

УДК 541.138

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ИНТЕРКАЛЯЦИИ Li^+ В АНАТАЗ, СИНТЕЗИРОВАННЫЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**В. О. Коцюбинский¹, В. Л. Челядын¹, Р. В. Ильницкий¹, И. Ф. Миронюк¹, В. В. Мокляк²,
П. И. Колковский¹**¹*Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаныка, Ивано-Франковск, Украина*²*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАНУ, Киев, Украина*

E-mail: uhorchur@rambler.ru

Поступила в редакцию 21.11.2011 г.

Изучалась возможность использования в качестве основы катодного материала литиевых источников тока ультрадисперсного TiO_2 (анатаз), полученного методом солянокислого гидролиза тетрахлорида титана. Проведён комплекс исследований кинетики электрохимической интеркаляции ионов Li^+ в синтезированный TiO_2 и предложена стадийная модель процесса. Зафиксированы изменения фазового состава катодного материала при разряде модельного источника тока.

Ключевые слова: литиевый источник тока, ультрадисперсный анатаз, диффузия ионов лития, деструкция электролита.

Possibility of ultradispersed TiO_2 (anatase modification) using as the base of the lithium power sources cathode material obtained by chloride-acid hydrolysis of titanium tetrachloride has been studied. The researches of Li^+ ions electrochemical intercalation kinetics and phasic model of the process was suggested. The cathode material phase composition changes during discharge were fixed and interpreted.

Key words: lithium power sources, ultradispersed TiO_2 (anatase modification), diffusion of lithium ions, destruction electrolyte.

ВВЕДЕНИЕ

Использование ультрадисперсных систем с частицами субмикронных и наноразмеров открыло новую страницу в развитии электродных материалов для литиевых источников тока (ЛИТ). Основной причиной роста энергоёмкости при использовании наноструктурированных электродов можно считать уменьшение длины ионного и электронного транспорта, что непосредственно связано с ростом величины удельной поверхности [1]. Накопление ионов Li^+ в дисперсном материале сопровождается формированием обогащённых литием областей и изменениями кристаллической структуры матрицы. Целью работы было исследование кинетики электрохимической интеркаляции ионов Li^+ в катодный материал на основе ультрадисперсного диоксида титана и его фазовых изменений в процессе разряда модельного ЛИТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве прекурсора для получения TiO_2 был использован тетрахлорид титана TiCl_4 (Merck, 99.9 мас. %). Гидролизующим агентом служила соляная кислота (36%-ный водный раствор HCl), которая по каплям на протяжении 3 ч добавлялась в TiCl_4 , охлаждённый до температуры 0°C . Конечное объёмное соотношение $\text{TiCl}_4 : \text{HCl}$ составило 2 : 1. В результате был получен раствор гидрооксихлорида титана $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ в соляной кислоте при

$\text{pH} = 4.0$. Конденсационный процесс стимулировался введением в реакционную среду 30%-ного раствора Na_2CO_3 до достижения значения $\text{pH} = 7.5$ с последующей выдержкой золя на протяжении 8 ч при температуре 25°C . После осаждения твёрдая фаза промывалась дистиллированной водой до отсутствия в ней ионов Na^+ и Cl^- , а затем просушивалась при 100°C . Для дегидратации синтезированный материал прокаливался при температуре 350°C на протяжении 2 ч. Согласно данным рентгеноструктурного анализа (дифрактометр ДРОН-3М, $\text{FeK}\alpha$ -излучение) получен монофазный диоксид титана, анатазная модификация. Усреднённый размер области когерентного рассеивания для синтезированных образцов составил 30–40 нм.

Значение удельной поверхности материала (метод низкотемпературной адсорбции азота, прибор ASAP 2405N) составило $10.3 \text{ м}^2/\text{г}$. Согласно электронно-микроскопическим исследованиям (микроскоп JEM-100 CXII) частицы материала характеризуются сферической морфологией и линейными размерами в диапазоне 40–300 нм с максимумом распределения для диаметра 130 нм при дисперсии 70 нм (рис. 1, а). Результаты прямых наблюдений согласуются с данными расчета размеров частиц на основе экспериментальных значений величины удельной поверхности.

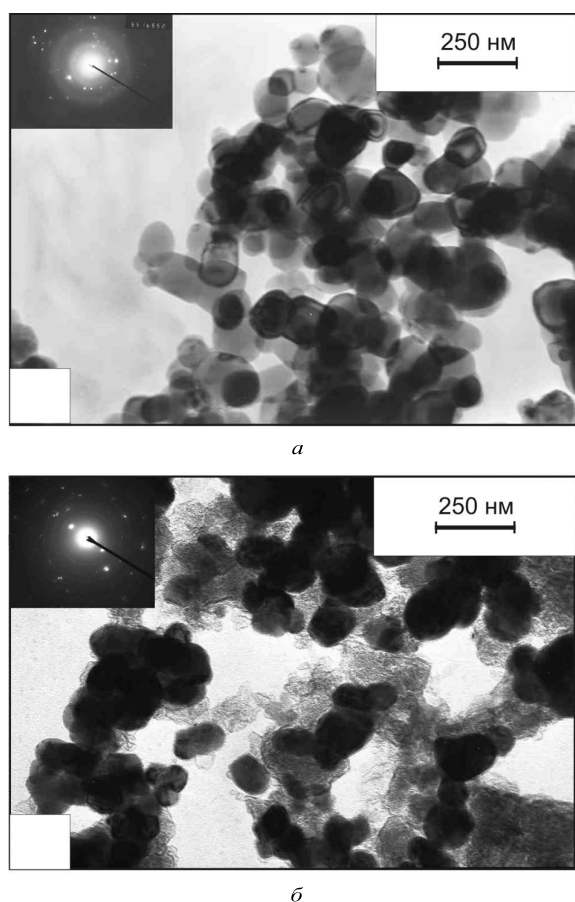


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения частиц синтезированного TiO_2 до (а) и после (б) интеркаляции ($x = 1.1$) ионами лития

На спектрах поглощения (рис.2), полученных для синтезированного TiO_2 в инфракрасном диапазоне (фурье-спектрометр Thermo Nicolet), не обнаружены характеристические полосы поглощения при 1620 и 3400 см^{-1} , что говорит об отсутствии в материале как связанных молекул H_2O , так и хемосорбированных гидроксильных групп [4].

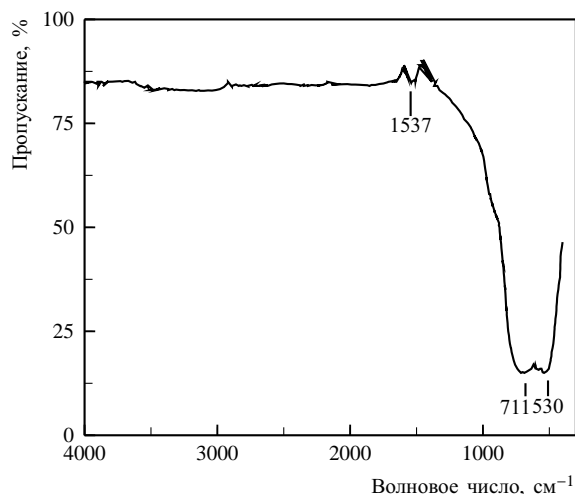


Рис. 2. ИК спектр синтезированного TiO_2 после дегидратации

Асимметрические колебательные моды адсорбированных групп COO^- отображаются на ИК спектре в виде полосы поглощения с максимумом при 1537 см^{-1} [5]. Уширение характеристических для анатаза полос в области $500\text{--}800 \text{ см}^{-1}$ является типичным для образцов, линейные размеры частиц которых меньше 100 нм .

Формирование катода осуществлялось нанесением смеси синтезированного анатаза (88 мас.%), ацетиленовой сажи (10 мас.%) и раствора тефлона в ацетоне (2 мас.%) на никелевую сетку. В роли анода был использован металлический литий, впрессованный в никелевую сетку. Электролитом служил 1М раствор LiBF_4 в γ -бутиролактоне. Конструкция модельного ЛИТ предусматривала возможность рентгенодифрактометрического исследования фазового состава катодного материала непосредственно в процессе интеркаляции. Разряд проводился в гальваностатических условиях при температуре 20°C ; ток разряда — 20 мкА/см^2 . Типичная разрядная кривая модельного ЛИТ с катодом на основе синтезированного TiO_2 , принадлежит к типу «rocking chair» [2] (рис. 3).

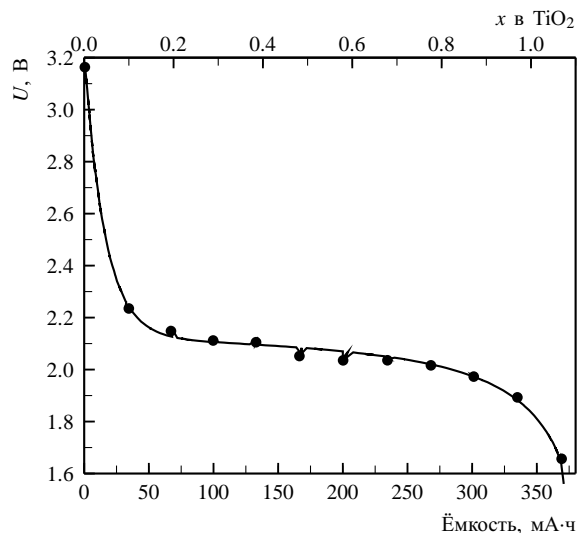


Рис. 3. Разрядная кривая (точки) модельного ЛИТ с катодом на основе синтезированного TiO_2 и аппроксимирующая их кривая (линия)

Степень внедрения x рассчитывалась как число перенесённых через электролит ионов лития в пересчёте на формульную единицу TiO_2 . При анализе экспериментальной разрядной кривой была использована методика [3].

Внедрение ионов лития приводит к нарушению исходного фазового состояния катодного материала уже на начальном этапе процесса интеркаляции (рис. 4).

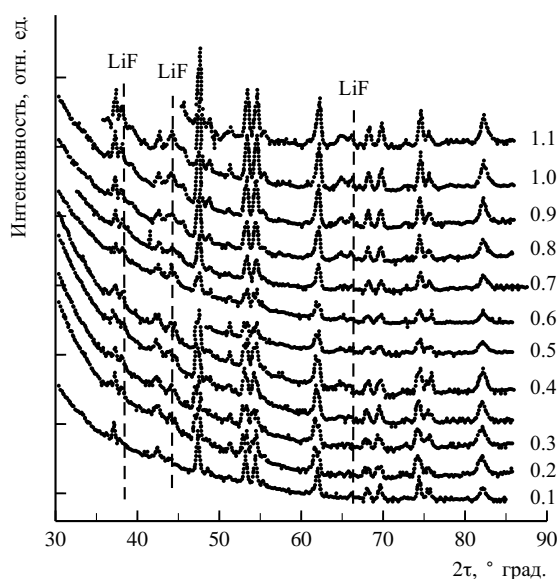


Рис. 4 Рентгенодифрактограммы катода на основе синтезированного TiO_2 , полученные в процессе разряда макета при различных значениях степени внедрения x

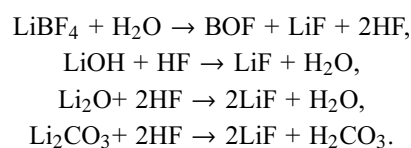
Структурные трансформации катодного материала отражаются на дифрактограммах раздвоением пиков, которые соответствуют всем рефлексам структуры анатаза. При этом ширина отдельных компонент рефлексов для интеркалированных образцов уменьшается в сравнении с шириной пиков на дифрактограмме исходного материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наблюдаемые экспериментальные факты можно объяснить в рамках следующей модели. Электродный материал состоит из слабо агрегированных частиц, объём приповерхностного дефектного слоя которых соизмерим с объёмом внутренних областей стехиометрического состава. Известно, что анионные вакансии могут инициировать фазовую неустойчивость диоксида титана [6]. При интеркаляции ионы Li^+ , локализованные в междоузлиях кристаллической структуры приповерхностной зоны частицы TiO_2 , станут координирующими центрами для ионов кислорода, которые будут заполнять анионные вакансии. Этот процесс обуславливает рост степени структурной упорядоченности катодного материала на начальном этапе электрохимического внедрения. Таким образом, в частице TiO_2 формируются две зоны приблизительно равных объёмов с разными постоянными решётки: обогащённая литием приповерхностная и внутренняя.

После компоновки ЛИТ адсорбированные в порах и каналах структуры катодного материала молекулы H_2O попадают в электролит и диссоциируют.

Вблизи поверхности катода комплексы $[\text{Li}^+ - \gamma\text{-бутиролактон}]$ взаимодействуют с протонами, в результате чего становится возможным разрушение молекул растворителя [7]. Одновременно осуществляется как разрушение комплексов BF_4^- и формирование молекул HF , так и взаимодействие BF_4^- с ионами лития. На поверхности катода кристаллизируются фазы LiOH , Li_2O и Li_2CO_3 , при взаимодействии которых с HF формируются зародыши фазы LiF . Таким образом, на катоде протекает ряд реакций, конечным продуктом которых является LiF :



Наличие фазы LiF фиксируется экспериментально рентгеноструктурным методом (см. рис. 4). Неравновесность процесса формирования этой фазы обуславливает разброс значений постоянных её решётки (0.401–0.403 нм), на что указывает уширение дифракционных линий. При $x > 0.7$ раздвоение рефлексов анатаза исчезает, они также уширяются. На электронно-микроскопическом изображении катодного материала после завершения процесса разряда (см. рис. 1, б) частицы фазы LiF идентифицируются как размытые пластинчатые формирования, окружающие сферические частицы TiO_2 .

Значение удельной ёмкости катодного материала, зафиксированное после разряда макета ЛИТ до напряжения 1.5 В в несколько раз превышает теоретически рассчитанную величину $335 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, которая отвечает формированию фазы внедрения LiTiO_2 [8]. Этот экспериментальный факт объясняется участием части ионов лития, которые переносятся через электролит, в формировании фазы LiF . Относительное содержание фазы LiF в катодном материале линейно возрастает на протяжении всего процесса, не превышая, однако, 5 об.% при максимальном значении степени внедрения ($x = 1.1$). Фазового перехода с изменением группы симметрии TiO_2 ($I4_1/amd$) \rightarrow $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ ($Imma$), который наблюдался экспериментально авторами [9] и предусмотрен теоретически в работе [10], в нашем случае не зафиксировано. Примечательно, что именно в диапазоне (0.5–0.6) x прекращается наблюдаемое раздвоение пиков.

Кинетика электрохимического внедрения ионов Li^+ в катодный материал изучалась методом импедансной спектроскопии (частотный диапазон 10^{-2} – 10^5 Гц, прибор Autolab/FRA-2). Стадийность процесса проявлялась в изменении хода годографов импеданса при увеличении степени внедрения x (рис. 5).

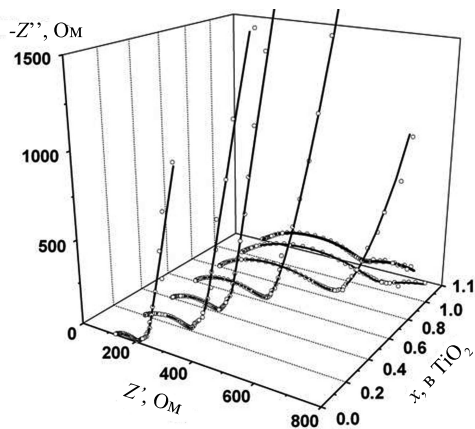


Рис. 5. Диаграммы Найквиста модельных ЛИТ для различных значений степени внедрения x : точки — эксперимент, линия — результат моделирования

Для степеней внедрения $x \leq 0.8$ годографы имеют вид, характерный для макетов ЛИТ [11]. Диаграммы Найквиста состоят из высокочастотной деформированной полуокружности, что предусматривает ход фарадеевских процессов в системе и низкочастотной, близкой к линейной части, с угловым коэффициентом наклона большим 1, которая описывает процессы диффузионного переноса заряда в катодном материале. Для степеней внедрения $x \geq 1.0$ линейная низкочастотная область исчезает, и годографы представляют собой суперпозицию двух полуокружностей, что соответствует протеканию в системе на этой стадии двух независимых кинетических процессов с различными временными константами.

Данные феноменологического анализа были использованы при постройке электрических эквивалентных схем (ЭЭС) системы для различных диапазонов значений x . Установлено, что оптимальное согласие между экспериментальными данными и результатами моделирования для диапазона $x \leq 0.4$ наблюдается при использовании схемы, близкой по структуре к предложенной авторами [12] (рис. 6, а).

Характеристические параметры компонент данной схемы имеет следующий физический смысл: R_0 — сопротивление электролита, R_1 — сопротивление стадии переноса заряда через границу раздела TiO_2 / электролит (с учётом сопротивления катодного материала), CPE_1 моделирует электрический отклик побочных реакций на поверхности катодного материала (формирование зародышей фазы LiF), параллельно соединённые CPE_2 и W_1 описывают процесс интеркаляции ионов лития. В частности, элемент Варбурга характеризует диффузионное проникновение Li^+ в частицы TiO_2 , а элемент CPE_2 является ёмкостью двойного электрического слоя на границе пористый электрод — электролит. При

$x \approx 0.6$ электрод покрывается островками LiF с ионной проводимостью, что отображается на ЭЭС исчезновением элемента CPE_2 и вхождением в схему последовательно подключённой ёмкости C_1 , которая характеризует процесс адсорбции ионов лития на поверхности электрода с последующим связыванием с продуктами деструкции электролита (рис. 6, б). Полное блокирование поверхности происходит при $x \geq 1.0$. При этом в системе наблюдается перенос заряда через две границы раздела, а ЭЭС включает композицию двух звеньев $CPE-R$ (рис. 6, в).

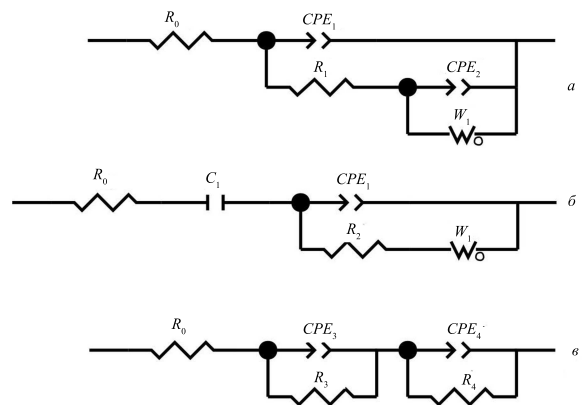


Рис. 6. Эквивалентные схемы, описывающие электрохимические процессы в модельном ЛИТ с катодом на основе синтезированного TiO_2 для диапазона степеней внедрения: а — $0 \leq x \leq 0.4$, б — $0.6 \leq x \leq 0.8$, в — $1.0 \leq x \leq 1.1$

Для установления кинетических характеристик процесса интеркаляции использовалась методика [13] определения коэффициента диффузии. Величина коэффициента Варбурга σ рассчитывалась из наклона линейной части зависимостей действительной составляющей импеданса $ReZ(\omega^{-1/2})$. В области низких частот процесс интеркаляции описывается в терминах полубесконечной диффузии, при этом коэффициент диффузии ионов Li^+ определялся из уравнения

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_{\text{Li}} D_{\text{Li}}^{0.5}} \right),$$

где T — абсолютная температура, n — число перенесённых электронов, F — число Фарадея; A — геометрическая площадь электрода (cm^2), C_{Li} — концентрация ионов лития, которые были перенесены через электролит ($\text{моль}/\text{cm}^3$).

С использованием полученных значений коэффициента Варбурга рассчитывался коэффициент диффузии D_{Li} ионов Li^+ в системе на разных этапах процесса (рис. 7). Зафиксировано, что для значений степеней внедрения $x \leq 0.8$ наблюдается экспоненциальный спад значений D_{Li} с изменением значений в диапазоне 10^{-9} – 10^{-11} $\text{cm}^2/\text{с}$. При $x \geq 1.0$

выделялось два различных значения D_{Li} для каждого значения степени внедрения x .

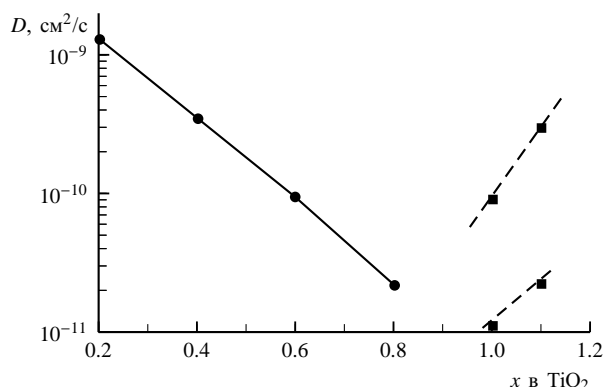


Рис. 7. Изменение значений коэффициента диффузии ионов Li^+ в катодном материале на основе TiO_2 как функции степени внедрения x

Наиболее вероятно, что на финальной стадии движение ионов лития в частицах TiO_2 прекращается, а зафиксированные кинетические процессы соответствуют диффузионному переносу Li^+ в объеме и по границам зёрен плёнки LiF .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При использовании ультрадисперсного анатаза, синтезированного методом солянокислотного гидролиза, в качестве основы катодной композиции для модельных литиевых источников тока достигнуто значение удельной ёмкости $372 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$. Внедрение ионов лития сопровождается формированием в отдельных частицах TiO_2 двух зон — литийобогатённой приповерхностной и внутренней, с различными постоянными решётки при сохранении пространственной группы симметрии анатаза. Уже для начальной стадии процесса на поверхности катодного

материала наблюдается формирование зародышей фазы LiF . При значении степени внедрения $x = 0.6$ электрод покрывается плёнкой LiF , которая обладает ионной проводимостью. Интеркаляция Li^+ в катодный материал продолжается до $x = 0.8$. При этом коэффициент диффузии ионов лития в структуре анатаза уменьшается с ростом степени внедрения в диапазоне 10^{-9} – $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$. Для значений $x \geq 1.0$ наблюдается перенос заряда через две границы раздела.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины в рамках проекта UKX 2-9200-IF-08 (CRDF/USAID).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bueno P. R., Leite E. R. // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107(34). P. 8868.
2. Schalkwijk W. A., Scrosati B. Advances in Lithium-Ion Batteries. New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 2002. 514 p.
3. Tremblay O., Dessaint L. A. // World Electric Vehicle J. 2009. Vol. 3. P. 1.
4. Sayilkan F., Asilturk M., Sener S. // Turk J. Chem. 2007. № 31. P. 211.
5. Yongai Zhaia, Qing Zhanga, Fengqi Liua, Ge Gao // Materials Lett. 2008. Vol. 62(30). P. 4563.
6. Rath C., Mohanty P., Pandey A. C., Mishra N. C. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. Vol. 42(20). P. 205101.
7. Фатеев С. А., Рудаков В. М. // Электрохим. энергетика. 2005. Т. 5, № 4. С.256.
8. Зобенкова В. А., Чуриков А. В. // Электрохим. энергетика. 2004. Т. 4, № 1. С. 29.
9. Wagemaker M., van de Krol R., Kentgens A., van Well A., Mulder F. // J. Amer. Chem. Soc. 2001. Vol. 123(46). P.11454.
10. Koudriachova M. V., de Leeuw S. W., Harrison N. M. // Physical Review B. 2004. Vol. 69(5). P. 054106.
11. Кулова Т. Л., Тарнопольский В. А., Скундин А. М. // Электрохимия. 2009. Т. 45, № 1. С. 42.
12. Dziejowski P., Grzeszczuk M. // J. Power Sources. 2009. Vol. 190. P. 545.
13. Liu S.-Q., Zhang J.-F., Huang K.-L., Yu J.-G. // J. Braz. Chem. Soc. 2008. Vol. 19(6). P. 1078.