

УДК 544.643

**ЛИТИЕВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА
НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА****С. В. Гнеденков, Д. П. Опра, С. Л. Синебрюхов, А. К. Цветников,
А. Ю. Устинов, В. И. Сергиенко***Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия*

E-mail: ayacks@mail.ru.

Поступила в редакцию 20.02.13 г.

В работе впервые показана возможность использования гидролизного лигнина в качестве активного компонента катодного материала первичного литиевого источника электрической энергии. Методами импедансной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской флуоресцентной спектроскопии исследованы электропроводность, морфология и элементный состав гидролизного лигнина. Изучены основные параметры и поведение литиевого химического источника тока на основе лигнина с использованием 1М раствора LiBF_4 в γ -бутиролактоне. Химический состав катодного материала после разряда источника тока до 0.9 В изучен с помощью методов рентгеновской фотоэлектронной и инфракрасной спектроскопии. На основании анализа состава продуктов сделаны предположения о возможных электрохимических реакциях в системе литий/гидролизный лигнин.

Ключевые слова: гидролизный лигнин, литиевые источники тока, органические электродные материалы.

In this paper the possibility of applying of hydrolysis lignin as the lithium battery cathode material was demonstrated for the first time. Hydrolysis lignin features have been investigated by impedance spectroscopy, scanning electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. Electrochemical characterization was carried out at room temperature using 1M LiBF_4 in γ -butyrolacton electrolyte system. The chemical composition of cathode materials upon battery discharge down to 0.9 V was studied by the X-ray photoelectron spectroscopy and Infrared spectroscopy. The suggestions on possible electrochemical reactions occurring in the lithium/hydrolysis lignin system were made on the basis of the products composition analysis.

Key words: hydrolysis lignin, lithium batteries, organic electrode materials

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время индустрия химических источников тока стремительно развивается. Масштабно внедряется в различные сферы человеческой деятельности продукция её производств, необходимая для бытового, промышленного, аэрокосмического, медицинского и специального оборудования [1–3]. Большое количество исследований в области литиевых источников тока (ЛИТ) направлено на повышение удельной мощности химических источников тока, в том числе путем поиска и разработки новых электрохимических систем, как для первичных, так и для вторичных ЛИТ [4, 5].

Одним из актуальных и многообещающих направлений исследований в области ЛИТ является разработка новых электродных материалов на основе органических соединений [6–8]. Совсем недавно зарубежными учеными было показано, что окисленный сульфатный лигнин может быть использован в качестве активной составляющей органического электрода электрохимического источника тока [9]. Существенным недостатком

предложенной технологии явилась высокая скорость саморазряда ХИТ. Параллельно с европейскими исследователями применение лигнина в ЛИТ было предложено отечественными учеными [10]. Сконструированный в Институте химии ДВО РАН (г. Владивосток) литиевый источник тока с катодом на основе гидролизного лигнина, как было установлено в предшествующих исследованиях [10], характеризуется высокой удельной ёмкостью (число А·ч/кг, В·ч/кг) и напряжением разомкнутой цепи (НРЦ) около 3.3 В. Явным преимуществом лигнина перед прочими электродными материалами является его огромный мировой запас, постоянная пополняемость ресурса и близкая к нулю себестоимость.

Цель данной работы – детальное изучение характеристик первичных литиевых химических источников тока, в которых в качестве катодного материала использован гидролизный лигнин (ГЛ).

**1. МЕТОДИКИ
И МАТЕРИАЛЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ**

Для подготовки катодного материала гидролизный лигнин (ГЛ) был измельчён в шаровой

мельнице до размера частиц менее 30 мкм и затем промыт центрифугированием его в дистиллированной воде. Общее время промывки продукта составляло приблизительно 10–12 ч. Каждые 40 мин методом декантации отделяли осадок, затем вновь заливали дистиллированную воду, тщательно перемешивали и снова центрифугировали.

Исследования ГЛ методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (ЭДРФС) были выполнены на электронном сканирующем микроскопе высокого разрешения S5500 (Hitachi, Япония) и энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS (Shimadzu, Япония) соответственно.

Электропроводность ГЛ определяли методом импедансной спектроскопии с помощью системы Impedance/Gain-phase analyzer SI 1260 (Solartron, Великобритания).

Источник тока изготавливали в сухом боксе в атмосфере аргона. В качестве ячейки использовалось стандартное двухэлектродное устройство STC-19 (MTI, США). Анодом элемента являлся диск металлического лития толщиной ~ 0.1 мм. Катодный материал представлял собой смесь активного компонента, т.е. ГЛ (76 мас.%), связующего вещества (11 мас.%) и электропроводящей добавки (13 мас.%), в качестве которых использовались соответственно фторопластовая суспензия Ф-4Д (ООО «Дальхимия», Российская Федерация) и сажа Lib-CGP (MTI, США). Компоненты дозировались с помощью аналитических весов AUW120D (Shimadzu, Япония) и смешивались. Затем вручную (методом намазки) готовая катодная паста наносилась на токосъёмник, в качестве которого использовался сетчатый плоский диск из нержавеющей стали диаметром 13 мм. Изготовленный таким образом электрод высушивали при 110°C до достижения постоянной массы с последующей подпрессовкой между двумя стальными пластинами при давлении 5 МПа. Заключительную термообработку рабочего электрода проводили в вакуумной печи DZF-6020-110P (MTI, США) в течение 2 ч при 280°C. В качестве электролита использовался 1М раствор тетрафторбората лития LiBF_4 в γ -бутиролактоне. Для предотвращения короткого замыкания между литиевым анодом и катодом прокладывали сепаратор.

Исследование изготовленного источника тока Li/ГЛ проводилось при комнатной температу-

ре с помощью системы Solartron Analytical Celltest System (Solartron, Великобритания), включающей потенциостат/гальваностат 1470E и анализатор частотного отклика FRA 1455. Разрядные параметры определялись методом гальваностатического разряда при токах 25 и 75 мкА/см². Релаксация системы после сборки составляла не менее 12 ч для стабилизации напряжения разомкнутой цепи элемента. Конечное напряжение разряда $U_{\text{кон}}$ составляло 0.9 В, что является типичным значением конечного напряжения для большинства 1.5-вольтовых элементов, применяемых для питания ряда современных маломощных устройств и аппаратуры [11–13]. Эволюция общего импеданса системы Li/ГЛ во время разряда изучалась методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) в диапазоне частот от 10 мГц до 1 МГц. Изучение процессов, протекающих в Li/ГЛ-элементе, методом ЭИС осуществлялось непосредственно после сборки ЛИТ. Значение стандартного критерия подгонки χ^2 всех спектров в настоящей работе не превышало 10^{-3} . Для получения достоверного результата измерения проводились как минимум на трёх однотипных ячейках.

Химический состав катодного материала после разряда источника тока до 0.9 В исследовался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью спектрометрического комплекса для исследования поверхности (SPECES, Германия) на основе 150 мм полусферического электростатического энергоанализатора. Возбуждение электронов осуществляли MgK_{α} -излучением. Калибровку значений энергий связи проводили по линиям C 1s электронов углеводородов, O 1s и Si 2p линиям диоксида кремния, входящего в состав образца. Для изучения особенностей строения слоя, образованного в результате взаимодействия ГЛ и электролита – SEI (solid electrolyte interface), более глубоких слоёв, а также для установления химического состава продуктов взаимодействия Li^+ с ГЛ проводили последовательное травление образца на глубину до 300 Å ионами аргона с энергией 5000 эВ при скорости травления ~ 10^{-1} Å/с.

Инфракрасные (ИК) спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Shimadzu IRAffinity-1 в области 400–4000 см⁻¹. Образцы катодного материала до и после разряда источника тока на его основе до 0.9 В готовили в виде суспензии в вазелиновом масле на подложке KRS-5.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Морфология и состав гидролизного лигнина

Согласно данным СЭМ размеры частиц ГЛ меняются в пределах от 5 до 30 мкм (рис. 1, *a*), а сама частица имеет на поверхности развитую систему микро- и макропор (рис. 1, *б*). Такая пористость и сетчатая морфологическая структура ГЛ могут в существенной степени облегчить диффузию катионов лития в объёме катода при работе литиевого источника тока.

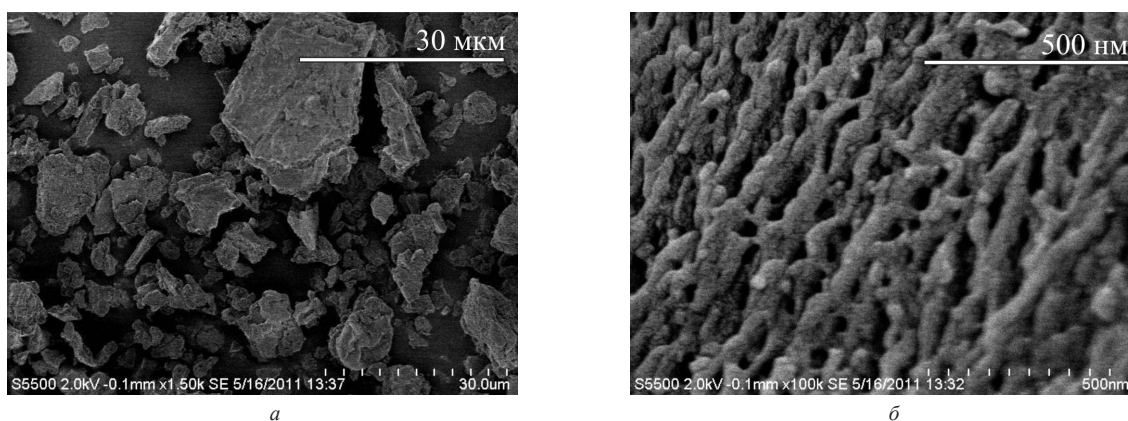


Рис. 1. СЭМ-изображения гидролизного лигнина, полученные при различном увеличении: *a* – $\times 1500$, *б* – $\times 100000$

Состав гидролизного лигнина

Таблица 1

Элемент	Содержание, мас.%
С	66.5
О	23.2
Примеси (Si, Na, Al, Fe, K, Cu, V, Mn и пр.)	4.3
Н	Остальное

Согласно исследованиям, проведённым с использованием метода импедансной спектроскопии, гидролизный лигнин обладает низкой удельной электронной проводимостью (10^{-11} См/см) по сравнению с материалами, используемыми в качестве активных составляющих катодов современных химических источников тока. Однако фторуглеродные соединения $(CF_x)_n$, широко применяемые сегодня при производстве ЛИТ, характеризуются существенно меньшей электропроводностью от 10^{-12} до 10^{-15} См/см [15, 16]. Следовательно, при формировании катодных материалов на основе ГЛ добавление электропроводящих добавок необ-

ходимо в меньших количествах, чем при создании тех же $Li/(CF_x)_n$ -систем.

2.2. Исследование систем Li/ГЛ

2.2.1. Гальваностатический разряд ЛИТ с катодом на основе ГЛ

Исследование гальваностатического разряда элементов систем Li/ГЛ проводилось при токах 25 и 75 мкА/см². Приведённые на рис. 2 кривые показывают, что значение НРЦ системы Li/ГЛ равно ~ 3.3 В. По истечении 15–40 ч работы элементов при гальваностатическом разряде напряжение источников тока снижается до значения, близкого к 2 В. Такое поведение элементов, вероятно, связа-

но как с протеканием электрохимических реакций, обусловленных сложным составом гидролизного лигнина, так и с частичным разложением электролита и формированием пассивирующего слоя SEI [17, 18]. На разрядных кривых источников тока Li/ГЛ, полученных при 25 и 75 мкА/см², можно выделить по два участка, проявляющихся соответственно в диапазонах 2–1.6 и 1.2–0.9 и 1.7–1.3 и 1.1–0.9 В, что говорит о стадийности разряда, связанной с протеканием электрохимических реакций ионов лития с кислородом различных характеристических групп, входящих в состав лигнина. Все отрезки не являются горизонтальными, а представляют собой наклонные участки. Так, разрядные кривые в диапазонах 2–1.6 и 1.7–1.3 В – более короткие отрезки (разрядная ёмкость 40 и 20 мА·ч/г соответственно) с большими углами наклона, по сравнению с достаточно пологими протяжёнными (разрядная ёмкость 300 и 110 мА·ч/г соответственно) плато в диапазонах 1.2–0.9 и 1.1–0.9 В. Согласно литературным данным [7, 19, 20] небольшой вклад в разрядную ёмкость, полученную на последних участках, помимо основной реакции лития с активным компонентом катодного материала, может также давать электрохимическое взаимодействие ионов Li⁺ с сажей, используемой в качестве электропроводной добавки, восстановление которой относительно Li/Li⁺ происходит при напряжении, близком к 1 В. Удельная разрядная ёмкость, рассчитанная при $U_{\text{кон}} = 0.9$ В, составила в результате разрядки при 25 и 75 мкА/см² элементов Li/ГЛ, сконструированных в дисковом исполнении, соответственно 445 и 185 мА·ч/г.

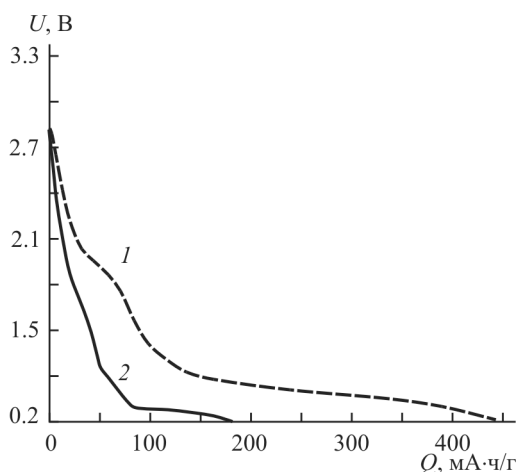


Рис. 2. Гальваностатические разрядные кривые Li/ГЛ-элементов при токах 25 мкА/см² (1) и 75 мкА/см² (2)

Полученные результаты в совокупности с крайне низкой себестоимостью ГЛ (около 800 руб.

за 1 т) позволяют предполагать эффективность и экономичность использования Li/ГЛ-элементов для питания различных устройств малой мощности наряду с традиционными солевыми и щелочными Zn/MnO₂-системами, практическая разрядная ёмкость которых в цилиндрическом исполнении составляет около 25 и 130 мА·ч/г соответственно (значения посчитаны на единицу катодной массы) [21, 22]. Также следует заметить, что более ёмкие и мощные литиевые 1.5-вольтовые системы, как например Li/CuO (при токах порядка мкА/см² разрядная ёмкость составляет до 670 мА·ч/г), характеризуются существенно большей себестоимостью (при цене CuO приблизительно 230–600 руб. за 1 кг) [19].

2.2.2. Продукты реакции взаимодействия Li⁺ с ГЛ и особенности границы раздела электролит/катод

С целью установления продуктов реакции Li⁺ с ГЛ и особенностей строения SEI на катоде методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии был исследован химический состав катодного материала после разряда элемента на его основе до 0.9 В (рис. 3, табл. 2). Полученные значения энергии связи F 1s, согласно [23–27], позволяют предполагать нахождение фтора (рис. 3, б) в составе трёх соединений: соли LiBF₄, являющейся основным компонентом эксплуатируемого электролита, политетрафторэтилена (ПТФЭ), используемого в качестве связующего вещества, и фторида лития LiF. Бор (рис. 3, в) в соответствии с [18, 23] находится большей частью в состоянии, аналогичном оксиду B₂O₃ (193.3 эВ) и в меньшей мере в составе соли LiBF₄ (199.9 эВ). Следует отметить, что после травливания поверхностного слоя исследуемого образца на глубину ~ 30 Å наблюдается увеличение концентрации LiBF₄ и, возможно, фторида лития, о чём можно судить по увеличению интенсивности полосы в области 199 эВ, которая связана с ионизацией электронов B 1s соединения LiBF₄. Наоборот, содержание B₂O₃, судя по уменьшению концентрации кислорода, после травления заметно ниже, чем в исходном поверхностном слое. Образование B₂O₃ (и LiF) происходит в результате разложения электролита и взаимодействия его компонентов с катодным материалом и является типичным процессом формирования многослойной пассивирующей плёнки SEI на границе раздела электролит/электрод [23, 27]. После травления катодного материала на глубину 100 Å, а затем – 300 Å наблюдается уменьшение

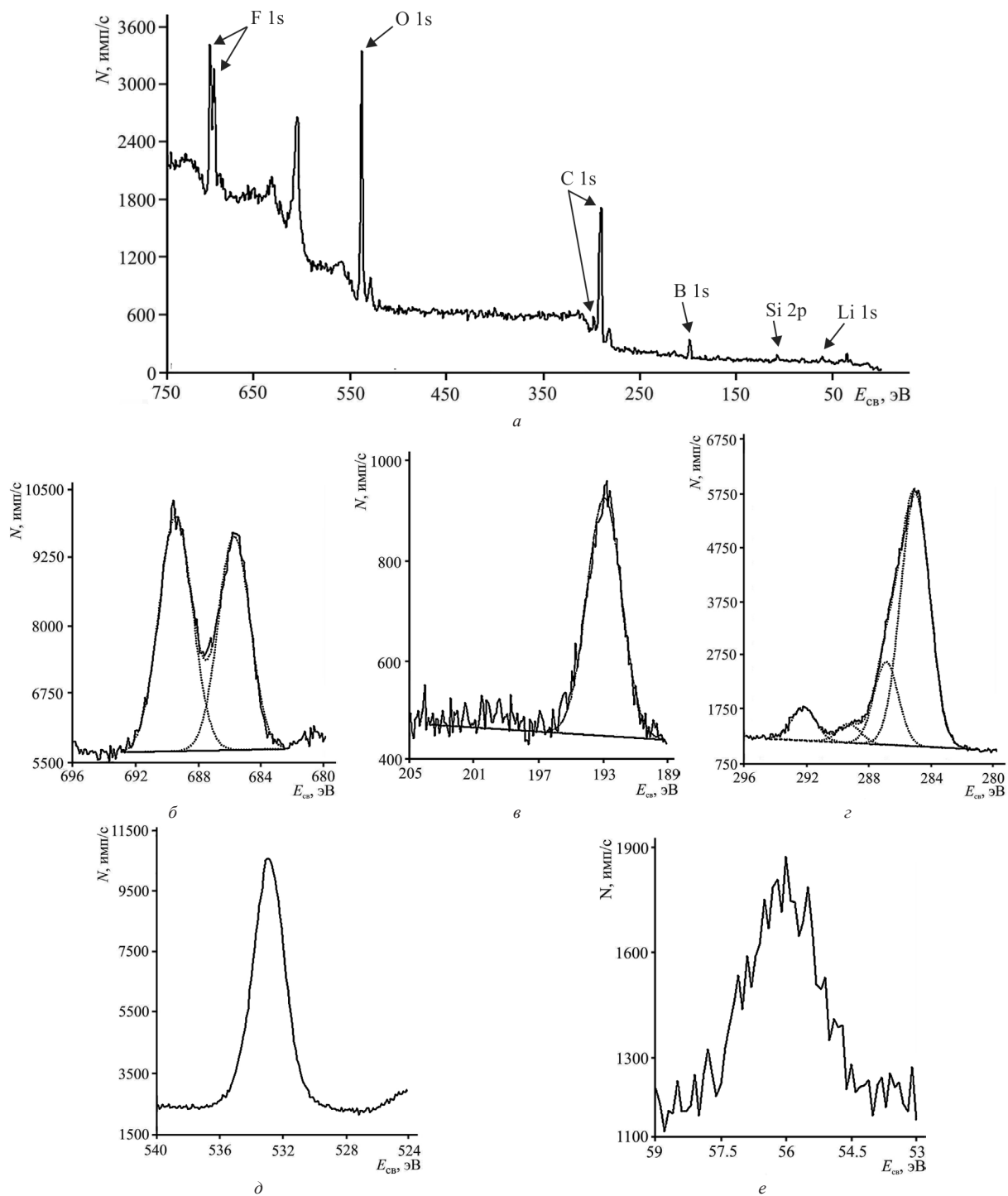


Рис. 3. РФЭС-спектры поверхности катодного материала источника тока Li/LiBF_4 , разряженного до 0.9 В: *a* – обзорный спектр, *б* – пик F 1s, *в* – пик B 1s, *г* – пик C 1s, *д* – пик O 1s, *е* – пик Li 1s

Энергии связи ($E_{св}$) и содержание (С) химических элементов, входящих в состав катодного материала элемента Li/ГЛ после разряда до 0.9 В

С, ат. %	O 1s	C 1s				Li 1s	Si 2p	F 1s		B 1s	
		2.6	2.9	11.4	21.3			9.4	8.1	–	6.4
До травл.	21.7	2.6	2.9	11.4	21.3	15.0	1.2	9.4	8.1	–	6.4
После стравл. 30 Å	10.7	2.0	2.8	6.8	18.6	26.9	0.5	4.9	19.6	1.9	4.3
После стравл. 100 Å	10.4	2.7	5.6	14.9	38.8	12.7	0.6	1.2	8.3	2.7	2.1
После стравл. 300 Å	8.0	2.3	5.2	11.8	44.6	12.6	0.2	1.7	8.1	3.8	1.7
$E_{св}$, эВ	532.9	292.2	289.0	287.0	285.0	56.1	102.2	689.6	685.8	199.9	192.9
Предполагаемые соединения	ГЛ, B_2O_3 , SiO_2 , Li_2O	ПТФЭ	ГЛ			$LiBF_4$, LiF, Li_2O	SiO_2	ПТФЭ	LiF , $LiBF_4$, $-CF$	$LiBF_4$	B_2O_3
			$-CO_2$	$-CO-$	C-C, C-H						

концентрации В и F. Это может свидетельствовать о постепенном стравливании SEI, толщина которого зачастую составляет 10–1000 Å [28]. Соответственно уменьшается доля продуктов, составляющих его, в общем составе анализируемого образца.

Кремний, согласно [29], имеет значение энергии связи, характерное для SiO_2 (102.5 эВ). Углерод (рис. 3, з) в соответствии с [30–33] находится в составе как $-CO_2$ (289.5 эВ), $-CO-$ (286.9 эВ) групп и неокисленных форм (285 эВ), присутствующих в гидролизном лигнине, так и в составе ПТФЭ (292.4 эВ). Причём после травления образца на глубину 100–300 Å наблюдается существенное увеличение содержания неокисленных форм углерода, что может быть связано с взаимодействием катионов Li^+ с кислородсодержащими группами гидролизного лигнина. Значение энергии связи O 1s (рис. 3, д), принимая во внимание [34], в зависимости от глубины материала в той или иной степени соответствует кислородсодержащим группам ГЛ, B_2O_3 и SiO_2 , а также свидетельствует о возможном присутствии в катодном материале источника тока Li/ГЛ после его разряда до 0.9 В оксида лития Li_2O . Обнаружение Li_2O после стравливания поверхностного слоя катодного материала на глубину 100–300 Å говорит о возможном взаимодействии Li^+ с кислородом, входящим в состав ГЛ. Уменьшение концентрации лития после стравливания 100–300 Å образца связано как с постепенным удалением SEI, так и с частичным выходом образующегося в результате электрохимической

реакции Li_2O в электролит. Согласно [34] полученное значение $E_{св}$ для Li 1s в зависимости от глубины травления в той или иной мере соответствует $LiBF_4$, LiF и Li_2O .

Для уточнения характера взаимодействия Li^+ с кислородсодержащими группами ГЛ в настоящей работе катодный материал до и после разряда системы на его основе до 0.9 В был исследован методом ИК-спектроскопии. Представленные в диапазоне 380–700 cm^{-1} участки спектров (рис. 4) показывают, что после разряда ячейки в спектре катодного материала выделяются две полосы с максимумами в области 511 cm^{-1} и 553 cm^{-1} , которые можно отнести к колебаниям Li–O-связей [35]. Полученные данные согласуются с результатами РФЭС и свидетельствуют о взаимодействии катионов лития с кислородсодержащими группами ГЛ и о возможном образовании в результате этого взаимодействия Li_2O .

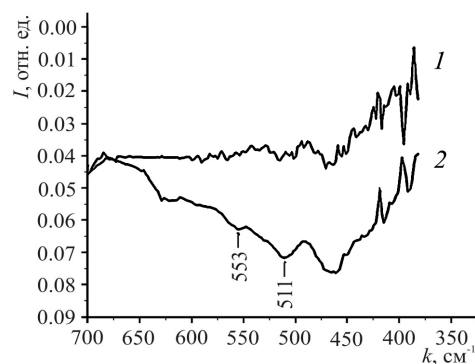
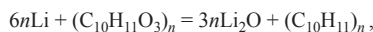
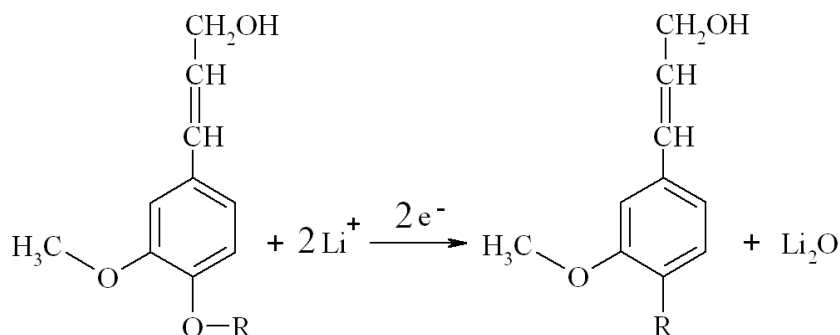
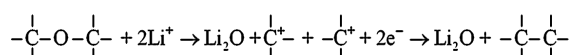


Рис. 4. ИК-спектры катодного материала ячейки Li/ГЛ_{LiBF4}: 1 – до разряда элемента, 2 – после разряда

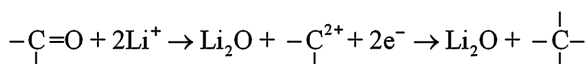
Таким образом, обобщая полученные данные, один из возможных вариантов взаимодействия лития с гидролизным лигнином в упрощённом виде можно представить в виде следующей реакции:



где n – число полимерных звеньев. Данная реакция на катоде может быть представлена следующей реакцией ионов лития с кислородными группами гидролизного лигнина:



Кроме того, учитывая, что гидролизный лигнин содержит в своем составе некоторое количество карбонильных $-\overset{|}{\text{C}}=\text{O}$ групп, при электрохимическом взаимодействии с Li не исключена реакция



Согласно закону Фарадея теоретическая удельная ёмкость химического источника тока Li/ГЛ, рассчитанная с учётом представленных реакций и при условии, что весь кислород, входящий в состав лигнина, вступает в реакцию с литием, составляет 963 мА·ч/г.

Следует заметить, что с учётом особенностей морфологической структуры катодного материала (развитой площади, пористости) разделить продукты реакции, возникшие в результате взаимодействия ГЛ с электролитом (SEI) и в результате электрохимической токообразующей реакции, любыми аналитическими методами чрезвычайно сложно. Однако даже с учётом сложного морфологического строения катодного материала аргонное травление позволяет уменьшить вклад химических соединений, входящих в состав SEI, и соответственно увеличить вклад компонентов,

Лигнин представляет собой аморфный гетерогенный трёхмерный сшитый полимер, состоящий из метоксилированных фенолпропановых структурных единиц, которые содержат большое количество таких функциональных групп, как фенольные, гидроксильные, карбоксильные, бензильные, спиртовые, метоксильные и альдегидные. В этой связи представляется довольно сложным идентифицировать протекающие в исследуемых катодных материалах реакции.

Одно из предполагаемых взаимодействий катионов Li^+ с ГЛ может быть представлено в структурных формулах следующим образом:

находящихся на глубине, превышающей толщину SEI. Критерием же работоспособности ЛИТ и соответственно подтверждения наличия продуктов электрохимических реакций является повторяющаяся разрядная кривая (см. рис. 2), свидетельствующая о высокой разрядной ёмкости и перспективности предлагаемого катодного материала.

2.2.3. Электрохимическое поведение системы Li/ГЛ

С целью изучения электрохимического поведения системы Li/ГЛ и протекающих в ней процессов ЛИТ непосредственно после сборки был подвергнут гальваностатическому разряду с периодической регистрацией импедансных спектров. Представленные в комплексной плоскости импедансные данные (рис. 5, а) состоят из полукруга, переходящей в дугу, расположенную при значении частоты ν , близком к 1 Гц, под углом 45° к оси абсцисс. При $\nu < 0.1$ Гц низкочастотная дуга в процессе разряда испытывает постепенный загиб, приближаясь при 0.01 Гц к оси абсцисс. Отрезок, отсекаемый на оси Z' экстраполированной высокочастотной частью зависимости $Z''(Z')$,

характеризует суммарное омическое сопротивление электролита, сепаратора и всех токопроводящих деталей, меняющееся в диапазоне от 4 до 6 Ом в зависимости от потенциала/времени разряда элемента. Значение данного параметра входит в диапазон значений, характерных для различных химических источников тока. Типичный порядок этой величины для большинства химических источников тока составляет единицы Ом [20, 36].

Импеданс межфазной границы раздела Li/электролит был оценён в настоящей работе мето-

дом ЭИС с использованием симметричной ячейки Li/LiBF₄-ГБЛ/Li. На рис. 5, б в комплексной плоскости представлен удвоенный импеданс межфазной границы раздела Li/электролит. Согласно литературным данным [37] высокочастотная полуокружность характеризует пассивную пленку SEI, возникающую на поверхности литиевого анода при взаимодействии с атмосферой сухого бокса и компонентами используемой электролитической системы, в то время как низкочастотный участок отражает процесс переноса заряда Li⁺ через двойной электрический слой.

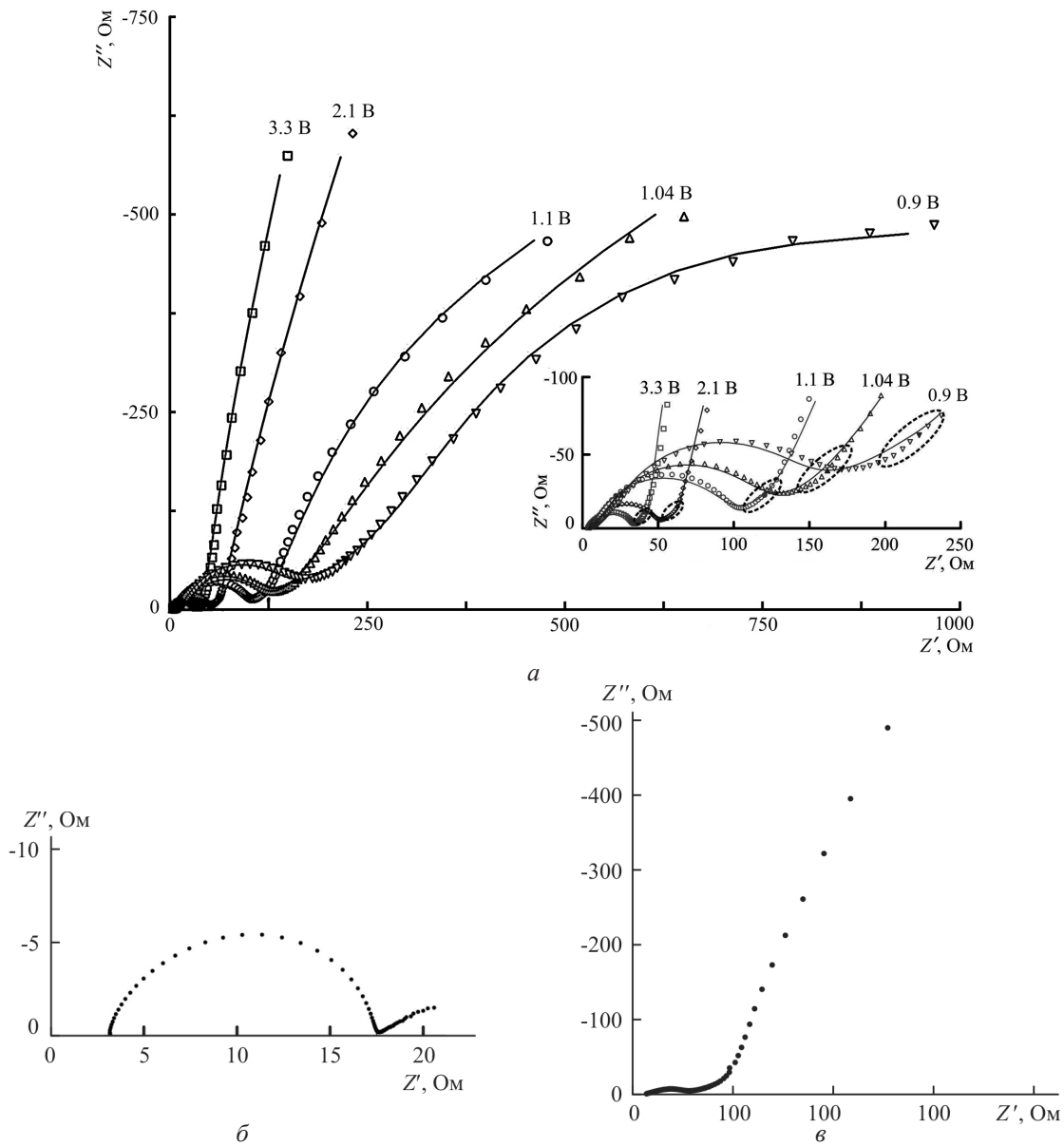


Рис. 5. Импедансные спектры, представленные в комплексной плоскости: *a* – Li/ГЛЭ элемента в различные моменты гальваностатического разряда, *б* – симметричной ячейки Li/Li, *в* – электрохимической системы ГЛ/ГЛ. Экспериментальные данные обозначены точками (сплошными символами на спектрах показана частота, равная 1 Гц), теоретическая кривая – сплошной линией. На вставке в увеличенном масштабе представлена частотная область, отвечающая импедансу Варбурга конечной длины диффузии

Изображенная на рис. 5, в диаграмма Найквиста представляет импеданс симметричной ячейки ГЛ/LiBF₄-ГБЛ/ГЛ. Полуокружность, наблюдающаяся при высоких частотах, отражает сопротивление миграции катионов Li⁺ через двойной электрический слой, образующийся на границе раздела ГЛ/электролит. Кроме того, в рассматриваемом диапазоне частот проявляется SEI, наличие которого подтверждают результаты РФЭС-исследований. Согласно литературным данным ёмкостной характер низкочастотной области спектра определяется диффузией катионов лития в объеме активного вещества катодного материала [37–39].

Таким образом, диаграмма Найквиста, изображенная на рис. 5, а, содержит в высокочастотной части спектра (полуокружность) информацию о импедансе границ раздела Li/электролит и ГЛ/электролит. Низкочастотная область импедансного спектра электрохимической системы Li/ГЛ включает информацию, согласно данным, представленным на рис. 5, в, о сопротивлении электрическому току в диффузионном слое катодного материала. Загиб низкочастотной области спектра в процессе разряда ЛИТ, вероятно, характеризует изменение диффузионных ограничений вследствие образования продуктов электрохимических и химических реакций в объеме ГЛ.

Экспериментальные данные, представленные в комплексной плоскости на рис. 5, а, можно описать эквивалентной электрической схемой (ЭЭС), изображенной на рис. 6. Следует помнить, что посредством ЭИС процесс пассивации Li-электрода в результате взаимодействия с компонентами используемой электролитической системы невозможно в явном виде отделить от процесса переноса заряда через двойной электрический слой, возникающий на границе раздела Li/электролит [40, 41]. Следовательно, первая временная константа ЭЭС, т.е. R_{Li} - CPE_{Li} -элемент, отражает как транспорт катионов Li⁺ через пассивную пленку SEI, так и процесс растворения металлического Li (рис. 5, б). Элемент $R_{ГЛ}$ - $CPE_{ГЛ}$ отражает сопротивление миграции Li⁺ на границе раздела ГЛ/электролит (см. рис. 5, в). Для описания диффузионного поведения на низких частотах вблизи 1 Гц обычно используется импеданс Варбурга, зачастую представленный элементом с постоянным углом сдвига фаз CPE . Однако со-

гласно литературным данным [37–42] вследствие загиба низкочастотного участка в направлении к оси абсцисс для описания диффузионного участка может быть дополнительно использован R - CPE -элемент, изображенный на рис. 6 как R_0 - CPE_0 . Эта временная константа обусловлена ограничением переноса заряда в объеме катодного материала в результате образования и накопления продуктов электрохимических реакций.

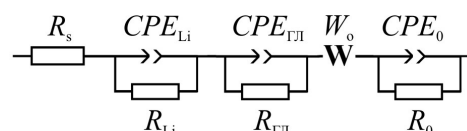


Рис. 6. Эквивалентная электрическая схема, моделирующая поведение системы Li/ГЛ

Предложенная ЭЭС позволяет разделить анодные и катодные процессы и дает возможность количественно оценить изменения, происходящие на различных электродах элемента Li/ГЛ в результате его работы.

Параметры элемента Li/ГЛ, рассчитанные посредством моделирования полученных импедансных спектров эквивалентной электрической схемой (см. рис. 6) приведены в табл. 3. Как следует из представленных данных, в процессе гальваностатического разряда ЛИТ на основе ГЛ наблюдается изменение значений всех его параметров. Равномерное увеличение омического внутреннего сопротивления ячейки R_s соответствует, прежде всего, снижению проводимости электролита в процессе работы системы, связанному с уменьшением концентрации носителей заряда. Изменения значений R_{Li} и CPE_{Li} , отражающих сопротивление и ёмкость (в первом приближении) межфазной границы раздела литиевый анод/электролит, определяются постепенными изменениями толщины пассивной пленки в результате взаимодействия Li с электролитом. Следует заметить, что в первоначальный момент времени, при напряжении 3.3 В, импеданс границы раздела анод/электролит составляет 15.5 Ом, в то время как при 2.1 В параметр R_{Li} принимает значение 11.8 Ом. По-видимому, такое поведение межфазной границы раздела Li/электролит объясняется растворением слоя Li₂O, образовавшегося на металле в процессе сборки ЛИТ. При последующем гальваностатическом разряде происходит равномерное нарастание пассивного слоя, причиной чего является взаимодействие Li с

электролитом. Эволюция $R_{ГЛ}$ и $CPE_{ГЛ}$ определяется переносом заряда через двойной электрический слой и SEI на границе раздела электролит/катод. Низкое значение импеданса Варбурга конечной длины диффузии W_0 , отражающего скорость диффузии катионов лития в объёме катодного материала, в начале разряда говорит о возможности протекания электрохимической реакции по всей разви-

той поверхности и дефектам активного катодного реагента, контактирующего с электролитом. При этом дальнейшее увеличение импеданса Варбурга связано, главным образом, с закупориванием пор в объёме катодного материала. Варьирование сопротивления R_0 и ёмкости CPE_0 связано с накоплением продуктов электрохимических и химических реакций в объёме катодного материала.

Таблица 3

Параметры элемента Li/ГЛ

U, В	R_s , Ом	CPE_{Li}		R_{Li} , Ом	$CPE_{ГЛ}$		$R_{ГЛ}$, Ом	W_0			CPE_0		R_0 , Ом
		$\frac{Y_{Li}}{c^{m_{Li}}}$, мкОм	m_{Li}		$\frac{Y_{ГЛ}}{c^{m_{ГЛ}}}$, мкОм	$m_{ГЛ}$		R, Ом	T, с	p	$\frac{Y_0}{c^{m_0}}$, мкОм	m_0	
3.30	3.9	53	0.73	15.5	27	1.00	12.4	32	0.7	0.45	306	1.00	113
2.10	4.9	59	0.74	11.8	24	0.92	29.6	48	0.9	0.42	227	0.99	201
1.08	5.1	58	0.73	12.8	22	0.90	77.1	114	5.1	0.40	30	0.95	386
1.04	5.5	55	0.72	13.3	20	0.89	89.6	322	21.2	0.35	23	0.85	479
0.90	6.1	53	0.72	13.8	19	0.88	114.3	599	44.1	0.33	13	0.84	507

Использование в данной ЭЭС элементов CPE обусловлено гетерогенностью исследуемой системы. Импеданс CPE определяется по формуле

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(Yi\omega)^m},$$

где Y – частотно независимый параметр, $i = \sqrt{-1}$ – мнимая единица, $\omega = 2\pi\nu$ – круговая частота, при m , близком единице, является аналогом электрической ёмкости. Для целых значений $m = 0, -1$ элемент CPE вырождается до классических элементов проводимости ($1/R$) и индуктивности (L) соответственно [43, 44].

Импеданс Варбурга конечной длины диффузии W_0 рассчитывается по формуле

$$Z_{W_0} = R \frac{\tanh(i\omega T)^p}{(i\omega T)^p},$$

где R – низкочастотное сопротивление, p – показатель степени, определяющий характер частотной зависимости, $T = L^2/D$ – время жизни носителя заряда, L и D – длина и коэффициент диффузии соответственно [43, 44].

ВЫВОДЫ

Впервые сконструированы на основе гидролизного лигнина, взятого в качестве катодного материала, литиевые химические источники тока. Методом гальваностатического разряда и электрохимической импедансной спектроскопии оценены разрядные параметры ЛИТ, свидетельствующие о перспективности практического использования предложенного катодного материала в первичных литиевых источниках тока. На основании результатов, полученных с использованием методов рентгенофотоэлектронной и инфракрасной спектроскопии, приведены электрохимические реакции, имеющие место в системе литий/гидролизный лигнин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума Дальневосточного отделения РАН (проект № 12-1-ПЗ-01).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скундин А. М., Воронков Г. Я. Химические источники тока. 210 лет. М.: Поколение, 2010.
2. Aifantis K. E., Hackney S. A., Kumar R. V. High energy density lithium batteries. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
3. Scrosati B., Garche J. // J. Power Sources. 2010. Vol. 195. P. 2419–2430.

4. Huggins R. A. Advanced batteries : materials science aspects. N.Y. : Springer, 2009.
5. Shukla A. K., Kumar T. P. // Curr. Sci. 2008. Vol. 94. P. 314–331.
6. Chen H., Armand M., Courty M., Jiang M., Grey C. P., Dolhem F., Tarascon J.-M., Poizot P. // J. Amer. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. P. 8984–8988.
7. Walker W., Grugeon S., Mentre O., Laruelle S., Tarascon J.-M., Wudl F. // J. Amer. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. P. 6517–6523.
8. Yao M., Senoh H., Yamazaki S., Siroma Z., Sakai T., Yasuda K. // J. Power Sources. 2010. Vol. 195. P. 8336–8340.
9. Milczarek G., Inganäs O. // Science. 2012. Vol. 335. P. 1468–1471.
10. Опра Д. П., Гнеденков С. В., Синебрюхов С. Л., Цветников А. К., Сергиенко В. И. // Вестн. ДВО РАН. 2012. № 2. С. 111–116.
11. Linden D., Reddy T. B. Handbook of batteries. N. Y. : McGraw-Hill, 2001.
12. Коровин Н. В., Скундин А. М. Химические источники тока. Справочник. М.: МЭИ, 2003. 740 с.
13. Гаврилюк С. // Современная электроника. 2005. № 3. С. 14–18.
14. Грибков И. В. Химический состав и строение технического гидролизного лигнина : дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2008. 142 с.
15. Вовчук В. Е., Митькин В. Н., Галицкий А. А., Кузовников А. М. // Электрохим. энергетика. 2007. Т. 7, № 2. С. 103–114.
16. Gnedenkov S. V., Tsvetnikov A. K., Opra D. P., Sinebryukhov S. L., Sergienko V. I. // Physics Procedia. 2012. Vol. 23. P. 86–89.
17. Dey A. N. // Thin Solid Films. 1977. Vol. 43. P. 131–171.
18. Aurbach D., Zaban A., Ein-Eli Y., Weissman I., Chusid O., Markovsky B., Levi M., Levi E., Schechter A., Granot E. // J. Power Sources. 1997. Vol. 68. P. 91–98.
19. Novák P., Podhájecký P. // J. Power Sources. 1991. Vol. 35. P. 235–247.
20. Gao X. P., Bao J. L., Pan G. L., Zhu H. Y., Huang P. X., Wu F., Song D. Y. // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. P. 5547–5551.
21. Кебадзе Ж. М., Какурия Л. Ш., Пруидзе В. П. // Электрохим. энергетика. 2005. Т. 5, № 4. С. 241–245.
22. Minakshi M., Ionescu M. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. P. 7618–7622.
23. Leroy S., Martinez H., Dedryvere R., Lemordant D., Gonbeau D. // Appl. Surf. Sci. 2007. Vol. 253. P. 4895–4905.
24. Nansé G., Papirer E., Fiouxa P., Moguet F., Tressaud A. // Carbon. 1997. Vol. 35. P. 175–194.
25. Andersson A. M., Henningson A., Siegbahn H., Jansson U., Edstrom K. // J. Power Sources. 2003. Vol. 119–121. P. 522–527.
26. Rivière J. P., Pacaud Y., Cahoreau M. // Thin Solid Films. 1993. Vol. 227. P. 44–53.
27. Surampudi S., Marsh R. Lithium batteries. New Jersey : Electrochem. Society, 1999.
28. Львов А. Л. // Соросовский образоват. журн. 2001. Т. 7. С. 45–51.
29. Barr T. L. // J. Phys. Chem. 1978. Vol. 82. P. 1801–1810.
30. Inari G. N., Petrissans M., Dumarcay S., Lambert J., Ehrhardt J. J., Sernek M., Gerardin P. // Wood Sci. Technol. 2011. Vol. 45. P. 369–382.
31. Popescu C.-M., Tibirna C.-M., Vasile C. // Appl. Surf. Sci. 2009. Vol. 256. P. 1355–1360.
32. Montplaisir D., Daneault C., Chabot B. // BioResources. 2008. Vol. 4. P. 1118–1129.
33. Briggs D., Seah M. P. Practical surface analysis. N. Y.: John Wiley & Sons, 1993.
34. Dzhurinskii B. F., Gati D., Sergushin N. P., Nefedov V. I., Salyn Ya. V. // Rus. J. Inorg. Chem. 1975. Vol. 20. P. 2307–2314.
35. X. Wang, L. Andrews. // Mol. Phys. 2009. Vol. 107. P. 739–748.
36. Фатеев С. А., Нижниковский Е. А. // Электрохим. энергетика. 2005. Т. 5, №2. С. 106–108.
37. Schweikert N., Hahn H., Indris S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. Vol. 13. P. 6234–6240.
38. Chang Y.-C., Sohn H.-J. // J. Electrochem. Soc. 2000. Vol. 147. P. 50–58.
39. Dollé M., Orsini F., Gozdz A. S., Tarascon J.-M. // J. Electrochem. Soc. 2001. Vol. 148. P. A851–A857.
40. Popov B. N., Zhang W., Darcy E. C., White R. E. // J. Electrochem. Soc. 1993. Vol. 140. P. 3097–3103.
41. Fan J., Fedkiw P. S. // J. Power Sources. 1998. Vol. 72. P. 165–173.
42. Osaka T., Momma T., Mukoyama D., Nara H. // J. Power Sources. 2012. Vol. 205. P. 483–486.
43. Стойнов З. Б., Графов Б. М., Савова-Стойнова Б. С., Елкин В. В. Электрохимический импеданс. М. : Наука, 1991. 336 с.
44. Гнеденков С. В., Синебрюхов С. Л., Сергиенко В. И. // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 197–211.