

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова

ТЕЗИСЫ

II Международной научной конференции
«Наноструктурные материалы – 2010:
Беларусь–Россия–Украина»

НАНО 2010

19–22 октября 2010 г.
Киев, Украина

Интеркаляция ионов лития в ультрадисперсный рутил: структурные и электрохимические исследования

В. О. Коцюбинский, В. Л. Челядын, В. И. Мандзюк, В. В. Дмитрук, М. М. Дудидра

*Прикарпатский национальный университет им. Василия Стефаника, Ивано-Франковск, Украина
v_kotsybynsky@mail.ru*

Одним из наиболее перспективных путей повышения удельных энергетических характеристик литиевых источников тока (ЛИТ) является использование в качестве катодного материала (КМ) нанодисперсных форм окислов металлов, в частности диоксида титана. Увеличение емкости достигается повышением эффективности внедрения ионов Li^+ в структуру КМ в результате роста его удельной поверхности и уменьшения длины диффузионных путей носителей заряда, а также при формировании на поверхности частиц КМ слоев литий — содержащих фаз.

Образцы нанодисперсного рутила были получены с использованием золь-гель метода, (гидролиз TiCl_4 раствором HCl). Коагуляция золя осуществлялась введением в реакционную среду этилового спирта. После осаждения материал просушивался при 150°C на протяжении 3 часов. Согласно данным рентгеновского дифракционного анализа полученный материал – рутильная полиморфная модификация TiO_2 . Для исходного материала характерна стержневидная форма областей когерентного рассеивания (ОКР) с осью ориентированной вдоль кристаллографического направления $[001]$ и усредненными размерами 7×3 нм. Согласно с электронно-микроскопическими данными материал представляет собой систему сферических агломератов с размерами 100-500 нм, состоящих из стержневидных частиц.

Материал был использован при подготовке катодной композиции для модельных ЛИТ, разряд которых осуществлялся в гальваностатических условиях. Ход кривой изменения напряжения открытой цепи (НОЦ) при увеличении степени внедрения связан с доминированием на разных этапах вкладов различных процессов: интеркаляция в структуру, формирование двойного электрического слоя (ДЭС), изменения фазового состава материала и морфологии его поверхности. Кинетика процесса разряда ЛИТ исследовалась методом измерения электродвижущей силы с использованием триэлектродной схемы. Поляризационный электрод и электрод сравнения изготавливались из литиевой фольги; рабочий электрод – никелевая сетка с исследуемым материалом в композиции с ацетиленовой сажой и тефлоном. В качестве электролита использовался 1M LiBF_4 в γ -бутиролактоне. Исходя из импедансно-спектроскопических данных выделены три этапа процесса, которым соответствуют диапазоны степени внедрения $0 < x \leq 0,34$, $0,49 \leq x \leq 0,63$ и $0,67 \leq x \leq 0,88$. Для фитинга диаграмм Найквиста, описывающих процесс катодной поляризации на всех этапах процесса внедрения, использована эквивалентная схема (ЭС), которая при различных значениях параметров, характеризующих ее элементы, обобщает модели Войта и адсорбционную модель ($0 < x \leq 0,63$) или модель Рэндлса ($x \geq 0,67$). Параллельно с внедрением ионов Li^+ в катодный материал осуществляется их адсорбция на поверхности частиц TiO_2 и формирование двойного электрического слоя. Осуществлен анализ изменения численных значений параметров эквивалентных схем с ростом степени внедрения, рассчитаны коэффициенты диффузии ионов Li^+ , показано присутствие при разряде ЛИТ двух кинетических процессов с различными временными постоянными.