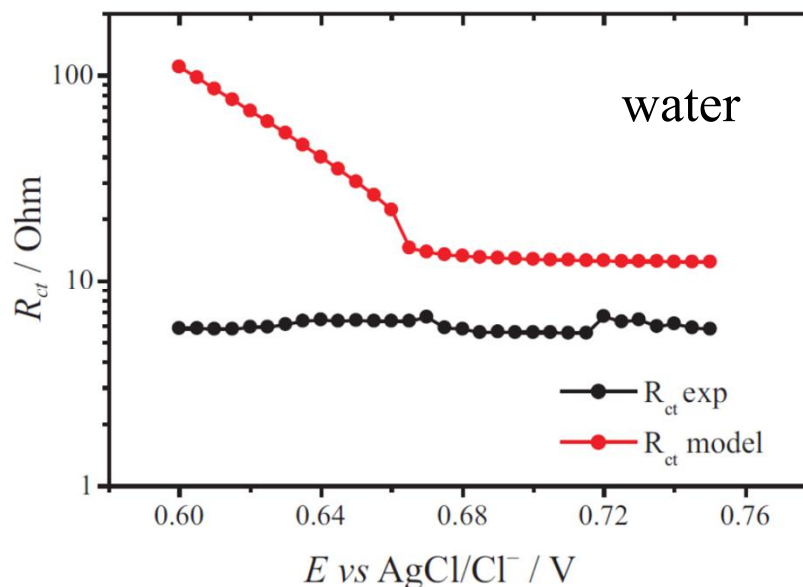
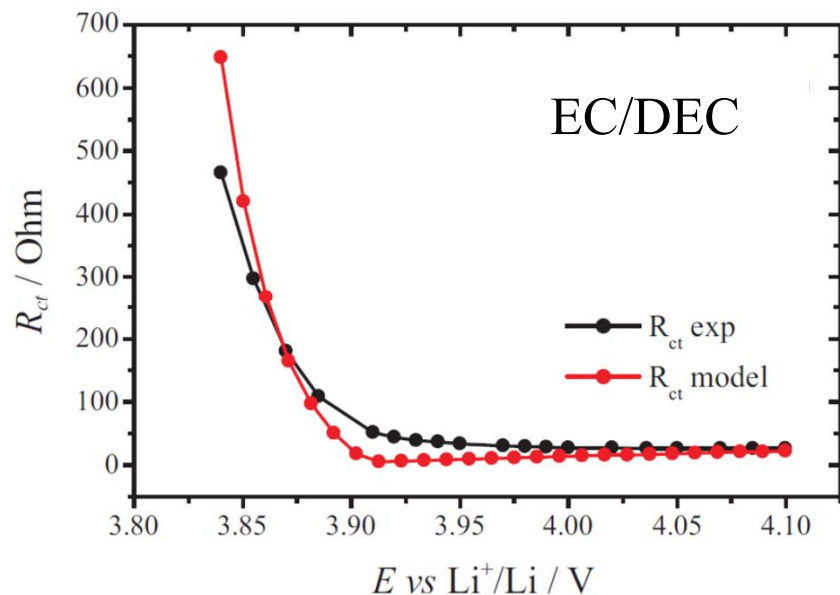


Влияние природы растворителя на кинетику интеркаляции лития в LiCoO_2 : вода и EC/DEC

Вода: pH 11, 0.5 M Li_2SO_4

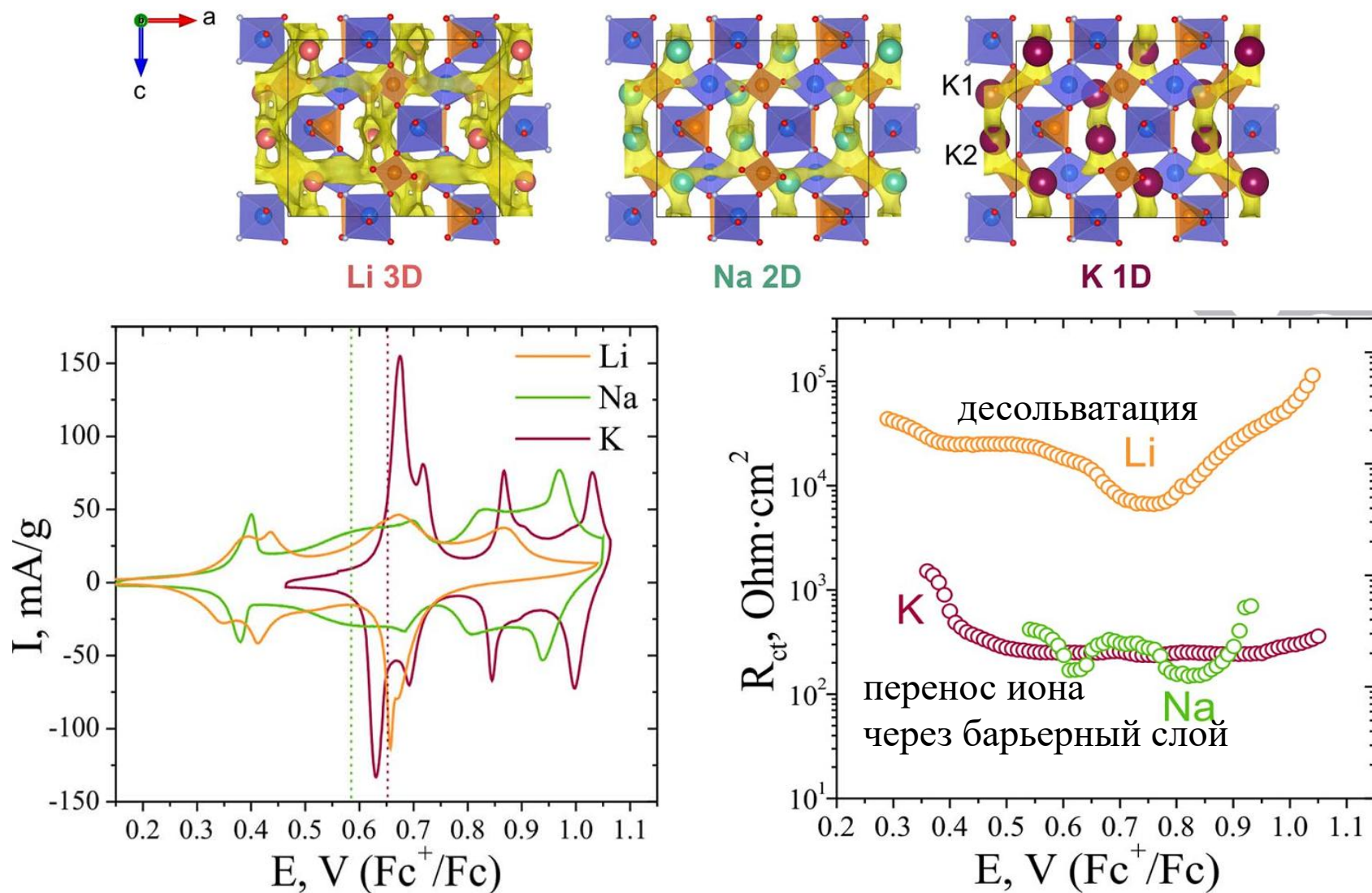
EC/DEC: 1 M LiPF_6





- 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

