

Электрохимическое внедрение лития в нанокompозиты «алмаз–пироуглерод»

© Т.Л. Кулова, Ю.Е. Евстефеева, Ю.В. Плесков, А.М. Скундин, В.Г. Ральченко*, С.Б. Корчагина**, С.К. Гордеев**

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
119071 Москва, Россия

* Институт общей физики Российской академии наук,
Москва, Россия

** Центральный научно-исследовательский институт материалов,
Санкт-Петербург, Россия

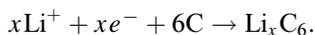
Изучено электрохимическое поведение композиционных материалов на основе наноалмаза (NDC) и карбала: катодное внедрение Li из раствора LiPF₆ в смеси пропиленкарбоната и диэтилкарбоната. Количество внедрившегося в композит лития монотонно увеличивается с ростом содержания неалмазного углерода. Сделан вывод о том, что электрохимически активной фазой в композитах является графитоподобный углерод, распределенный в нано-(микро-)алмазном каркасе. Интеркаляционная емкость карбала составляет ~ 33 mA·h на 1 g графитоподобного углерода.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-32045).

1. Введение

Углеродные нанокompозиционные материалы „нано-алмаз–пироуглерод“ (NDC) [1] представляют собой модельный объект для изучения различных явлений в углеродных наноматериалах. В NDC частицы наноалмаза размером 4–5 nm связаны в единый композит углеродной графитоподобной матрицей, которая располагается тонким слоем — менее 1 nm — на поверхности алмазных частиц. Образцы NDC различаются по соотношению количеств алмазной и графитоподобной фаз; площадь их удельной поверхности составляет от 220 до 350 m²/g. В NDC сохраняется большая открытая пористость. Ранее NDC исследовали как материал для катодов полевой эмиссии, сорбции, подложек для осаждения алмазных пленок [1].

В настоящей работе изучено катодное внедрение Li в композитные электроды. Электроды на основе углерода широко используются в литий-ионных аккумуляторах [2]. В таких аккумуляторах отрицательным электродом является интеркаляционное соединение лития с углеродом. При заряде такого электрода, т.е. при его катодной поляризации в растворе соли лития в органическом растворителе, происходит разряд Li⁺ и внедрение (интеркаляция) Li в кристаллическую решетку углерода



При внедрении лития в графит значение x изменяется от 0 до 1. Интеркаляционная емкость графита составляет, следовательно, один атом Li на шесть атомов C или с учетом закона Фарадея 372 mA·h/g. Интеркаляционная емкость представляет важнейшую характеристику аккумулятора: чем она больше, тем лучше аккумулятор. Процессы интеркаляции и деинтеркаляции должны протекать с достаточно большими скоростями (что позволяет разряжать и заряжать аккумулятор большими токами).

Описанные особенности материалов NDC делают их интересными для изучения процессов электрохимической интеркаляции Li. Действительно, материалы обладают высокой поверхностью пор, которые выстланы слоем графитоподобного углерода, так что вся поверхность пор доступна для исследуемых процессов.

2. Методика эксперимента

Исследованные образцы NDC содержат частицы детонационного наноалмаза (объемное содержание 28%), связанные графитоподобной (пироуглеродной) матрицей. Метод получения NDC описан ранее [1]. В образцах NDC-10, NDC-30, NDC-40 содержание графитоподобного углерода составляло 9.1, 23 и 28%, а эффективная толщина графитоподобного слоя — 0.2, 0.6 и 0.8 nm соответственно.

Кроме того, были исследованы образцы материала карбал, представляющего собой композит, в котором алмазные частицы также связаны пироуглеродной матрицей [3]. Карбал является аналогом NDC, но отличается размером структурных элементов: размер частиц алмаза — 0.3 μm, площадь удельной поверхности — 8 m²/g, толщина графитоподобного слоя на поверхности алмазных зерен — от 10 nm до 1 μm, содержание пироуглерода — 29%.

Исследования электродов проводили в макетах элементов, содержащих один рабочий электрод, два литиевых противоэлектрода, а также литиевый электрод сравнения [4]. Все электроды разделялись сепараторами из пористого полипропилена марки ПОПП. Рабочие электроды предварительно сушили в течение 8 h в вакууме при температуре 130°C.

Макеты собирали в перчаточном боксе в атмосфере Ar. В качестве электролита использовали 1 M LiPF₆ в

смеси (1:4) пропиленкарбоната и диэтилкарбоната. Содержание воды в электролите, измеренное по Фишеру, не превышало 50 ppm.

Циклирование (катодная интеркаляция и анодная деинтеркаляция лития) композитных электродов проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока $0.02\text{--}0.12\text{ mA/cm}^2$ (3 mA на 1 g графитоподобного углерода) в диапазоне потенциалов от 2.00 до 0.01 V относительно литиевого электрода.

Спектры электрохимического импеданса в диапазоне частот $0.01\text{ Hz--}100\text{ kHz}$ измеряли с помощью анализатора спектров „Солартрон“ (модель 1250), дополненного электрохимическим интерфейсом (модель 1286).

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены зарядно-разрядные кривые для образцов NDC-10, NDC-30, NDC-40 и карбала. Для всех образцов они имеют вид, характерный для кривых, полученных на неграфитированном углероде, т.е. на зарядно-разрядной кривой отсутствуют четко выраженные площадки вблизи „литиевого“ потенциала (0 V). При катодной поляризации наряду с внедрением лития (т.е. процессом, определяющим обратимую емкость) протекает восстановление электролита (необратимая емкость). Этот побочный процесс наиболее ярко выражен на первом цикле. В результате восстановления электролита на поверхности электрода образуется пассивная пленка, которая препятствует дальнейшему восстановлению электролита, не затрудняя интеркаляции-деинтеркаляции лития, так как является проводящей по

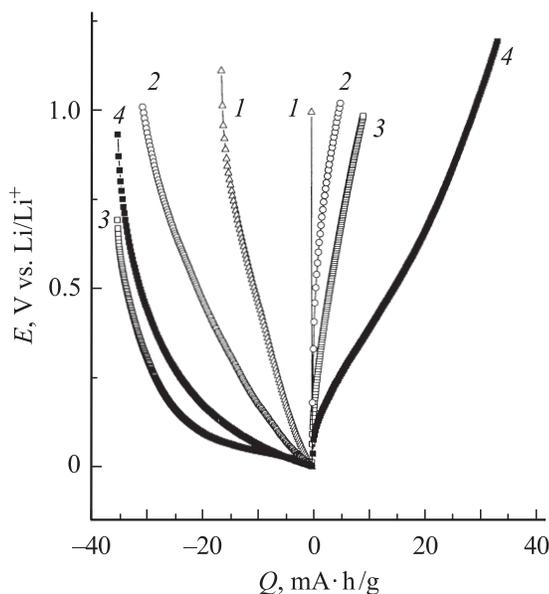


Рис. 1. Зарядно-разрядные кривые отрицательных электродов: 1 — NDC-10 (9.1% графитоподобного углерода), 2 — NDC-30 (23%), 3 — NDC-40 (28%), 4 — карбал. Электролит LP-20. Ток 3 mA на 1 g графитоподобного углерода для образцов NDC и 6 mA/g для образца карбала.

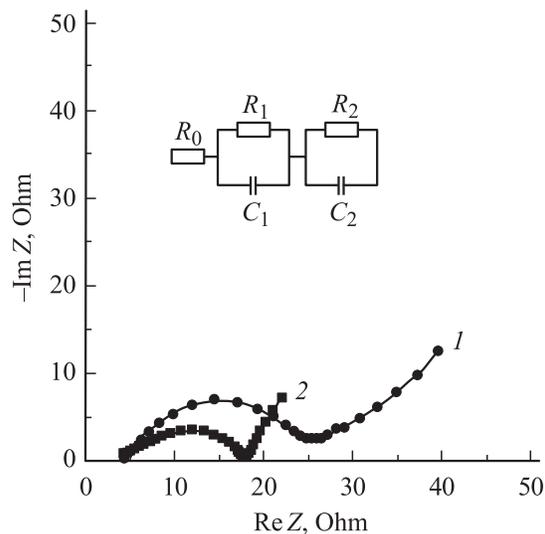


Рис. 2. Годографы импеданса электрода из карбала, снятые в рабочем растворе до (1) и после (2) внедрения лития. Врезка: эквивалентная схема электрода.

ионам Li^+ . Отношение анодного количества электричества к катодному (кулоновская эффективность циклирования) для всех образцов NDC составляет $1.5\text{--}2.0\%$ на первом цикле. Для образца карбала кулоновская эффективность циклирования на первом цикле на порядок выше, чем для образцов NDC.

Количество внедрившегося в образец NDC лития монотонно растет с ростом содержания неалмазного углерода — от исчезающе малой величины для NDC-10 до $\sim 10\text{ mA}\cdot\text{h}$ на 1 g графитоподобного углерода для NDC-40. Отсюда можно сделать вывод о том, что в образцах NDC электрохимически активной фазой является графитоподобный углерод, распределенный в наноалмазном каркасе.

Ситуация здесь аналогична той, что имеет место при полевой электронной эмиссии из NDC [5], когда именно графитоподобные слои служат центрами эмиссии; наличие алмазных наночастиц определяет геометрию этих слоев (квазидвумерность) и связанный с ней эффект квантовой ямы.

Зарядно-разрядные кривые для образца карбала существенно отличаются от таких же кривых для образцов NDC как по форме, так и по количеству запасенного электричества. Деинтеркационная емкость карбала составляет около $33\text{ mA}\cdot\text{h}$ на 1 g графитоподобного углерода (т.е. около 10% от теоретического предела для стехиометрии LiC_6). Увеличение интеркаляционной емкости для образца карбала можно объяснить большей толщиной пленки графитоподобного углерода (в NDC она заметно меньше: это могут быть единицы графитовых слоев, поэтому сведены до минимума интеркаляционные возможности для лития), а также большей упорядоченностью слоев графита, осаждающихся на более крупных частицах алмаза в карбале.

На рис. 2 приведены годoграфы импеданса электрода из карбала в рабочем растворе, снятые до (1) и после (2) внедрения лития. Оба годoграфа представляют собой деформированную полуокружность и могут быть приближенно описаны эквивалентной схемой, приведенной на врезке. Элементы этой схемы находили путем минимизации среднеквадратичного отклонения модуля измеренного импеданса от модуля импеданса, вычисленного для указанной эквивалентной схемы, с использованием компьютерной программы [6].

Физический смысл элементов, составляющих эквивалентную схему, не определен до конца; можно предположить, что сопротивление R_0 , не изменяющееся при внедрении лития, отражает объемное сопротивление композитного электрода и электролита, цепь (R_1C_1) описывает границу раздела электрод/электролит, а цепь (R_2C_2) характеризует процесс внедрения лития. После внедрения лития дифференциальная емкость C_2 для электрода карбал возросла на порядок; изменения годoграфов для NDC выражены гораздо слабее, что, очевидно, объясняется меньшим количеством интеркалированного лития.

В настоящее время трудно оценить реальные перспективы использования композитов (нано)алмаз–пирoуглерoд в химических источниках тока, однако первые результаты позволяют утверждать, что исследование интеркаляции лития является информативным методом оценки электрических и электрохимических характеристик композитов.

Список литературы

- [1] S.K. Gordeev. In: Nanostructured Carbon for Advanced Applications / Ed. by G. Benedek et al. Kluwer, Dordrecht (2001). P. 71.
- [2] А.М. Скундин, О.Н. Ефимов, О.В. Ярмоленко. Успехи химии **71**, 4, 378 (2002).
- [3] Е.П. Смирнов, С.К. Гордеев, Ю.И. Никитин, В.Г. Полторацкий, Н.В. Новиков, В.Б. Алесковский. Докл. АН СССР **274**, 4, 887 (1984).
- [4] О.В. Комарова, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин. Электрохимическая энергетика **2**, 3, 121 (2002).
- [5] A.V. Karabutov, V.D. Frolov, V.I. Konov, V.G. Ralchenko, S.K. Gordeev, P.I. Belobrov. J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 965 (2001).
- [6] В.А. Boukamp. Solid State Ionics **20**, 31 (1986).