

НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ РАН
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ
им. А.Н. ФРУМКИНА РАН
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «САТУРН»

**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ
В ЛИТIEВЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
СИСТЕМАХ**

Материалы XII Международной конференции
Краснодар, 1–6 октября 2012 г.

Краснодар
2012

УДК 544.6(063)
ББК 24.57я431(0)
Ф 94

Редакционная коллегия:

В.В. Галкин (отв. редактор), В.П. Несмеев (отв. секретарь), А.М. Скундин

Ф 94 Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: материалы XII Междунар. конф. / под ред. В.В. Галкина. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2012. 326 с.
ISBN 978-5-93491-455-5

Материалы конференции отражают результаты исследований последних лет по фундаментальным проблемам литиевых химических источников тока. Значительное внимание уделено синтезу и свойствам новых электродных и электролитных материалов, механизмам токообразующих и побочных процессов в литиевых источниках тока. Конференция проводилась на базе ОАО «Сатурн» и Кубанского государственного университета.

Адресуются научным и инженерно-техническим работникам, преподавателям, аспирантам и студентам вузов, специалистам в области электрохимии и электрохимической энергетики.

УДК 544.6(063)
ББК 24.57я431(0)

ISBN 978-5-93491-455-5

© Кубанский государственный университет, 2012
© Коллектив авторов, 2012

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВНЕДРЕНИЕ ИОНОВ ЛИТИЯ В НАНОКОМПОЗИТ $Al_2O_3 - C$

В.В. Букатюк, В.И. Мандзюк

Прикарпатский национальный университет им. Василя Стефаника
Украина, 76025, г. Ивано-Франковск, ул. Шевченко, 57
e-mail: v.bukatyuk@gmail.com

Одним из направлений поиска дешевых, экологически безопасных материалов с высокой энергетической емкостью является использование нанотехнологических подходов для их получения. Применение процесса интеркаляции как механизма возникновения токообразующих реакций в литиевых источниках питания дало возможность использовать в качестве катодных материалов достаточно широкий класс соединений: углеродные материалы [1, 2], слоистые халькогенидные, шпинельные соединения [3, 4]. В последнее время все больше внимания уделяется использованию в качестве электродных материалов дешевых и экологически безопасных оксидов металлов [5, 6]. Поскольку большинство из них имеет низкую электропроводимость, то при изготовлении электродов необходимо использовать токопроводящие добавки, чаще всего графит или сажу [7]. Однако таким способом нельзя предоставить электропроводимость всей поверхности наночастиц. Свободный доступ электронов обеспечивается к незначительной части поверхности только тех микроглобул, которые расположены извне агрегатов и контактируют с сажей. Более высокой энергетической емкости катодного материала можно достичь в результате применения композитного материала на основе наноразмерных частиц оксида и токопроводящей добавки.

В работе проводилось наложение графена на поверхность наночастиц Al_2O_3 , полученного жидкофазным и пироженным методом [8], а также измерение энергоемких и электрических параметров нанокompозитного материала $Al_2O_3 - C$ и элементов на их основе.

Для измерения удельной электропроводимости материалов использовали конденсаторную систему, которая состоит из двух металлических электродов, между которыми находится исследуемый образец. Исследования проводились на амплитудно-частотном анализаторе Autolab PGSTAT / FRA-2 (ECONHEMIE, Голландия) путем получения зависимости мнимой части Z'' сопротивления от действительной Z' в диапазоне частот $10^{-3} - 10^5$ Гц (рис. 1).

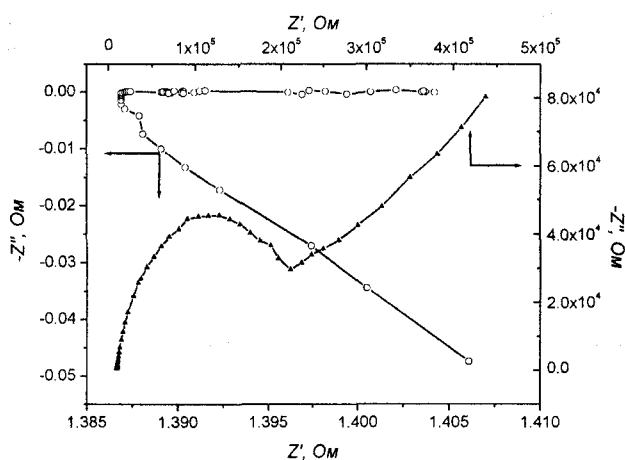


Рис. 1. Диаграммы Найквиста для композита $Al_2O_3 - C$ (— \circ —) и пироженного Al_2O_3 (— \blacktriangle —)

Катод изготовлялся из однородной смеси Al_2O_3 , токопроводящей добавки и связующего компонента в соотношении 86 : 10 : 4 % по массе. При формировании электрода на основе композита $Al_2O_3 - C$ токопроводящий агент не добавляли, применяли только связующую компоненту в количестве 4 мас. %. Анодом служил металлический литий, электролитом — одноионный раствор $LiBF_4$ в γ -бутиролактоне.

Электрохимическое внедрение ионов лития проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока 40 мкА/см^2 . Степень внедрения ионов лития рассчитывали по формуле $x = Mit/nFm$, удельную емкость $C_{\text{уд}} = It/m$, а удельную энергию $E_{\text{уд}}$ – как площадь под разрядной кривой $U = f(C_{\text{уд}})$.

Существенное различие диаграмм Найквиста для обоих образцов будет предопределять и разницу между удельной электропроводностью обоих образцов. На основе соотношений, приведенных в [9], с учетом геометрических параметров (толщины и диаметра материала) рассчитывались значения действительной, мнимой и полной электропроводности. Поскольку значение действительной части электрической проводимости для обоих образцов приблизительно на 2–4 порядка больше значения мнимой части проводимости, то вклад последней в полную проводимость композита незначителен. Представление частотных зависимостей (рис. 2) проводимости в полулогарифмических координатах дает возможность определить значение удельной электропроводности материала путем экстраполяции кривой к ее пересечению с осью σ (при $f \rightarrow 0$ имеем выход на постоянный ток).

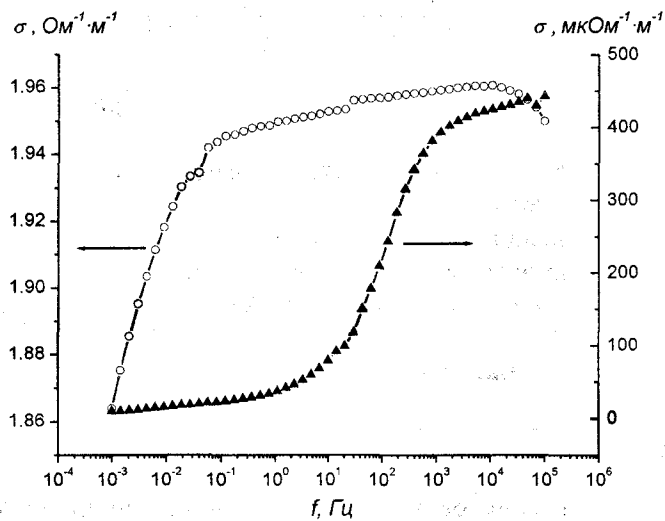


Рис. 2. Зависимость полной удельной электропроводности от частоты для композита $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ (—○—) и пирогенного Al_2O_3 (—▲—)

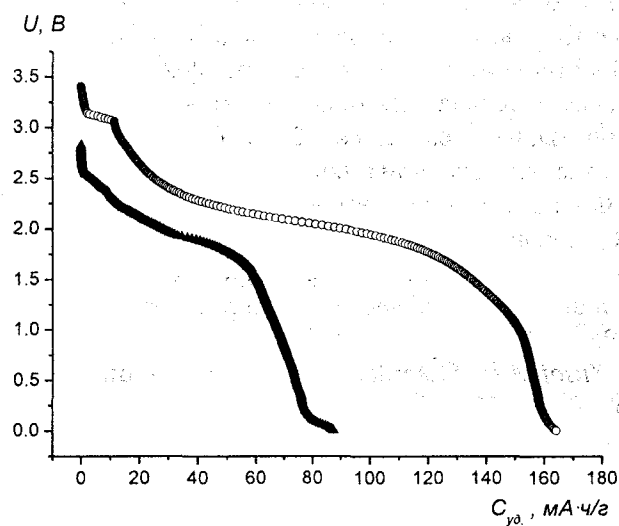


Рис. 3. Разрядные кривые на основе композита $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ (—○—) и пирогенного Al_2O_3 (—▲—)

Полученная таким образом величина полной удельной электропроводности составляет $1,81 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, что на 6 порядков выше значения электропроводности для чистого Al_2O_3

($4,3 \text{ мкОм}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$). Для пирогенного оксида алюминия вместе с токопроводящей добавкой значение удельной электропроводимости составляет $0,18 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, что в 10 раз меньше, чем для композитного материала. Основная причина такого различия – образование графеновых слоев на поверхности частиц пирогенного оксида алюминия в процессе синтеза композита, которые и обуславливают увеличение его удельной электропроводимости.

Из рис. 3 видно, что внедрение углерода в оксид алюминия дало возможность повысить электрохимический потенциал системы $\text{Li} | \text{Al}_2\text{O}_3$ с 2,8 до 3,4 В, что определяет в первую очередь больше значения удельной энергии при других одинаковых условиях. Согласно данным таблицы модификация пирогенного оксида алюминия углеродом дала возможность увеличить значения x и $C_{\text{уд}}$ в 2 раза по сравнению с исходным материалом, а удельную энергию – в 2,3 раза.

Разрядные характеристики литиевых источников тока на основе Al_2O_3

| Материал | x | $C_{\text{уд}}$, мА·ч/г | $E_{\text{уд}}$, Вт·ч/кг |
|------------------------------------|------|--------------------------|---------------------------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ | 0,63 | 164,2 | 322 |
| Al_2O_3 | 0,33 | 86,4 | 138 |

На разрядных кривых, которые для обоих образцов примерно одинаковые по виду, можно выделить участки, отвечающие за процессы формирования соединений внедрения типа $\text{Li}_x\text{Al}_2\text{O}_3$, а также предположительно, поверхностного твердотельного слоя, который состоит из фторидов и оксид-гидроксидов лития [10].

Таким образом, модификация пирогенного оксида алюминия углеродом позволяет не только повысить его удельную электропроводимость, но и увеличить энергоемкие параметры литиевых источников питания, изготовленных на его основе.

Библиографические ссылки

1. Wang C.S., Wu G.T., Li W.Z. Lithium insertion in ball-milled graphite // J. Power Sources. 1998. Vol. 76.
2. On the irreversible capacities of disordered carbons in lithium-ion rechargeable batteries / K. Guerin [et al.] // Electrochim. Acta. 2000. Vol. 45.
3. Первов В.С., Кедринский И.В., Махонина Е.В. Принципы подбора катодных материалов для циклируемых литиевых батарей // Неорганические материалы. 1997. Т. 33, № 9.
4. Ольшанская Л.Н. Положительные электроды для литиевых аккумуляторов: проблемы, направления выбора // Электрохимическая энергетика. 2002. Т. 2, № 2.
5. Электрохимическая интеркаляция ионов лития в α -кварц / Б.К. Остафийчук [и др.] // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2006. Т. 4, № 3.
6. Электрохимическая интеркаляция ионов лития в мезопористый диоксид кремния / В.И. Мандзюк [и др.] // Физика и химия твердого тела. 2010. Т. 5, № 2.
7. Кедринский И.А., Дмитриенко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники тока. М., 1992.
8. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V. Morphological and structural features of individual and composite nanooxides with alumina, silica and titania in powders and aqueous suspensions // Powder Technology. 2009. Vol. 195.
9. Abdullah M.H., Yusoff A.N. Complex impedance and dielectric properties of an Mg-Zn ferrite // J. Alloys and Compounds. 1996. Vol. 233.
10. Balbuena Perla B., Wang Y. Lithium-ion batteries: solid-electrolyte interphase. London, 2004.

| | |
|--|-----|
| <i>Ярмоленко О.В.</i> Фундаментальные основы создания литиевых источников тока для области низких температур | 106 |
| ЭЛЕКТРОДЫ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АКУМУЛЯТОРОВ..... | |
| <i>Антипов Е.В., Хасанова Н.Р., Дрожжин О.А.</i> Новые катодные материалы для литиевых аккумуляторов | 109 |
| <i>Артамонов С.В.</i> Обеспечение надежности и высоких удельных характеристик литиевых источников тока новыми технологиями | 110 |
| <i>Базанов М.И., Юрина Е.С., Минь До Нгок, Березина Н.М., Петров А.В.</i> Органические комплексы с металлами – катализаторы катодов химических источников тока | 112 |
| <i>Бердников А.Е., Гусев В.Н., Кулова Т.Л., Мироненко А.А., Наумов В.В., Попов А.А., Рудый А.С., Скундин А.М., Чурилов А.Б.</i> Технологические особенности изготовления анодов литий-ионных аккумуляторов на основе кремния | 115 |
| <i>Брежестовский М.С., Чемезов О.В., Аписаров А.П., Бушкова О.В.</i> Получение нановолокон кремния и испытание композита кремний – графит в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов с твердым полимерным электролитом..... | 118 |
| <i>Будзуляк И.М., Гуменюк Л.М., Ильницкий Р.В., Колковский П.И., Сичка М.Я.</i> Литиевые источники тока на основе диоксида титана, допированного цирконием | 121 |
| <i>Букатюк В.В., Мандзюк В.И.</i> Электрохимическое внедрение ионов лития в нанокompозит $Al_2O_3 - C$ | 124 |
| <i>Воробьев И.С., Смирнов С.Е., Жорин В.А., Смирнов С.С.</i> Исследование электродов на основе литий-титан фосфатов | 127 |
| <i>Гасюк И.М., Бойчук А.М., Угорчук В.В., Сичка М.Я., Ковальшын Т.Я.</i> Кинетика интеркаляции лития в модифицированную марганцевую шпинель | 130 |
| <i>Гасюк И.М., Угорчук О.М., Кайкан Л.С., Депутат Б.Я., Сичка М.Я.</i> Определение коэффициента диффузии ионов лития в Fe_3O_4 методом импедансной спектроскопии..... | 134 |
| <i>Гасюк И.М., Угорчук В.В., Угорчук О.М., Мокляк В.В., Яремий И.П., Бойчук А.М.</i> Нестехиометрические керамические композиты системы $TiO_2 - Fe_2O_3 - Li_2O$ как перспективные катодные материалы литиевых источников тока | 137 |
| <i>Глоба Н.И., Присяжный В.Д., Сирош В.А.</i> Характеристики пиритового электрода в соль-сольватных электролитах тетраглим – литиевая соль | 141 |
| <i>Горшков В.С., Царев Б.А.</i> Синтез и свойства композиций титанат лития – углерод..... | 144 |
| <i>Drozhdzhin O.A., Maduar S.R., Khasanova N.R., Vorotyntsev M.A., Antipov E.V.</i> Li-ion diffusion in $Li_xNb_9PO_{25}$ | 147 |
| <i>Журавлёв В.Д., Нефедова К.В., Щеголдин С.И.</i> Постановка на производство катодного материала $Li_{0.1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O_2$ | 150 |
| <i>Зотова А.Е., Махонина Е.В., Дубасова В.С., Николенко А.Ф., Пономарева Т.А., Аботурова Н.В., Политов Ю.А., Гонтарь И.В., Кедринский И.А., Первов В.С.</i> Влияние нанопокровов на основе углерода и оксидов алюминия на свойства катодных материалов | 153 |
| <i>Качибая Э.И., Пакидзе Т.В., Имнадзе Р.А.</i> Катодный материал для li-ионных аккумуляторов на основе нанокристаллической шпинели $LiMe_xNi_{0.5-x}Mn_{1.5}O_4$ | 156 |
| <i>Кедринский И.А., Махонина Е.В., Первов В.С., Ткачук С.А., Чудинов Е.А.</i> Характеристики катода лия с гель-полимерным электролитом | 158 |
| <i>Клёнушкин А.А., Евдокимов М.И., Медведев Б.С., Кабиров Ю.В., Шукаев И.Л.</i> Исследование оксидов и фосфатов железа (III) в качестве катода литиевых аккумуляторов..... | 161 |