

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ
LiFePO₄-ЭЛЕКТРОДА МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ
ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИИ

¹Иванищев И.А., ¹Чуриков А.В., ¹Иванищев А.В.,

²Хасанова Н.Р., ²Антипов Е.В.

¹Саратовский государственный университет

²Московский государственный университет

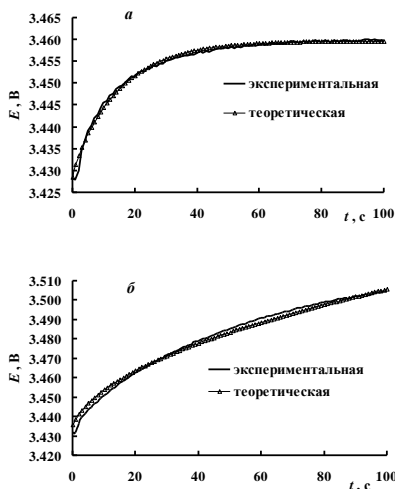


Рис.1. Транзиенты потенциала при наложении импульса тока 50 мкА

Определение скорости твердотельного транспорта лития в интеркаляционном электроде является важным аспектом разработки новых электродных материалов литий-ионного аккумулятора. Используемые в настоящее время методы определения коэффициента диффузии (D) применимы, строго говоря, для однородной среды с непрерывно меняющейся концентрацией подвижных частиц. Особенностью же LiFePO₄-электрода является то, что практически во всем диапазоне составов по литию он представляет собой гетерогенную двухфазную систему. Этот факт делает невозможным применение теории упомянутых методов в неизменном виде, в

связи с чем нами была подобрана теоретическая модель, адекватно описывающая транспорт лития в LiFePO₄-электроде при наложении ступеньки тока. Уравнение хронопотенциограммы при этом имеет следующий вид [1]:

$$E = \frac{dE}{dc} \left\{ \frac{j}{FDh} \left[1 + hL - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2hL(\alpha_n^2 + (hL)^2)}{\alpha_n^2(hL + (hL)^2 + \alpha_n^2)} \exp\left(-\frac{\alpha_n^2 Dt}{L^2}\right) \right] \right\} + E_0, \quad (1)$$

где α_n - положительные корни уравнения $\alpha \operatorname{tga} = hL$.

Объектом исследования являлся композитный электрод состава: 75 % LiFePO₄, 25 % ацетиленовой сажи, 5 % связующего (ПВДФ). Литий-фосфат железа синтезировали отжигом стехиометрической смеси FeC₂O₄·2H₂O, (NH₄)₂HPO₄ и Li₂CO₃ при 600 °С в течение 12 часов в токе аргона с последующим измельчением в шаровой мельнице. Средний

размер частиц составил около 1 мкм. Масса электрода равнялась 5,5 мг. В электрохимической ячейке помимо исследуемого электрода располагались литиевые электрод сравнения и вспомогательный электрод. Электролитом служил 1 М LiPF_6 – этиленкарбонат – диметилкарбонат – диэтилкарбонат (1:1:1). Точковый импульс 50 мкА пропускали в течение 100 с, бестоковая релаксация продолжалась 500 с.

Экспериментальные и рассчитанные по уравнению (1) транзистенты потенциала, зарегистрированные в области преимущественно двухфазного состояния (а), а также в узких переходных областях монофазного состояния (б) изображены на рис.1. Полученное значение D составило порядка 10^{-15} см²/с, что хорошо согласуется с данными циклической вольтамперометрии LiFePO_4 -электрода.

1. Чуриков А.В., Волгин М.А., Придатко К.И., Иванишев А.В., Гридина Н.А., Львов А.Л. (2003) Электрохимическая интеркаляция лития в углерод: исследование релаксационными методами // Электрохимия. Т.39, №5, с.591 – 602.

ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ДЕНДРИТНЫХ ОСАДКОВ МЕДИ В ТОНКОМ СЛОЕ СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Саламатина П.А., Даринцева А.Б., Мурашова И.Б.

Уральский государственный технический университет – УПИ,
Екатеринбург

Возможность получения мелкокристаллического осадка, образующегося электрокристаллизацией в тонком слое электролита, может представлять интерес для исследования связи структуры дендритного медного осадка с условиями электролиза. Для наблюдения за развитием дендритного осадка в тонком слое электролита использована установка, которая позволяет одновременно регистрировать изменение потенциала и тока, а также проводить видеозапись распространения медного осадка в плоскости вокруг токоподвода. Ячейка из оргстекла представляет собой цилиндр, по стенкам которого располагается анод; стержневой катод диаметром 2 миллиметра, заостренный на конце, подводится к центру ячейки. На дно ячейки размещается фильтровальная бумага, смоченная исследуемым раствором электролита. Регистрацию потенциала и тока осуществляли с помощью потенциостата марки IPC-Pro. Исследования проводили в растворе, содержащем 8 г/л меди и 80 г/л серной кислоты. На рисунке представлены получаемые через определенные промежутки времени изображения кристаллизующихся осадков меди.