

В.І. Мандзюк, І.П. Яремій

Електрохімічне впровадження йонів літію в пористий вуглецевий матеріал

ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, mandzyuk_vova@rambler.ru

У роботі з використанням методу гальваностатичного розряду та циклічної вольтамперометрії досліджено особливості електрохімічного впровадження йонів літію в пористий вуглецевий матеріал (ПВМ), отриманий шляхом гідротермальної карбонізації рослинної сировини в діапазоні температур 873 ÷ 1373 К. З'ясовано, що даний процес носить стадійний характер, який пов'язаний з формуванням на поверхні частинок ПВМ твердотільного шару та утворенням неперервного ряду нестехіометричних сполук впровадження типу Li_xC .

Ключові слова: пористий вуглецевий матеріал, гальваностатичний розряд, циклічна вольтамперометрія, питома ємність, питома енергія.

Стаття поступила до редакції 08.04.2014; прийнята до друку 15.06.2014.

Вступ

Як відомо [1], струмотворчий процес в літєвих джерелах струму (ЛДС) здійснюється в результаті впровадження (інтеркаляції) йонів літію в матеріал катоду. Енергетичні можливості джерел струму визначаються здатністю катоду зворотно поглинати певну кількість “гостьових” йонів, яка характеризується ступенем провадження x . Один із методів, який дозволяє суттєво збільшити кількість абсорбційних центрів і полегшити доступ до них йонів літію та відповідно підвищити питомі енергетичні параметри гальванічних елементів, полягає в максимально можливому диспергуванні матеріалу катоду з метою збільшення питомої поверхні матеріалу. При використанні як катоду пористого вуглецевого матеріалу (ПВМ) величину його питомої поверхні можна ефективно контролювати шляхом вибору температури карбонізації [2, 3]. Постає питання, яким чином вплине такий вибір на перебіг електрохімічних процесів в ЛДС на основі ПВМ та його питомі енергетичні характеристики, що і складає предмет даної роботи.

I. Експеримент

Вихідною сировиною для карбонізації були подрібнені механічним способом кісточка абрикосу, поміщені в автоклав, заповнений дистильованою водою. Щільно закритий автоклав поміщався у пічку, де за певної температури одержували вихідний ПВМ.

Гідротермальна карбонізація матеріалу проводилася в діапазоні температур $T = 873 - 1373$ К (температура змінювалася через кожні 50 К) при тиску водяної пари в межах $(6 - 8) \cdot 10^5$ Па (відомо, що застосування водяної пари на стадії карбонізації значно збільшує частку виходу летких компонентів вихідної сировини [4]). Детально режими гідротермальної карбонізації вихідної сировини та схема установки для отримання ПВМ описані в [5]. Після термічної обробки отриманий матеріал двічі піддавався механічному перемелюванню.

Катод виготовлявся із суміші досліджуваного активного матеріалу та зв'язуючого компоненту (тефлону) у співвідношенні 96% : 4% відповідно. Дані складники механічним способом перемішувалися для отримання однорідної суміші, потім для досягнення пастоподібної консистенції додавався ацетон і отриману пульпу наносили на нікелеву сітку розміром 5×5 мм² та підпресовували. Анод виготовляли із літєвої фольги шляхом її напресовування на нікелеву сітку. Після висушування електроди опускалися в розчин електроліту і проводилася герметизація елемента. Як електроліт використовувався одномолярний (1М) розчин солі тетрафторборату літію ($LiBF_4$) в γ -бутиролактоні. Усі операції щодо виготовлення ЛДС проводилися в сухому боксі, осушеному P_2O_5 та заповненому аргоном. Рівноважний електродний потенціал досліджуваних матеріалів відносно літєвого електроду порівняння становив 3,2 – 3,4 В. Електрохімічне впровадження йонів літію в ПВМ проводилося в гальваностатичному режимі при густині струму 40 мкА/см² (2 мА/г).

Для розрахунку питомої розрядної ємності C_n ЛДС використовували формулу

$$C_n = It/m,$$

де I – розрядний струм, t – час розряду, m – маса ПМВ.

Питома енергія E_n ЛДС визначалася як площа під розрядною кривою $U = f(C_n)$.

Потенціодинамічні дослідження ЛДС проводилися з використанням амплітудно-частотного аналізатора Autolab (Голландія) в діапазоні напруг 3,3 ÷ 0,01 В при температурі 298 К. Швидкість сканування становила 0,5 мВ/с.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Гальваностатичні дослідження процесу впровадження йонів літію в ПМВ

Як слідує з результатів експерименту, процес електрохімічного впровадження йонів літію в ПМВ носить стадійний характер. На розрядних кривих (рис. 1) можна виділити 3-4 ділянки з різним кутом нахилу, на кожній з яких швидкість перебігу електрохімічних процесів є різною. Для всіх матеріалів основна частка розрядної ємності забезпечується при напругах, менших 0,5 В. Цьому процесу відповідає широке майже горизонтальне плато на розрядній кривій. Така поведінка є характерною практично для всіх вуглецевих матеріалів, що використовуються в ЛДС [6-8]. У даному діапазоні напруг відбувається формування сполук впровадження типу Li_xC . На відміну від природного або синтетичного графіту чи сильно упорядкованих вуглецевих матеріалів, для яких ця ділянка додатково розбивається на декілька горизонтальних плато (кожному із них відповідає своя сполука інтеркалювання, а перехід від однієї ділянки до іншої характеризується співіснуванням двофазної системи) [9], для досліджуваних ПМВ спостерігається монотонно спадний профіль цієї ділянки розрядної кривої. Останнє зумовлено тим, що структура ПМВ є сильно розвпорядкованою [2] і немає чітких меж переходу від однієї інтеркаляційної сполуки до іншої. Деяко відрізняється характер розрядних кривих при напругах, вище 0,5 В. Для ПМВ, отриманих карбонізацією при температурах 1023 ÷ 1173 К, можна чітко виділити дві ділянки в діапазоні напруг 2,8 ÷ 1,6 В та 1,6 ÷ 0,5 В (рис. 1, криві 1 і 3), причому перший діапазон також можна додатково розділити на два (від 2,8 до 2 В і від 2 до 1,6 В). Для ПМВ, карбонізованих при температурах 873 ÷ 973 К і 1223 ÷ 1373 К, провести таке розділення досить важко, оскільки перші три інтервали зливаються в один, що відповідає діапазону напруг 2,8 ÷ 0,5 В. Цілком очевидно, що така поведінка зумовлена, насамперед, морфологічними особливостями ПМВ. Зокрема, при низьких температурах карбонізації (873 ÷ 973 К) ПМВ володіє розупорядкованою структурою та сильно розвиненою мікропористістю,

тоді як при високих температурах (1223 ÷ 1373 К) питома поверхня матеріалу різко зменшується, відбувається процес ущільнення матеріалу та первинного зародження графітових нанокластерів і шарів [2, 3]. При температурах карбонізації 1023 ÷ 1173 К отримуються вуглеці, які володіють властивостями як перших, так і других ПМВ. Саме така особливість забезпечує найвище значення розрядної ємності даних матеріалів (рис. 1, крива 2).

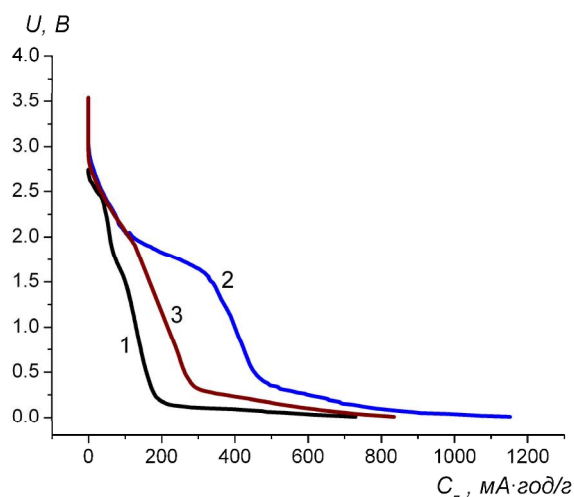


Рис. 1. Розрядні криві ЛДС на основі ПМВ, отриманих при температурах карбонізації 873 (1), 1073 (2) і 1373 К (3).

Із результатів експерименту також слідує (табл. 1), що енергетичні параметри ЛДС немоноотонно залежать від температури карбонізації.

Таблиця 1

Розрядні характеристики ЛДС на основі ПМВ

Температура карбонізації, К	C_n , мА·год/г	E_n , Вт·год/кг
873	730	325
923	800	445
973	866	575
1023	1138	690
1073	1025	779
1123	984	977
1173	593	643
1223	571	500
1273	545	553
1323	877	754
1373	835	547

Найбільшим значенням питомої ємності C_n володіє електрохімічна система на основі ПМВ, карбонізованого при температурі 1023 К. Проте, за рахунок вищої розрядної напруги максимумом питомої енергії володіє система на основі ПМВ, карбонізованого при температурі 1123 К.

Порівнюючи результати низькотемпературної порометрії [3] із даними табл. 1, можна стверджувати, що не існує чіткої кореляції між величиною розрядної ємності та структурно-морфологічними параметрами ПМВ. Сукупний вплив усіх цих параметрів створює передумови для отримання

якомога більших значень розрядних параметрів.

При дослідженні поведінки пористих електродних матеріалів в різних за природою електролітах (водних чи апротонних) слід враховувати і той факт, що не вся поверхня матеріалу може контактувати з електролітом. У першу чергу це відноситься до зразків з високорозвинутою мікропористою структурою. Тому для таких матеріалів розмір пор та їх розподіл за розмірами є тими факторами, окрім вище названих, які зумовлюють його енергетичну здатність накопичувати йони літію. Для ПВМ спостерігається кореляція між питомою ємністю і середнім розміром пор [3] в інтервалі температур карбонізації 873 ÷ 1123 К. При підвищенні температури хоча і спостерігається різке збільшення середнього діаметра пор, яке, очевидно, повинно було привести і до збільшення питомої ємності, взаємозв'язок між цими параметрами стає протилежним.

Отже, при таких температурах розмір пор робить менший вплив на енергоємні характеристики ПВМ, ніж величина питомої поверхні і об'єму пор. Виключенням є останні два матеріали, для яких спостерігається збільшення питомої ємності. Основною причиною такої поведінки, на нашу думку, є структурні зміни ПВМ, що відбуваються при високих температурах, а саме, ущільнення вуглецевої матриці, формування мікрообластей із впорядкованою шаруватою структурою (оскільки ПВМ, отримані із твердофазного прекурсору, відносяться до класу твердих вуглецевих матеріалів, то взаємного впорядкування таких областей одна відносно одної не існує) та первинних кластерів графіту.

Проаналізуємо, яку частку від загальної ємності становить величина питомої ємності на початковому етапі впровадження йонів літію $e_{поч} = C_{поч} / C_n \cdot 100\%$ і на плато $e_{плато} = C_{плато} / C_n \cdot 100\%$, де $C_{поч}$ – ємність, затрачена в діапазоні напруг 2,8 ÷ 0,5 В, $C_{плато}$ – ємність, затрачена при напругах, менших 0,5 В (табл. 2).

Таблиця 2

Розподіл ємності в ЛДС на основі ПВМ

Температура карбонізації, К	$e_{поч}$, %	$e_{плато}$, %
873	39	61
923	37	63
973	30	70
1023	28	72
1073	45	55
1123	53	47
1173	54	46
1223	52	48
1273	55	45
1323	48	52
1373	34	66

Цілком очевидно, що вибір напруги 0,5 В на розрядній кривій, при якій відбувається перехід від одного розрядного режиму до іншого, є суто умовним, проте така процедура дасть можливість встановити, який із параметрів структури ПВМ (загальна

площа поверхні (поверхня мікропор), об'єм пор (об'єм мікропор) чи середній діаметр пор) вносить максимальний вклад у перебіг електрохімічних процесів у досліджуваних матеріалах.

Проведений аналіз дав можливість встановити, що значення параметра $e_{поч}$ задовільно корелює із величиною питомої поверхні ПВМ [3]. Цей факт вказує на те, що у даному діапазоні напруг основні електрохімічні процеси пов'язані з протіканням реакцій на межі розділу електроліт/ПВМ. На користь цього свідчить і хід розрядної кривої, а саме тангенс кута нахилу, який характеризує швидкість протікання електрохімічної реакції. Зрозуміло, що завдяки високій рухливості йонів в електроліті та відсутності дифузійних обмежень найшвидше будуть відбуватися процеси саме на межі розділу двох фаз. При впровадженні йонів літію в ПВМ останні будуть зазнавати впливу з боку вуглецевої матриці та електростатичної взаємодії з іншими йонами літію. Тому такі процеси будуть протікати в часі повільніше, і їм відповідає майже горизонтальна ділянка на розрядній кривій. Що стосується параметра $e_{поч}$ та інших структурно-морфологічних величин, то чіткого взаємозв'язку між ними не існує. Не спостерігається однозначного взаємозв'язку між даними параметрами і параметром $e_{плато}$. Логічно припустити, що значення питомої ємності на плато не повинно залежати від величин, що описують властивості поверхні вуглецевого матеріалу, оскільки, як зазначалося вище, перебіг електрохімічних процесів в діапазоні напруг, нижче 0,5 В, пов'язаний із залученням саме мікросталічної структури частинок ПВМ, а не їх поверхні. Дійсно, співставляючи температурну залежність $e_{плато}$ (табл. 2) із температурною залежністю розмірів нанокластерів [2], з яких сформовано ПВМ, спостерігаємо відповідність між обома характеристиками. Таким чином, процес електрохімічного впровадження йонів літію в ПВМ носить стадійний характер. На першому етапі мають місце реакції на межі розділу електрод/електроліт, на другому – впровадження йонів літію в частинки ПВМ.

Потенціодинамічний аналіз процесу впровадження йонів літію в ПВМ

Більш детальну інформацію про перебіг електрохімічних процесів у ПВМ можна отримати з використанням методу, який носить назву циклічної вольтамперометрії чи потенціодинамічного аналізу [10]. Даний метод є одним з основних динамічних методів вивчення електродних процесів. За його допомогою отримують інформацію про ємність заряду та розряду, що пройшов через електрохімічну систему, потенціали окисно-відновних реакцій і ступінь оборотності струмоутворюючих реакцій [10].

Згідно результатів проведених досліджень форма вольтамперограм під час першого циклу заряду/розряду ПВМ, отриманих при різних температурах карбонізації, суттєво відрізняється (рис. 2).

Для всіх матеріалів перший розряд ЛДС пов'яза-

ний із декомпозицією розчинника та формуванням на поверхні катодного матеріалу йонно-провідного поверхневого твердотільного шару (ПТШ). Згідно [11], де досліджувався процес інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію у високо орієнтований піролітичний графіт методом циклічної вольтамперометрії, формування плівки ПТШ зумовлене двома процесами: інтеркаляцією сольватованих йонів літію при потенціалах, нижчих за 1 В, та відновлювальним розпадом розчинника на поверхні графітового електроду при менших потенціалах.

У нашому випадку формування ПТШ на поверхні ПВМ підтверджується результатами рентгенодифрактометричного аналізу (дифракційна крива отримана на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3 в

Cu K α -випромінюванні ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)), згідно якого на дифрактограмі (рис. 3) можна чітко виділити 2 піки в околі $38,6$ та $44,9^\circ$, що відповідають фазі LiF , яка характеризується кубічною симетрією (просторова група $Fm\bar{3}m$).

Хоча досліджувані нами ПВМ не належать до класу високоорієнтованих графітових матеріалів чи м'яких вуглеців, в яких спостерігається сильне впорядкування графенових шарів, логічно припустити, що процеси впровадження в них йонів літію будуть описуватися такими ж електрохімічними реакціями. Зокрема, на розрядній кривій для матеріалу, отриманого при 873 K , спостерігаються два піки в околі напруг $0,88$ і $0,57 \text{ В}$, які майже співпадають з положенням піків на вольтамперо-

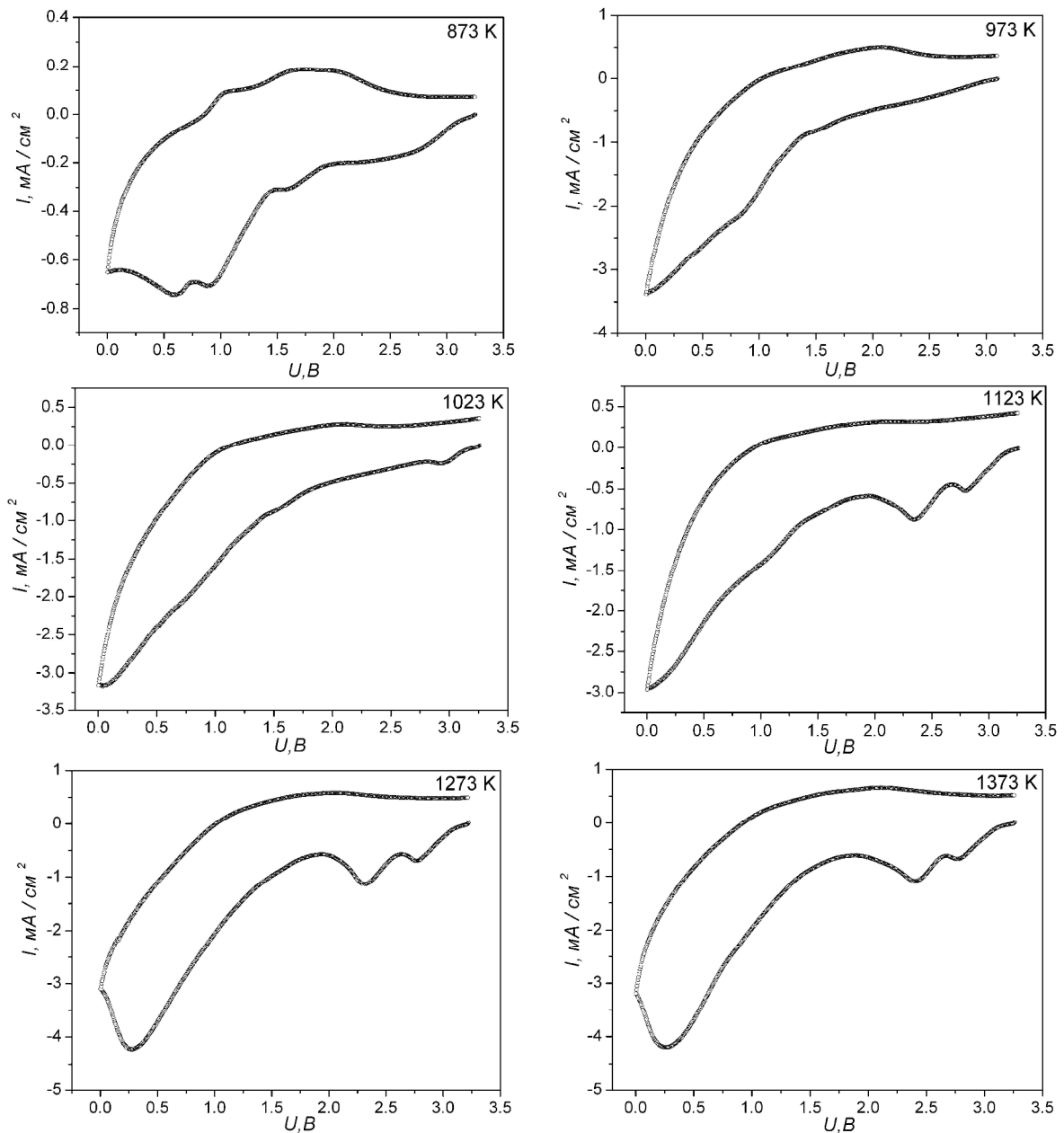


Рис. 2. Вольтамперограми першого циклу заряду / розряду ПВМ, отриманих при різних температурах карбонізації.

грамах, отриманих у роботі [11].

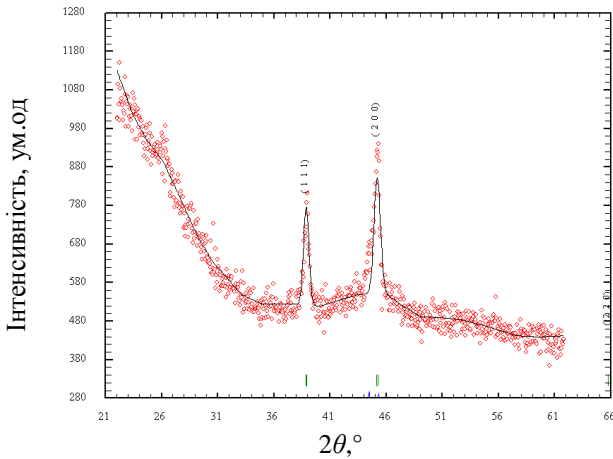


Рис. 3. Рентгенограма ПВМ, інтеркальованого йонами літію.

При збільшенні температури карбонізації до 973 К спостерігається поступове злиття цих піків в один та різке зростання катодного струму при потенціалах, нижче 1 В. Подальший ріст температури карбонізації призводить до появи на катодній кривій незначного за інтенсивністю піку (площею 0,4 мКл) в околі 2,92 В ($T = 1023$ К), його збільшення (4,6 мКл) ($T = 1073$ К) та розщеплення на два піки з максимумами при 2,81 і 2,35 В (площа кривих, що відповідають даним пікам становить 6,5 і 30 мКл відповідно) – $T = 1123$ К. При подальшому зростанні температури положення даних піків практично не міняється, а тільки спостерігається зміна його інтенсивності. Характерним є поява нового достатньо інтенсивного піку в околі 0,3 В (залежно від температури карбонізації площа під ним міняється від 135 до 165 мКл).

Таким чином, структурні та морфологічні зміни ПВМ при збільшенні температури карбонізації знаходять свій відгук на поведінці вольтамперометричних кривих. Виходячи із отриманих результатів, можна запропонувати наступну модель перебігу електрохімічних процесів в системах на основі ПВМ під час першого розряду. Для всіх зразків незалежно від температури карбонізації

спостерігаються два електрохімічні процеси, пов'язані із впровадженням йонів літію в ПВМ та формуванням на його поверхні ПТШ. Формування ПТШ на поверхні ПВМ відбувається у досить широкому інтервалі напруг: для ПВМ, отриманих при $T < 1023$ К, він починається при напругах, менших 2 В, тоді як для ПВМ, отриманих при $T \geq 1023$ К вже нижче 3 В починаються з'являтися максимуми на розрядній кривій, що відповідають за цей процес. Виокремити на розрядній кривій ділянку, яка відповідає за електрохімічне впровадження йонів літію і формування сполук впровадження типу Li_xC , досить важко, оскільки даний процес може збігатися в часі із формуванням ПТШ. Проте, виходячи із даних гальваностатичних досліджень, можна вважати, що процес формування сполук впровадження Li_xC починається при напругах, менших 0,5 В.

Зауважимо, що процес електрохімічного впровадження йонів літію в ПВМ носить необоротний характер (рис. 4). На розрядних кривих на другому і третьому циклах не тільки зникають всі піки, але й зменшується кількість перенесеного заряду, який затрачається на протікання електрохімічних процесів в системі (рис. 5, а).

Основними причинами необоротного споживання заряду, на думку авторів [12], є: відновлення функціональних груп, що містяться на поверхні частинок вуглецю в діапазоні напруг $3 \div 0,8$ В відносно Li / Li^+ , формування ПТШ за рахунок розпаду електроліту в діапазоні напруг $0,8 \div 0,2$ В та побічні реакції, що протікають поряд із процесам інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію (наприклад, реакції корозії сполуки Li_xC_6 , які вносять свій вклад у ріст плівки ПТШ).

У першу чергу це стосується процесу формування ПТШ, на який при першому розряді затрачається основна частка перенесеного заряду. Зокрема, необоротна емність після першого циклу становить понад 80 % для всіх ПВМ, тоді як після другого циклу її значення зменшується в середньому до 50 %.

Даний факт вказує на те, що формування пасиваційної плівки не завершується при першому розряді, а відбувається і при наступних циклах.

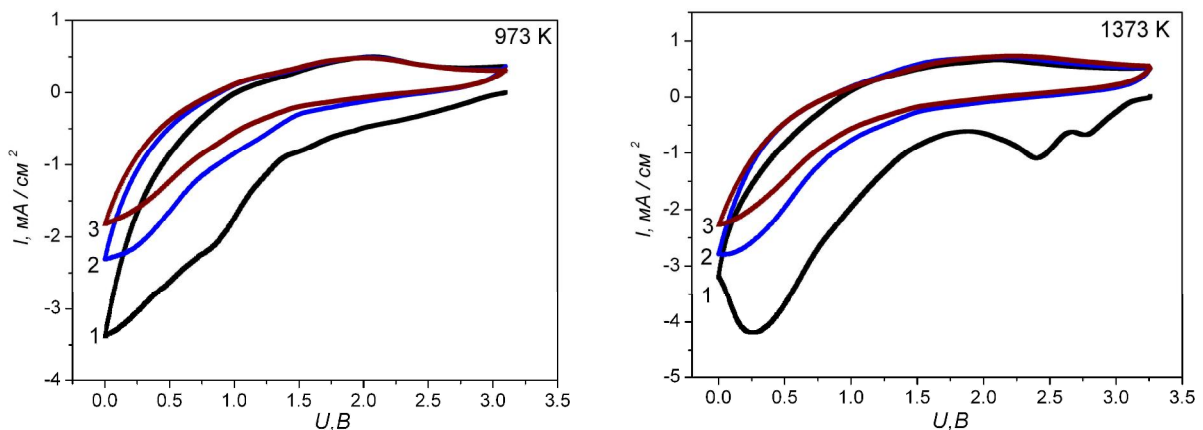


Рис. 4. Вольтамперограми перших трьох циклів заряду / розряду ПВМ (цифра біля кривої вказує номер циклу).

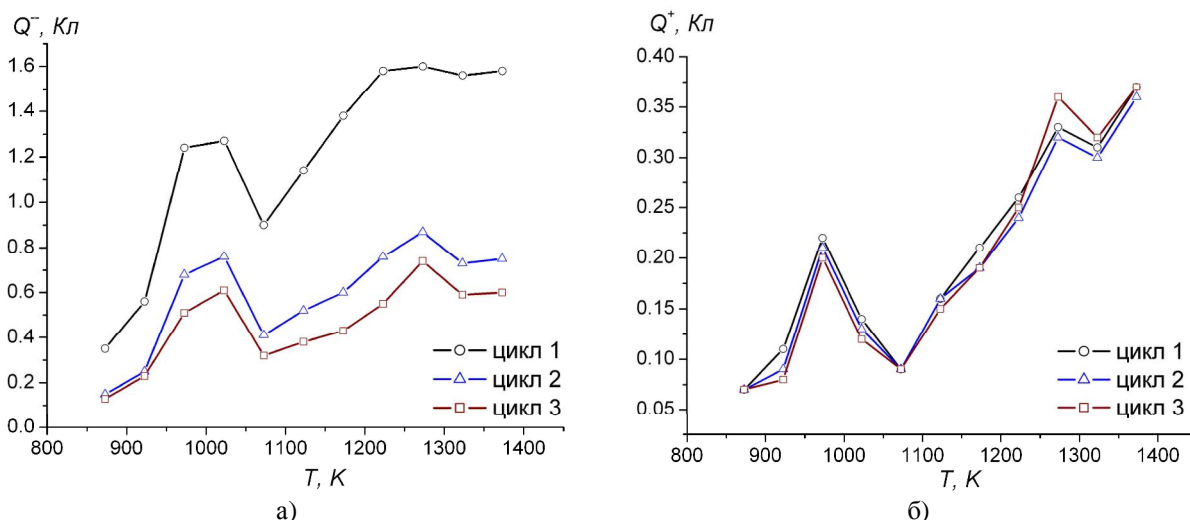


Рис. 5. Величина перенесеного заряду, що пройшов через електрохімічну систему у процесі розряду (а) і заряду (б), як функція температури карбонізації.

Зазначимо, що мінімум необоротної ємності припадає на електрохімічну систему на основі матеріалу, отриманого карбонізацією при 1023 К, що у поєднанні з результатами гальваностатичних досліджень (табл. 1), доводить найбільшу перспективність використання даного матеріалу як електроду для ЛДС.

Що стосується зарядної ємності, то її значення залишається практично незмінним впродовж перших трьох заряд/розрядних циклів (рис. 5, б), що пов'язано із протіканням оборотних електрохімічних процесів типу $xLi^+ + xe^- + C \in Li_xC$.

Висновки

Проведені дослідження дозволили з'ясувати, що питомі енергетичні параметри ЛДС залежать, в значній мірі, від структури та морфології ПВМ. Максимальним значенням питомої ємності (1138 мА·год/г) володіє електрохімічна система на основі зразка, отриманого при температурі карбонізації 1023 К, для якої основна частка перенесеного заряду (72 %) затрачується на формування сполук впровадження Li_xC .

З'ясовано, що процес електрохімічного впровадження йонів літію в ПВМ носить стадійний характер. У діапазоні напруг 3,3 ÷ 0,5 В електро-

хімічні процеси пов'язані з протіканням реакцій на поверхні матеріалу, що призводять до формування ПТШ, який відповідає фазі LiF , що характеризується кубічною симетрією (просторова група $Fm\bar{3}m$). При напругах, менших 0,5 В, відбувається формування неперервного ряду нестехіометричних сполук впровадження типу Li_xC згідно реакції $xLi^+ + xe^- + C \rightarrow Li_xC$. Значення питомої ємності, затраченої на першому етапі, корелює з величиною питомої поверхні ПВМ, а на другому – із розмірами нанокластерів, з яких сформовано ПВМ.

Формування ПТШ носить необоротний характер (на нього припадає понад 80 % затраченої впродовж першого розряду ємності) і не завершується після першого заряд/розрядного циклу. Незмінність величини зарядної ємності впродовж щонайменше трьох циклів вказує на оборотність процесів, пов'язаних із утворенням сполук впровадження Li_xC .

Мандзюк В.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;

Яремій І.П. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] I.A. Kedrinskij, V.E. Dmitrienko, I.I. Grudjanov, Litievye istochniki toka (Jenergoatomizdat, Moskva, 1992).
- [2] V.I. Mandzjuk, Ju.O. Kulik, N.I. Nagirna, I.P. Jaremij, Fizika i himija tverdogo tila 13 (3), 616 (2012).
- [3] V.I. Mandzjuk, R.P. Lisovskij, N.I. Nagirna, B.I. Rachij, Fizichna inzhenerija poverhni 11 (1), 112 (2013).
- [4] M.A. Pimenova, G.K. Ivahnjuk, A.O. Shevchenko, Issledovanie vlijanija kinetiki aktivacii na parametry poristoj struktury aktivnyh uglej, Jekologija, jenergetika, jekonomika. – (SPb. Sankt-Peterburgskij universitet, 176 2000).
- [5] V.I. Mandzjuk, B.I. Rachij, R.P. Lisovskij, R.I. Merena, Fizika i himija tverdogo tila 10 (3), 647 (2009).
- [6] P. Novak, D. Goers, M.E. Spahr, Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems (CRC Press Taylor & Francis Group, 263, 2010).
- [7] M. Noel, V. Suryanarayanan, J. Power Sources 111, 193 (2002).
- [8] Z. Ogumi, M. Inaba, Carbon anodes, ed. by W. van Schalkwijk and B. Scrosati, Kluwer Academic / Plenum publishers // Advances in lithium-ion batteries. – 2002. – R. 79-101.
- [9] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai, J. Electrochem. Soc. 140 (9), 2490 (1993).

- [10] M.R. Tarasevich, E.D. Serezhenko, A.V. Dribinskij, S.V. Shulepov, *Jelektrohimiya* 22 (2), 188 (1986).
[11] S.-K. Jeong, M. Inaba, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* 148 (9), A989 (2001).
[12] P. Novák, F. Joho, M. Lanz, B. Rykart, J.-C. Panitz, D. Alliata, R. Kötz, O. Haas, *J. Power, Sources* 97-98, 39 (2001).

V.I. Mandzyuk, I.P. Yaremiy

The Electrochemical Insertion of Lithium Ions into Porous Carbon Material

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine,
mandzyuk_vova@rambler.ru

The features of electrochemical insertion of lithium ions into porous carbon material (PCM) are explored by galvanostatic discharge and cyclic voltamperometry methods. PCM was obtained by hydrothermal carbonization of plant raw material in temperature interval of $873 \div 1373$ K. It is found out, that the given process carries a stage character which is accompanied a forming of solid state layer on the PCM particles surface and continuous row of non-stoichiometric insertion compounds Li_xC .

Keywords: porous carbon material, galvanostatic discharge, cyclic voltamperometry, specific capacity, specific energy.