

УДК 544.6.076.324.2+546.824

Н.И. Глоба, А.В. Потапенко, В.Д. Присяжный, Т.В. Лесничая, С.А. Кириллов

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО TiO₂
В СОЛЬ-СОЛЬВАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

Методами гальваностатического циклирования исследовано электрохимическое поведение наноразмерного TiO₂ в сольватных электролитах на основе систем соль лития—глимовый растворитель. Установлена взаимосвязь между составом сольвата, удельной емкостью и напряжением разряда TiO₂. Рассчитанные с использованием метода гальваностатического титрования коэффициенты диффузии (D) ионов лития составляют 10^{-11} — 10^{-12} см²/с, а зависимость D от степени интеркаляции имеет U-образный вид, характерный для TiO₂.

ВВЕДЕНИЕ. Оксид титана является перспективным электродным материалом для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), что вызвано его относительно высокой удельной емкостью, стабильной при длительном циклировании [1]. Существенное преимущество анодов на основе TiO₂ заключается в возможности использования более широкого круга электролитов, чем в случае анодов на основе графита, что позволяет расширить область применения литий-ионных источников тока.

TiO₂ характеризуется наличием нескольких кристаллических структур — анатаза, рутила, брукита. Рутил — наиболее распространенная и термодинамически устойчивая форма TiO₂, но его применение в ЛИА ограничено низкой электрохимической активностью. В отличие от рутила анатаз имеет более высокую удельную емкость, устойчивую при многократном заряд-разрядном циклировании. Известно [2], что кинетика внедрения катиона лития в анатаз контролируется твердофазной диффузией и определяется фарадеевским процессом с теоретической емкостью 335 мА·ч/г или 1307 мА·ч/см³ с плотностью энергии 950 Вт·ч/кг. Если количество внедряемого лития не превышает 0.5 моль (в расчете на одну молекулу TiO₂), обратимая удельная емкость при циклировании изменяется мало и соответствует 160—170 мА·ч/г при напряжении в конце разряда 1.5—1.4 В. Дальнейшее увеличение концентрации Li⁺ в структуре TiO₂ приводит к снижению удельной емкости при циклировании.

Разрядная емкость и напряжение разряда также могут зависеть от состава неводного электролита. Природа компонентов, входящих в электролит, определяет его удельную электропроводность,

электрохимическую и термическую устойчивость, а также сопротивление твердоэлектролитной пленки (ТЭП), формирующейся на электродной поверхности [3, 4]. Существование ТЭП на поверхности электродных материалов литиевых аккумуляторов отмечено не только для литиевого и углеродного электродов, но и для катодов на основе сложных оксидов переходных металлов — LiMn₂O₄, LiNiO₂, LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ и, по мнению авторов работы [5], является общим явлением для всех электродных материалов литиевых источников тока. Характеристики ТЭП (толщина и сопротивление) зависят от потенциала электрода, природы интеркаляционного материала, а также состава электролита, разложение которого при потенциалах ниже 1.5 В может значительно изменять эксплуатационные характеристики электродных материалов. В связи с этим исследование кинетики процесса внедрения Li⁺ в TiO₂ в зависимости от состава электролита является актуальной задачей. Это особенно важно для электролитов на основе жидких сольватов, которые в отличие от низкоконцентрированных электролитов содержат значительное количество соли (до 0.5 мол.дол.) [6]. Их преимущества — повышенная термическая устойчивость, широкое окно потенциалов электрохимической стабильности, относительно высокая электропроводность. Перечисленные факторы позволяют считать, что электролиты на основе сольватов способны составить альтернативу ионным жидкостям. Тем не менее систематические исследования электрохимического поведения электродных материалов в таких электролитах практически отсутствуют. Поэтому настоящая работа была направлена на определение взаимосвязи между соста-

© Н.И. Глоба, А.В. Потапенко, В.Д. Присяжный, Т.В. Лесничая, С.А. Кириллов, 2010

вом сольватов на основе систем литиевая соль—глимовый растворитель и кинетикой интеркаляции—деинтеркаляции Li^+ в нанодисперсный оксид титана. С использованием комплекса электрохимических методов исследований было оценено влияние электропроводности электролитов и коэффициента диффузии Li^+ в TiO_2 на величину разрядной емкости, напряжение разряда и устойчивость разрядных характеристик наноразмерного TiO_2 при циклировании в паре с литиевым анодом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. TiO_2 со средним размером частиц ~ 12 нм и удельной поверхностью ~ 132 м²/г был синтезирован по методике [7]. Катоды готовили, смешивая порошок TiO_2 с электропроводной добавкой (карбонизированной сажей) и связующим на основе поливинилидендифторида (ПВДФ) в весовом соотношении 8:1:1. Как растворитель использовали диметилацетамид. Гомогенизированную пасту из смеси связующего, TiO_2 и электропроводной добавки наносили на сетку из нержавеющей стали, приваренной к корпусу дискового элемента 2016 и сушили при температуре 120 °С в течение 5—6 ч. Масса активного вещества на поверхности катода составляла 5—7 мг/см² при толщине покрытия 70—100 мкм. Все операции, связанные с приготовлением электролитов, сборкой ячеек и дисковых элементов проводили в сухом перчаточном боксе.

Электролиты готовили, используя линейные эфиры (Fluka): моноглим (MG), диглим (DG), тетраглим (TG), в которых растворяли соли лития — трифторметансульфонат LiCF_3SO_3 (LiTf, Aldrich) или бис-трифторметансульфонимид $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI, Fluka). Низкоконцентрированный раствор перхлората лития в смеси этиленкарбоната (ЭК, Merck) и диметилкарбоната (ДМК, Aldrich) был использован в качестве электролита сравнения. Составы электролитов приведены в таблице.

Электрохимические исследования выполняли при температуре 25 °С в трехэлектродных герметичных стеклянных ячейках и в элементах дисковой конструкции в габаритах 2016. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода был использован металлический литий.

Удельную электропроводность (κ) в интервале температур 25—60 °С рассчитывали на основе спектров импеданса, полученных в интервале частот 100—1 кГц в ячейке с платиновыми электродами. Годографы импеданса получали с помощью импедансметра Z2000 (Элинс, Россия); для гальваностатических исследований применяли модули

Состав и удельная электропроводность используемых электролитов

Электродит	Состав электролита	Удельная электропроводность, мСм/см	
		25 °С	60 °С
1	0.075LiClO ₄ – 0.462EC – 0.463DMC	9.40	16.40
2	0.33LiTFSI – 0.67MG*	3.08	10.25
3	0.5LiTFSI – 0.5TG	1.65	7.30
4	0.33LiTf – 0.67MG**	2.23	5.08
5	0.33LiTf – 0.67DG**	0.77	1.96
6	0.42LiTf – 0.58TG	0.633	1.99

* Соль-сольватные растворы; ** жидкие сольваты.

УЗР 0,03-10 (Бустер, Россия); температуру в процессе всех исследований задавали и поддерживали при помощи хладотермостата ХТ-80А (Альтавир, Украина).

Коэффициенты диффузии Li^+ в твердой фазе TiO_2 определяли методом гальваностатического титрования, который был предложен в работе [8] и наиболее часто используется при определении коэффициентов диффузии Li^+ в катодных материалах литиевых ХИТ. Согласно методу, расчет коэффициента диффузии проводится на основании экспериментальных кривых потенциал — время, полученных при импульсном наложении небольших значений постоянного тока. После завершения релаксационных процессов определяется новое значение потенциала электрода, соответствующее изменившемуся составу электрода. Обработка релаксационных кривых позволяет построить квазиравновесную зависимость потенциал—концентрация лития, дифференцируя которую, определяют значения, необходимые для расчета коэффициента диффузии. Гальваностатическую поляризацию электрода проводили ступенчатым наложением тока плотностью 0.1 мА/см² с выдержкой после отключения тока (релаксацией) в течение 4 ч. Для расчета брали начальные линейные участки кривой $dU-d\sqrt{\tau}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. К основным факторам, способным влиять на кинетику процессов интеркаляции ионов лития, относятся: сопротивление электролита, находящегося в межсепарационном зазоре и в пористой структуре элект-

трода, которое повышает общее омическое сопротивление системы электрод—электролит и в результате приводит к снижению разрядного напряжения и удельной разрядной емкости; коэффициент диффузии Li^+ в твердой фазе TiO_2 ; сопротивление переноса ионов Li^+ через границу электрод—электролит, включая и сопротивление поверхностной ТЭП.

Перечисленные факторы определяют электрохимические характеристики интеркаляционных электродов и зависят от состава электролита, а именно, от природы аниона литиевой соли и апротонного растворителя.

При комнатной температуре все исследуемые составы электролитов представляли собой жидкости, удельная электропроводность которых при температурах 25 и 60 °С приведена в таблице.

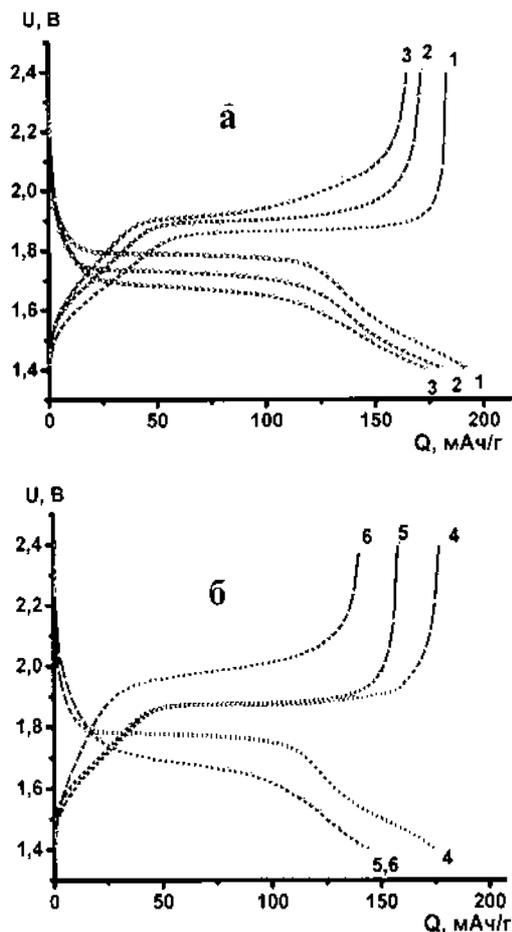


Рис. 1. Заряд-разрядные характеристики TiO_2 (для 3-го цикла): $i = 0.1 \text{ mA/cm}^2$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам электролитов в таблице.

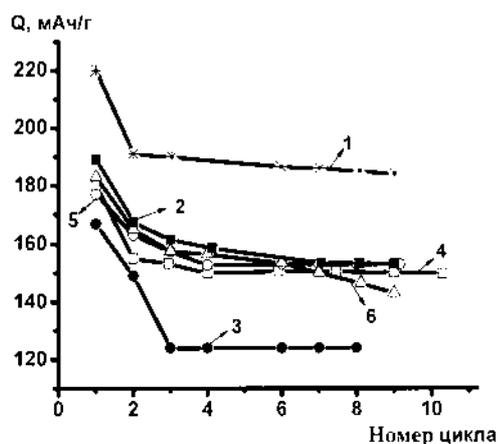


Рис. 2. Изменение удельной емкости TiO_2 от номера цикла. Ток заряда равен току разряда (0.1 mA/cm^2). Диапазон напряжений циклирования 1.4—2.4 В.

При 25 °С для электролитов характерны относительно невысокие значения k , в основном зависящие от свойств растворителя, и на их величину природа аниона литиевой соли влияет в малой степени. Полученные зависимости могут быть объяснены значительным вкладом вязкости растворителя, которая, как правило, определяется молекулярной массой линейного эфира. При повышенных температурах влияние природы аниона литиевой соли на величину k усиливается, что связано со снижением вязкости растворителя.

Заряд-разрядные характеристики TiO_2 -электродов характеризуются наличием площадки устойчивого напряжения разряда в интервале 1.8—1.6 В (рис. 1). Удельная разрядная емкость (Q), полученная на этой площадке, соответствует 100—120 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$. Затем разрядное напряжение медленно снижается и Q при напряжении в конце разряда 1.4 В принимает значения от 150 до 180 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ и зависит от природы компонентов, составляющих электролит (рис. 2).

Общим для всех типов электролитных систем является более высокое значение Q первого цикла по сравнению с последующими. Примерно к третьему циклу значение удельной емкости стабилизируется. Увеличение плотности тока ведет к снижению Q (рис. 3). Кинетика процесса разряда зависит от состава электролита, однако его электропроводность не является основным определяющим фактором, способным изменять удельную емкость и напряжение разряда.

С целью определения влияния состава элек-

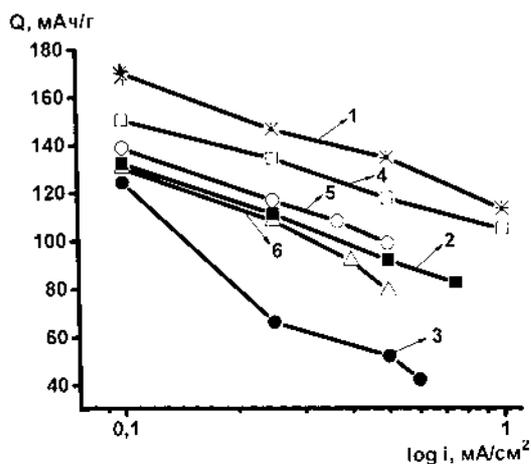


Рис. 3. Зависимость удельной емкости TiO_2 от плотности тока разряда. Здесь и на рис. 4 номера кривых соответствуют номерам электролитов в таблице.

тролита на процесс твердофазной диффузии были рассчитаны значения коэффициентов диффузии Li^+ в структуру TiO_2 .

Коэффициенты диффузии рассчитывали, исходя из экспериментальных зависимостей $dE-dx$ и $dU-d\sqrt{\tau}$ при различных степенях интеркаляции в соответствии с уравнением:

$$D = (4/\pi) \cdot (V_m/SFz_i)^2 \cdot [I_0(dE/dx)/(dU/d(\sqrt{\tau}))]^2,$$

где D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; τ — время импульса тока, с; V_m — мольный объем TiO_2 ($20.78 \text{ см}^3/\text{моль}$); S — площадь поверхности раздела электрод—электролит, см^2 ; F — постоянная Фарадея, Кл; z_i — количество электронов, участвующих в реакции; I_0 — величина подаваемого импульса тока, А; E — установившееся значение электродного потенциала после завершения релаксационного процесса, В; U — потенциал TiO_2 под током, В.

Полученные квазиравновесные кривые, построенные в координатах $E-x(\text{Li}_x\text{TiO}_2)$ незначительно отличаются друг от друга и показывают слабое изменение потенциала от концентрации лития в твердой фазе вплоть до 0.266 моль Li^+ на моль TiO_2 (рис. 4, б). Дальнейшее снижение потенциала электрода связано, скорее всего, с началом структурных превращений в кристаллической решетке TiO_2 .

Зависимости $\lg D-x$ имеют U-образную форму с минимумом в интервале концентраций лития 0.15—0.25 моль (рис. 4, а). Незначительные отличия в их значениях для различных составов элек-

тролитов практически исчезают при концентрации Li^+ в структуре TiO_2 , приближающейся к 0.266 моль, что соответствует началу снижения разрядного напряжения на квазиравновесной кривой. Значения D , полученные различными авторами для TiO_2 -электродов, характеризуются существенным разбросом — от 10^{-10} до $10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ [9—14], и зависят не только от природы TiO_2 , но и от метода их определения. Максимальное значение D , полученное авторами работы [13], составляло $10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$.

В целом значения коэффициента диффузии Li^+ в TiO_2 являются относительно низкими, что объясняется характерной для TiO_2 туннельной структурой [9, 14]. Минимум на кривой $\lg D-f(x)$ обусловлен наличием взаимного притяжения ионов лития в структуре материала “хозяина” [15]. Это подтверждается незначительным изменением dE/dx в интервале $dx=0.05-0.25$ моль. Дальней-

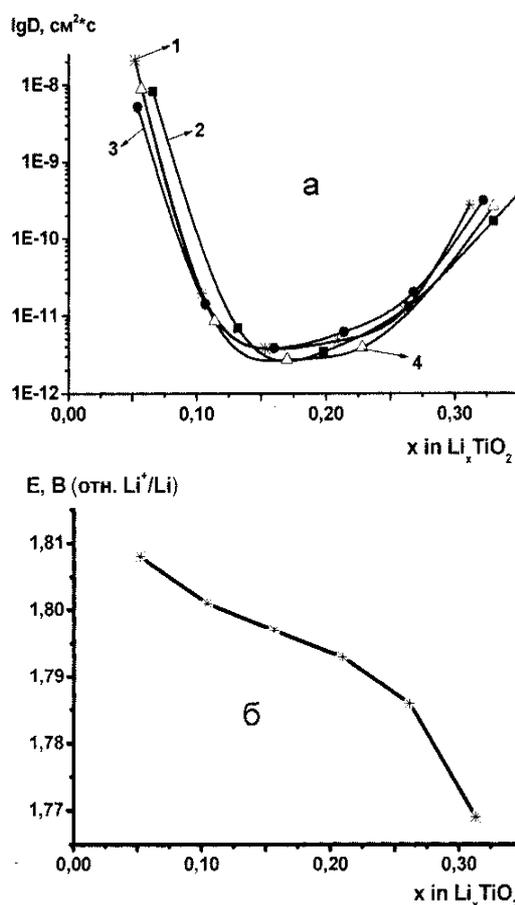


Рис. 4. а — Зависимость коэффициента диффузии от степени интеркаляции лития в структуру TiO_2 ; б — квазиравновесная кривая для электролита 1.

шее разупорядочение структуры TiO_2 ведет к росту D . Таким образом, коэффициенты диффузии Li^+ в твердую фазу TiO_2 практически не зависят от состава электролита и не могут оказывать существенного влияния на характер разрядной кривой.

ВЫВОДЫ. Методами гальваностатического циклирования исследованы физико-химические и электрохимические свойства системы $\text{Li}-\text{TiO}_2$ в сольватах и соль-сольватных электролитах. Показано, что кинетика процесса разряда TiO_2 зависит от состава электролита, но не находится в прямой зависимости от его электропроводности. Значения коэффициентов диффузии лития, определенные с использованием метода гальваностатического титрования, имеют U-образный вид с минимумом на кривой $\lg D-x$ в интервале $dx=0.15-0.275$ моль. Полученные значения коэффициентов диффузии составляют $10^{-10}-10^{-12}$ cm^2/s и практически не зависят от состава электролита. Минимальное расхождение получено для $dx=0.260-0.265$ моль, что соответствует началу перегиба на квазиравновесной кривой, то есть началу образования новой фазы.

Величины D , рассчитанные нами, не могут быть приняты полностью как объясняющие механизмы внедрения Li^+ в твердую фазу TiO_2 в зависимости от состава электролитной системы, поскольку не учитывают омического сопротивления ТЭП, свойства которой зависят и от природы литиевой соли, и от состава используемых растворителей.

РЕЗЮМЕ. Методами гальваностатичного циклювання досліджено електрохімічну поведінку нанорозмірного TiO_2 у сольватних електролітах на основі систем сіль літію—глімовий розчинник. Встановлено взаємозв'язок між складом сольвату, питомою ємністю і напругою розряду TiO_2 . Розраховані з використанням методу гальваностатичного титрування коефіцієнти дифузії (D) йонів літію складають $10^{-11}-10^{-12}$ cm^2/s , а залежність D від ступеня інтеркаляції має U-подібний вигляд, що є характерним для TiO_2 .

SUMMARY. Electrochemical characteristics of nano-size TiO_2 in electrolyte based on salt-solvate systems, which includes lithium salts and glyme solvents, was investigated by method of galvanostatic cycling. Relationship between electrolyte composition and electrochemical performance of TiO_2 , such as specific capacity (Q), discharge potential and dependence of Q on the current discharge was established. Diffusion coefficient (D) for lithium ions was calculated from data obtained by galvanostatic intermittent titration technique. It was estimated that D depends on the concentration of Li^+ in TiO_2 structure and is as much as 10^{-12} cm^2/s .

1. Yang Z., Choi D., Kerisit S. et al. // Power Sources. -2009. -**192**, № 2. -P. 588—599.
2. Kavan L., Rathousky J., Gratzel M. et al. // Microporous and Mesoporous Materials. -2001. -**44-45**, № 1. -P. 653—659.
3. Markovsky B., Levi M.D., Aurbach D. // Electrochem. Acta. -1998. -**43**, № 16—17. -P. 2287.
4. Xu K. // Chem. Rev. -2004. -**104**, № 10. -P. 4303—4417.
5. Чуриков А.В., Зобенкова В.А., Придатко К.И. // Электрохимия. -2004. -**40**, № 1. -С. 74—80.
6. Потапенко О.В., Крамаренко О.А., Присяжний В.Д. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. -2002. -Вип. 42, ч. 2. -С. 149—150.
7. Чернухин С.И., Кириллов С.А., Лесничая Т.В., Присяжний В.Д. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. Сер. Хім. -Вип. 12(35). -№ 648. -С. 242—245.
8. Weppner W., Huggins R.A. // J. Electrochem. Soc. -1977. -**124**, № 10. -P. 1569—1578.
9. Attia A., Zukalova M., Rathousky J. et al. // J. Solid State Electrochem. -2005. -**9**, № 9. -P. 138—145.
10. Wakihara M., Li G., Ikuta H., Uchida T. // Solid State Ionics. -1996. -**86-88**, № 2. -P. 907—909.
11. Kavan L., Fattakhova D., Krtil P. // J. Electrochem. Soc. -1999. -**146**, № 4. -P. 1375—1379.
12. Krol R., Goossens A., Schoonman J. // J. Phys. Chem. B. -1999. -**103**, № 34. -P. 7151—7159.
13. Stromme M., Niklasson G.A., Granqvist C.G. // Solid State Comm. -1995. -**96**, № 3. -P. 151—154.
14. Lindsom H., Sodergren S., Solbrand A. et al. // J. Phys. Chem. B. -1997. -**101**, № 39. -P. 7710—7716.
15. Коровин Н.В. // Электрохимия. -1999. -**35**, № 6. -С. 738—746.