

УДК 541.136

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН, ДОПИРОВАННЫХ БОРОМ И КАДМИЕМ

М.А.Волгин, Л.Н.Куликова, Н.А.Коноплянцева, Н.А.Гридина, А.Л.Львов

Саратовский государственный университет, Россия

Поступила в редакцию 05.12.2000 г.

С помощью методов хронопотенциометрии, вольтамперометрии и потенциостатического включения определены электрохимические характеристики процесса интеркаляции лития в углеродное волокно на основе полиакрилонитрила: удельная электроемкость, кинетические токи, коэффициенты диффузии лития по волокну, токи саморазряда. Исследования выполнены при 298 К в 1 М растворах LiClO_4 в смешанных органических растворителях пропиленкарбонат + диметоксизтан (7:3) и пропиленкарбонат + диэтилкарбонат (3:1). Показано, что при введении гетероатомов существенно возрастает удельная электроемкость в сравнении с недопированным углеродным волокном при высокой обратимости процесса по току (98-100%). Линейный характер поляризационной характеристики кинетического тока в области поляризаций до 0,300 В свидетельствует о существенном влиянии непроводящих свойств пассивирующей пленки на кинетику интеркаляции лития. Допирующие элементы (бор, кадмий) существенно снижают поляризационное сопротивление в сравнении с недопированным углеродным волокном. Определены коэффициенты диффузии лития в борированном ($1,2 \cdot 10^{-11}$ – $3,7 \cdot 10^{-11}$ cm^2/c) и боркадмированном ($0,9 \cdot 10^{-11}$ – $2,2 \cdot 10^{-11}$ cm^2/c) углеродном волокне.

With the aid of chronopotentiometry, voltammetry, and potentiostatic closure, the electrochemical characteristics of lithium intercalation to polyacrylonitrile carbon fiber was determined, namely, the capacitance, kinetic currents, lithium diffusion coefficient, autocharge currents. The study was made at 298 K in 1 M solutions of LiClO_4 in some mixed organic solvents (propylene carbonate – dimethoxyethane 7:3, propylene carbonate – diethyl carbonate 3:1). Heteroatom introduction is shown to significantly raise the specific capacitance in comparison with the corresponding non-doped carbon fiber at a high reversibility by current (98-100%). The polarization characteristics of kinetic current is of the linear nature up to 0.300 V, which is evidence of a noticeable influence of the passivating film's ionic conduction properties on the lithium intercalation kinetics. The dopants (boron, cadmium) reduce the polarization resistance significantly in comparison with the corresponding non-doped carbon fiber. The diffusion coefficients of lithium in the boron- and boron-cadmium-doped carbon fiber is equal to $(1.2-3.7)10^{-11}$ and $(0.9-2.2)10^{-11}$ cm^2/s , respectively.

ВВЕДЕНИЕ

Литий-углеродные интеркаляционные соединения являются перспективными анодными материалами литий-ионных аккумуляторов, в связи с чем проявляется повышенный интерес к методам их синтеза и исследованию электрохимического поведения в апротонных электролитах [1, 2]. В качестве матриц, способных интеркалировать в свою структуру литий, предложено использовать разнообразные углеграфитовые материалы и, в частности, углеродные волокна (УВ) [3].

В настоящее время УВ и ткани на их основе производятся в промышленном масштабе для получения композиционных материалов.

УВ изучались в ряде работ с целью определения их состава, структуры, физико-химических свойств и электрохимических характеристик, а также влияния на эти показатели допирования УВ различными элементами [4-15].

Целью настоящей работы явилось исследование электрохимического поведения УВ, допированного бором, бором и кадмием, и оценка влияния этих элементов на электрохимические характеристики процесса интеркаляции лития: удельную емкость, кинетические токи, коэффициенты диффузии лития по волокну, а также саморазряд активного материала при экспозиции электродов в бестоковом состоянии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлись углеродные волокна на основе полиакрилонитрила, допированные бором (образец 1), допированные бором и кадмием (образец 2). Борированное волокно использовалось нами в готовом виде. Технология синтеза включала в себя стадии термостабилизации на воздухе при температуре 473-573 К, предкарбонизации в инертной атмосфере при температуре 773 К, обработки нитей в растворе борной кислоты перед стадиями окончательной карбонизации и графитации при температурах 1973-2573 К. Борная кислота легко дегидратирует при термообработке до B_2O_3 , и при высоких температурах графитизации может происходить восстановление B_2O_3 до бора. По данным спектрального анализа углеродное волокно содержало 5 мас.% бора. Рентгеновский анализ углеродных жгутов проводился на дифрактометре ДРОН-1,5 с медным K_α излучением.

Для получения образца 2 борированное волокно электрохимически кадмировалось в трилонатной ванне кадмирования. Массу осажденного кадмия определяли по привесу и, параллельно, фотометрическим анализом. Затем кадмированное волокно подвергалось термодиффузионному отжигу при температуре 473 ± 20 К для равномерного распределения кадмия по всему объему нити. Содержание кадмия в образце составило $0,9 \pm 0,1$ ат.%.

Электрохимические измерения проводились в стандартных трехэлектродных герметичных стеклянных ячейках. Рабочий электрод представлял собой пучок волокон определенной массы, зажатый с одного из концов между двумя тонкими никелевыми пластинами, сваренными по периметру точечной сваркой для лучшего токоотвода. Вспомогательный электрод и электрод сравнения изготавливались из чистого лития. В качестве электролита использовался 1 М раствор LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната (ПК) с диэтилкарбонатом (ДЭК) (3:1) для УВ, допированного бором, а также 1 М раствор LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната с диметоксизтаном (ДМЭ) (7:3) для УВ, допированного бором и кадмием. Все электрохимические измерения проводились при термостатировании ячейки ($298 \pm 0,1$ К).

Сборка ячейки проводилась в герметичном перчаточном боксе в атмосфере аргона, дополнительно осушенного пятиокисью фосфора. В электрохимических измерениях при контролируемом потенциале предусматривалась автоматическая компенсация омического падения напряжения между рабочим электродом и электродом сравнения подобно работе [17].

Метод хронопотенциометрии

Данный метод использовался для определения удельной емкости при заряде и разряде, а также профилей изменения потенциала во времени. Под зарядом понимается интеркаляция лития в углеродное волокно.

Первоначально измерялся бестоковый потенциал электродов с помощью цифрового вольтметра Щ-1413, после чего проводилось многократное циклирование в гальваностатическом режиме. Образец 1 циклировался в интервале потенциалов 0,010-2,000 В токами поляризации от 6,67 до 41,67 мА/г. Образец 2 циклировался в области потенциалов 0,010-0,500 В током 6,70 мА/г. По кривым потенциал – время, фиксируемым самописцем КСП-4, определялась удельная ёмкость на каждом цикле.

Кроме того, этим методом нами измерялись токи саморазряда электродов посредством нахождения той емкости, которую необходимо сообщить электроду, чтобы вернуть изменившийся за время хранения в бестоковом состоянии потенциал электрода к исходному значению 0,010 В для литированного углеродного волокна.

Метод потенциостатического включения прямоугольного импульса

Этот импульсный метод применялся для определения кинетических характеристик деинтеркаляции лития из углеродного волокна.

Исходным при всех измерениях был потенциал 0,010 В. Измерения проводились в диапазоне задаваемых перенапряжений 0,010-0,300 В для образца 1 и 0,020-0,250 В для образца 2. Верхний предел измеряе-

мых токов был ограничен значением не более 10 мА, что обусловлено техническими возможностями применяемого потенциостата ПИ-50-1 при условии компенсации омической составляющей поляризации между рабочим электродом и электродом сравнения.

Прямоугольный импульс потенциала задавался на входе потенциостата ПИ-50-1 с помощью программатора ПР-8. Крутизна переднего фронта импульса составляла $3 \cdot 10^{-5}$ с, что на три порядка меньше времени начала регистрации кривых ток – время. Данные кривые снимались одновременно на запоминающем осциллографе С8-13 и самопишущем потенциометре КСП-4, что позволяло фиксировать токи в диапазоне от 0,01 до 3500 с. Длительность импульса потенциала выбиралась такой, чтобы изменяющийся во времени ток достигал фонового значения.

Вольтамперометрия

Этот метод применялся для получения общего характера поляризационных кривых для неравновесных и квазиравновесных условий интеркаляции-деинтеркаляции лития в углеродное волокно при различных скоростях развертки потенциала (для образца 1 применялись скорости в интервале $1 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-2}$ В/с, для образца 2 использовалась скорость $2 \cdot 10^{-4}$ В/с). При снятии потенциодинамических поляризационных кривых ток регистрировался с помощью двухкоординатного планшетного потенциометра ПДП 4-002 на диаграммный лист в интервале потенциалов 0,010-1,000 В для УВ, допированного бором и 0,010-0,500 В для УВ, допированного бором и кадмием.

Хронопотенциометрические измерения

Исходные бестоковые потенциалы образцов 1 и 2 составили соответственно 3,136 и 2,683 В. На рис. 1 показаны зарядно-разрядные кривые интеркаляции-деинтеркаляции лития в борированное и боркадмированное волокно. Непрерывное изменение потенциала по мере заряда и разряда без проявления задержек, характерных для графитизированной структуры [16], свидетельствует о том, что структура волокна сильно разупорядочена. Это согласуется с литературными данными, где описана анизотропная фибриллярная структура УВ, в которой кристаллиты чередуются с аморфными областями [6, 7], а также с данными рентгенофазового анализа, который показал наличие достаточно широкого пика интенсивности с расстоянием между смежными углеродными слоями 0,349 нм, характерным для турбостратной структуры.

В табл. 1 приведены данные по удельной емкости и кулоновской эффективности для шести циклов интеркаляции-деинтеркаляции лития в УВ, допированное бором при циклировании в интервале потенциалов 0,010-2,000 В. Следует отметить, что уже начиная со второго цикла обратимость по току близка к 100%. Максимальная удельная емкость борирован-

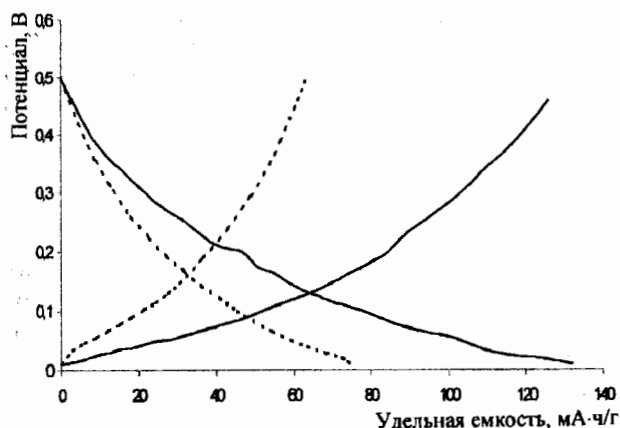


Рис. 1. Хронопотенциметрические кривые интеркаляции-деинтеркаляции лития в УВ в области потенциалов 0,010-0,500 В плотностью тока 6,70 мА/г: УВ, допированное бором; — УВ, допированное бором и кадмием

ного волокна составила 120-140 мА·ч/г и оставалась постоянной при изменении поляризующего тока от 6,67 до 41,67 мА/г. В сравнении с волокном, не содержащим бор, допирование бором увеличило удельную емкость волокна в 2,7 раза. В литературе влияние бора объясняется его акцепторным характером при замещении в решетке углерода. Бор имеет три валентных электрона – на один меньше, чем углерод. Уровень Ферми становится ниже, что позволяет большему количеству лития (донору электронов) интеркалироваться в углеродную матрицу. Кроме того, присутствие бора усиливает химическую связь между интеркалированным литием и боруглеродной матрицей по сравнению с чистым УВ. Как результат, потенциал лития в борзамещенном материале возрастает относительно незамещенного углерода, а емкость увеличивается [2].

Таблица 1

Зарядно-разрядные характеристики процесса интеркаляции-деинтеркаляции лития в УВ, допированное бором при циклировании в интервале потенциалов 0,010-2,000 В

№ цикла, заряда и разряда	Удельные токи, мА/г	Время, ч	Удельная емкость Q, мА·ч/г	Кулоновская эффективность Qз/Qр, %
1з	6,67	25,81	172,1	78
1р	6,67	20,03	133,5	
2з	6,67	21,08	140,1	97
2р	6,67	20,35	135,6	
3з	6,67	19,62	130,8	96
3р	16,67	7,50	125,0	
4з	6,67	19,17	127,8	100
4р	25,00	5,12	128,0	
5з	6,67	19,36	129,2	99
5р	33,33	3,84	128,0	
6з	6,67	18,17	121,2	100
6р	41,67	2,91	121,5	

Для образца 2 удельная емкость волокна оказалась в 2,2 раза больше по сравнению с борированным углеродным волокном и в 5,9 раза по сравнению с чистым УВ при циклировании в интервале потенциалов 0,010-0,500 В. Соответствующие данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнительная характеристика величин удельной емкости борированного и боркадмированного УВ

№ цикла заряда и разряда	Удельный ток I, мА/г		Удельная емкость Q, мА·ч/г	
	борированное УВ	боркадмированное УВ	борированное УВ	боркадмированное УВ
1з	9,07	6,70	150,0	177,6
1р	9,07	7,00	106,6	88,4
2з	6,12	6,70	72,9	158,3
2р	6,12	6,70	61,8	116,6
3з	6,12	9,93	65,1	131,8
3р	6,12	6,70	62,2	130,1

Токи саморазряда составили 0,20 мА/г и 0,38 мА/г для образцов 1 и 2 соответственно. Это свидетельствует о хороших защитных свойствах пассивной пленки на борированном УВ. Большие токи саморазряда на боркадмированном УВ говорят о некотором ухудшении защитных свойств пассивной пленки при кадмировании. Это может быть связано с тем, что металл включается в структуру углерода, модифицируя поверхность волокна, и тем самым влияет на ионпроводящие свойства пассивирующей пленки.

Вольтамперометрия

На рис. 2,а показана типичная поляризационная кривая борированного УВ, снятая при скорости развертки потенциала $2 \cdot 10^{-4}$ В/с. Поляризационная кривая характеризуется появлением одного максимума тока деинтеркаляции лития в отличие от пироуглеродных пленок, для которых доказано наличие нескольких стадий интеркаляции лития [16].

При увеличении скорости развертки от $1 \cdot 10^{-5}$ до $4 \cdot 10^{-2}$ В/с наблюдается увеличение пикового тока примерно в 25 раз и сдвиг его в сторону все более положительных потенциалов, что свидетельствует о смешанном контроле процесса. Соответствующие данные представлены в табл. 3.

На рис. 2,б приведена поляризационная кривая для боркадмированного УВ, из которой видно, что удельный ток увеличился в 2,2 раза по сравнению с борированным УВ (от 80,5 до 180 мА/г), что говорит о значительном улучшении кинетики. Форма кривой для кадмированного УВ отлична от таковой для образца 1 и характеризуется растянутым по потенциалу максимумом тока.

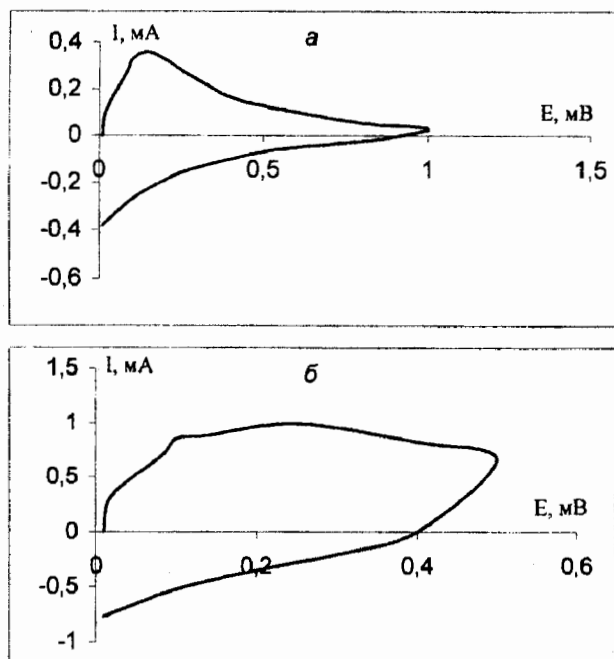


Рис. 2. Поляризационные кривые для УВ, снятые при скорости развертки потенциала $2 \cdot 10^{-4}$ В/с: а – для борированного волокна, б – для боркадмированного волокна

Таблица 3

Зависимость потенциалов максимума и тока максимума от скорости развертки потенциала для поляризационных кривых интеркаляции лития в борированное УВ

Скорость развертки $V \cdot 10^3, \text{В/с}$	Потенциал пика, В	Ток пика, мА/г
1	0,035	6,80
2	0,050	13,15
5	0,100	27,21
20	0,140	80,50
50	0,260	170,07
100	0,340	292,52
200	0,480	417,23
500	0,640	770,98
1000	1,150	1133,79
2000	1,550	1678,01

Метод потенциостатического включения

Метод потенциостатического включения в широком диапазоне поляризаций позволил определить кинетические токи деинтеркаляции лития, не осложненные диффузией его по углеродной матрице. На рис. 3 показано, что при временах до 0,2 с как для борированного, так и для боркадмированного волокна характерна линейная зависимость тока от времени в координатах $I - \sqrt{t}$, что говорит о смешанном контроле процесса [17].

При малых временах измерения можно пренебречь цилиндрической симметрией волокна и рас-

сматривать фронт диффузии как плоский, поскольку глубина диффузионного проникновения лития за время измерения гораздо меньше диаметра волокна. Для анодных токов по результатам статистической обработки трех параллельных опытов и проверки адекватности модели были получены уравнения линейной регрессии вида $I = A_1 + B_1 \cdot \sqrt{t}$.

Параметр A_1 соответствует кинетическому току, не осложненному диффузией лития по УВ. Из рис. 4 видно, что зависимость кинетических токов от величины поляризации линейна как для первого, так и для второго образца с поляризационным сопротивлением 58 и 36 Ом соответственно. Недопированные образцы волокна характеризовались поляризационным сопротивлением 175 Ом. Это подтверждает существенное влияние выбранных допирующих добавок на кинетику процесса. Линейность поляризационных характеристик в широком интервале потенциалов говорит о том, что кинетика определяется ионпроводящими свойствами пассивирующей пленки, а не замедленностью переноса электрона.

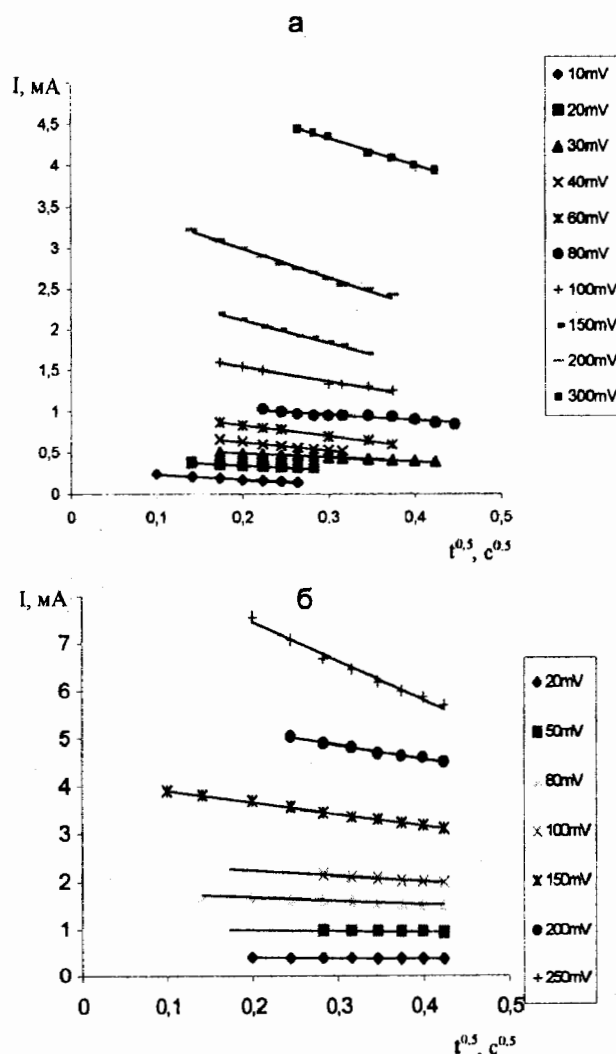


Рис. 3. Зависимость анодного тока от времени ($t \leq 0,2$ с) для УВ, допированных бором (а), бором и кадмием (б)

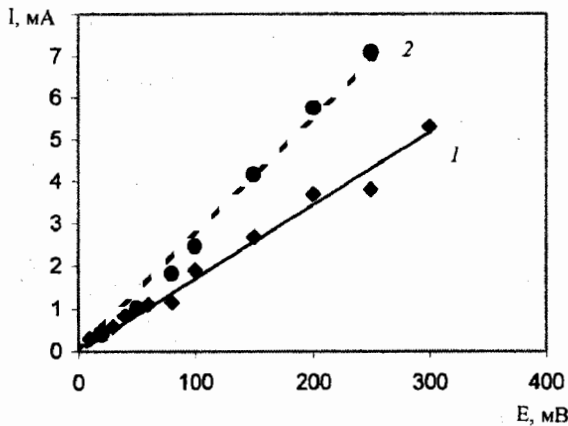


Рис. 4. Поляризационные кривые кинетического тока для УВ, допированных бором (1), бором и кадмием (2)

Падение тока во времени практически до нуля после включения импульса потенциала определенной амплитуды протекает очень длительно (1-3 ч), в отличие от пироуглеродных пленок (100-120 с) [16]. Это скорее всего связано с гораздо меньшим коэффициентом диффузии лития по углеродной матрице.

На рис. 5 приведены зависимости тока от времени при больших временах (до 3500 с для образца 1 и 1200 с для образца 2).

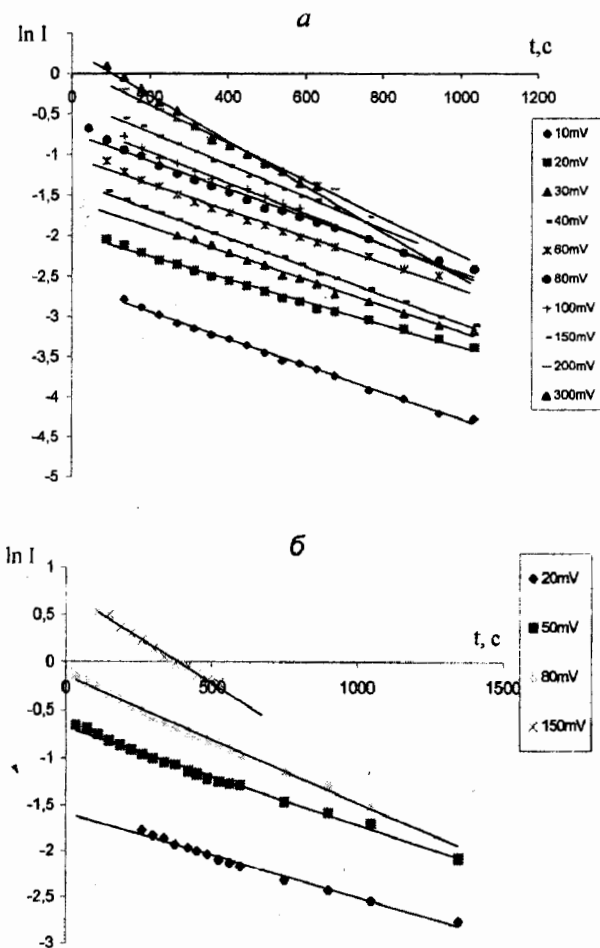


Рис. 5. Зависимость анодного тока от времени ($t > 0,2$ с) для УВ, допированных бором (а), бором и кадмием (б)

Они линейризовались в координатах $\ln I - t$ в соответствии с уравнением (1), вытекающим из уравнения (2) для чисто диффузионного контроля процесса в условиях цилиндрической диффузии при учете в сумме лишь первого слагаемого:

$$\ln I(t) = \text{Const} - \frac{\beta^2 n \cdot D \cdot t}{r_0^2}, \quad (1)$$

или в экспоненциальной форме

$$I = I_\infty \sum_{n=1}^{\infty} \exp\{-\beta^2 n \cdot \tau\}, \quad (2)$$

где

$$I_\infty = \frac{2n \cdot F \cdot A \cdot D \cdot (C^o - C^s)}{r_0}, \quad (3)$$

$$\tau = \frac{D \cdot t}{r_0^2}, \quad (4)$$

β_n – корни функции Бесселя первого рода нулевого порядка; n – число электронов; F – число Фарадея; D – химический коэффициент диффузии; C^o – объемная концентрация; C^s – поверхностная концентрация; r_0 – радиус; t – время.

Параметр B_2 уравнений регрессии вида $\ln I = A_2 + B_2 t$ позволил определить химические коэффициенты диффузии лития по УВ при известном диаметре волокна.

Химический коэффициент диффузии увеличивается с ростом поляризации электрода от $1,2 \cdot 10^{-11}$ до $3,7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ для образца 1 и от $0,9 \cdot 10^{-11}$ до $2,2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ для образца 2. Это свидетельствует о его зависимости от концентрации лития на поверхности и по толщине нити, так как амплитуда потенциала определяет поверхностную концентрацию лития в матрице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода хронопотенциометрии определены удельные электроемкости и профили потенциала при интеркаляции-деинтеркаляции лития в углеродное волокно, допированное бором и кадмием. Показано, что при введении гетероатомов существенно возрастает удельная электроемкость в сравнении с недопированным углеродным волокном. Показана высокая обратимость электрохимического процесса по току (98-100%).

С помощью методов вольтамперметрии и потенциостатического включения определены условия (скорость линейного изменения потенциала и время от момента включения импульса потенциала), при которых скорость электрохимического процесса интеркаляции лития в углеродные волокна лимитируется ионпроводящими свойствами пассивирующей пленки и диффузией лития по объему углеродной матрицы.

Методом потенциостатического включения определены кинетические токи и поляризационные со-

противления процесса деинтеркаляции лития из углеродных волокон. Показано, что присутствие допирующих элементов (бор и кадмий) оказывает существенное влияние на соответствующие характеристики, снижая поляризационное сопротивление прохождению ионного тока в 3–4,9 раза в сравнении с недопированным УВ.

Определены коэффициенты диффузии лития по УВ турбостратной структуры (10^{-11} см²/с), которые на порядок ниже по сравнению с графитизированными углеродными матрицами.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Университеты России» (учетный номер проекта 990551).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багоцкий В.С., Скундин А.М. // Электрохимия. 1998. Т.34. С.732.
2. Flandrois S., Simon B. // Carbon. 1999. V.37. P.165.
3. Nagaura T., Tozawa K. // Prog. Batt. Solar Cells. 1990. V.9. P.209.
4. Way B.M., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1994. V.141. P.907.
5. Егоркина О.Ю., Скундин А.М. // Электрохимия. 1997. Т.33. С.464.
6. Левит Р.М. Электропроводящие химические волокна. М.: Химия, 1986. 200 с.
7. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985. 208 с.
8. Endo M. et al. // Carbon. 2000. P.732.
9. Peled E., Menachem C., Bar-Tow D., Melman A. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. P.14.
10. Takashi Iijima, Kimihito Suzuki, Yoshiharu Matsuda // Synthetic metals. 1995. № 73. P.9.
11. Takashi Uchida, Yasuyuki Morikawa, Hiromasa Ikuta, Masataka Wakihara // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. P.2606.
12. Inaba M., Yoshida H., Ogumi Z. // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. P.20.
13. Wilson A.M., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. P.326.
14. Way B.M. et al. // Phys. Rev. B. 1992. V.46. P.1697.
15. Koji Simiyra et al. // J. Electroanal. Chem. 1999. V.462. P.150.
16. Волгин М.А. и др. // Электрохимия. 1999. Т.35. С.1462.
17. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. С.389.