

## ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ИНТЕРКАЛАТОВ

**Чудинов Е.А., Кедринский И.А., Шишко В.С.**

*ГОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет», Красноярск, Россия, e-mail: [five\\_project@mail.ru](mailto:five_project@mail.ru)*

Рассмотрены особенности поведения графитовых электродов с упорядоченной системой слоёв как многофазных электродов. Показана возможность существования, по крайней мере, пяти ступеней заполнения кристаллической решетки графита интеркалированным литием, различающихся свободной энергией образования и электродным потенциалом протекания электрохимических реакций интеркаляции-деинтеркаляции. Рассчитана ожидаемая зависимость «степень интеркаляции – потенциал графита».

Ключевые слова: потенциал, термодинамика, электрод, литий-ионный аккумулятор.

## ELECTRODE POTENTIALS OF INTERCALATES

**Chudinov E.A., Kedrinsky I.A., Shishko V.S.**

*The Siberian state technological university, Krasnoyarsk, Russia, e-mail: [five\\_project@mail.ru](mailto:five_project@mail.ru)*

The features of a behaviour of graphite electrodes with an ordered system of stratum as multiphase electrodes are considered. The possibility of existence at least of five stages of filling of a crystalline lattice of graphite intercalated by a lithium distinguishing in free energy of formation and an electrode potential of a course of electrochemical responses intercalation-deintercalation is shown. The expected dependence «a degree intercalation - potential of graphite » is designed.

Key words: potential, thermodynamics, electrode, lithium-ion battery.

### Введение

Согласно классическим представлениям теоретической электрохимии [1], гальванический потенциал границы раздела металл/металл является постоянной величиной. Гальванический потенциал границы раздела металл/полупроводник зависит от концентрации электронов в полупроводнике. Однако ЭДС электрохимической цепи «электрод сравнения – полупроводниковый электрод» от концентрации электронов в полупроводнике не зависит [5]. Представляет интерес рассмотреть такую зависимость для интеркалатного электрода из углеродного материала.

Многие слоистые кристаллические структуры, в том числе графит, имеют прочную связь атомов внутри слоёв и слабую связь между слоями, обеспечиваемую ван-дер-ваальсовыми силами. Такая особенность строения позволяет внедрить между слоями исходного материала, называемого также веществом – «хозяином», дополнительные атомы, которые являются «гостями» по отношению к хозяину. Процесс образования подобного соединения (внедрения) в настоящее время называют интеркаляцией от латинского *intercalarius* [7] или *intercalatus* [2] – вставной, добавочный.

Принимая <H> для обозначения «хозяина» (от host – хозяин), рассматриваемый нами тип интеркалатного электрода (ИЭ) уместно обозначить <HLi>, показывая наличие в структуре хозяина <H> «гостя», атома Li. Учитывая, что содержание лития в материале хозяина неопределённо и переменено, правильное обозначение <HLi<sub>x</sub>>. Атом Li в структуре ИЭ представлен ионом лития и электроном, так что можно записать также <HLi<sub>x</sub>> ≡ <HLi<sub>x</sub><sup>+</sup>e<sub>x</sub><sup>-</sup>>. Условие равновесия электронов на границе раздела <HLi<sub>x</sub>>/Li:

$$\Delta\varphi_{\langle\text{HLi}_x\rangle}^{\text{Li}} = \varphi^{\text{Li}} - \varphi^{\langle\text{HLi}_x\rangle} = 1/eN(\mu_e^{\text{Li}} - \mu_e^{\langle\text{HLi}_x\rangle}). \quad (1)$$

Поскольку химический потенциал электронов в металле постоянен, а для хозяина справедливо выражение:  $\mu_e^{\langle\text{HLi}_x\rangle} = 1/eN(\mu_e^{0\langle\text{HLi}_x\rangle} + RT \ln a_e^{\langle\text{HLi}_x\rangle})$ , то гальвани-потенциал для границы раздела <HLi<sub>x</sub>>/Li равен  $\Delta\varphi_{\langle\text{HLi}_x\rangle}^{\text{Li}} = \text{const} - kT/e \ln a_e^{\langle\text{HLi}_x\rangle}$ , при этом const =  $1/eN(\mu_e^{\text{Li}} - \mu_e^{0\langle\text{HLi}_x\rangle})$ . Из этого видно, что гальвани-потенциал границы раздела ИЭ/ литий аналогичен гальвани-потенциалу для полупроводников, т.е. зависит от концентрации электронов.

Рассмотрим электрохимическую цепь «литий – ИЭ», представляющую собой потенциал интеркалатного электрода относительно литиевого электрода сравнения:  $\text{Li} | \text{АДР}, \text{Li}^+ | \langle\text{HLi}_x^+ e^- \rangle | \text{Li}$ . Для упрощения записей введём обозначение <H> ≡ <HLi<sub>x</sub><sup>+</sup>e<sup>-</sup>>.

Разность потенциалов этой цепи складывается из трёх гальвани-потенциалов, отвечающих трём границам раздела, для которых существует равновесие:  $\text{Li} \leftrightarrow \text{Li}^+(\text{p}) + e(\text{Li})$ ;  $\text{Li}^+(\text{p}) \leftrightarrow \text{Li}^+(\langle\text{H}\rangle)$ ;  $e(\langle\text{H}\rangle) \leftrightarrow e(\text{Li})$ , откуда гальвани-потенциал каждой фазовой границы равен:

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_{\text{Li}^{\text{p}}} &= \varphi^{\text{p}} - \varphi^{\text{Li}} = 1/eN(-\mu_{\text{Li}^+}^{\text{p}} - \mu_e^{\text{Li}}); \\ \Delta\varphi_{\text{p}^{\langle\text{H}\rangle}} &= \varphi^{\langle\text{H}\rangle} - \varphi^{\text{p}} = 1/eN(\mu_{\text{Li}^+}^{\text{p}} - \mu_{\text{Li}^+}^{\langle\text{H}\rangle}); \\ \Delta\varphi_{\langle\text{H}\rangle}^{\text{Li}} &= \varphi^{\text{Li}} - \varphi^{\langle\text{H}\rangle} = 1/eN(\mu_e^{\text{Li}} - \mu_e^{\langle\text{H}\rangle}). \end{aligned} \quad (2)$$

Подставив уравнения (2) в уравнение:  $E = \Delta\varphi_{\text{Li}^{\text{p}}} + \Delta\varphi_{\text{p}^{\langle\text{H}\rangle}} + \Delta\varphi_{\langle\text{H}\rangle}^{\text{Li}}$  и проведя сокращения, получаем:

$$E = 1/eN(-\mu_{\text{Li}^+}^{\langle\text{H}\rangle} - \mu_e^{\langle\text{H}\rangle}). \quad (3)$$

Для ионов лития и электронов:

$$\begin{aligned} -\mu_{\text{Li}^+}^{\langle\text{H}\rangle} &= -(\mu_{\text{Li}^+}^{0\langle\text{H}\rangle} + kNT \ln a_{\text{Li}^+}^{\langle\text{H}\rangle}), \text{ где } -\mu_{\text{Li}^+}^{0\langle\text{H}\rangle} = \text{const1}; \\ -\mu_e^{\langle\text{H}\rangle} &= -(\mu_e^{0\langle\text{H}\rangle} + kNT \ln a_e^{\langle\text{H}\rangle}), \text{ где } -\mu_e^{0\langle\text{H}\rangle} = \text{const2}. \end{aligned}$$

Приняв  $1/eN(\text{const1} + \text{const2}) = E^0$ , имеем:

$$E = E^0 - kT/e \ln(a_{\text{Li}^+}^{\langle\text{H}\rangle} * a_e^{\langle\text{H}\rangle}). \quad (4)$$

Из уравнения (8) следует, что ЭДС электрохимической цепи «Li<sup>+</sup>/Li – ИЭ» зависит *от концентрации электронов, и от концентрации ионов* в материале интеркалатного электрода. В этом состоит коренное отличие интеркалатных электродов от электродов всех других типов, в том числе и амальгамных. Уравнение (4) представляет собой уравнение

Нернста для потенциала ИЭ. Аналогичные результаты получены в [9]. Однако они представлены в виде, затрудняющем расчёт. Для анализа удобнее уравнение (4) представить в виде:

$$E = E^0 - kT/e \ln a_{\text{Li}^+}^{<H>} - kT/e \ln a_e^{<H>} . \quad (5)$$

Концентрация электронов в металлах составляет  $\sim 1 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ , в полупроводниках изменяется в широких пределах от  $1 \cdot 10^{19}$  до  $1 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$  [5].

Используя теоретическую плотность графита  $2,267 \text{ г/см}^3$  [3], можно представить концентрацию электронов в графите в виде количества частиц на грамм вещества. В 1 г незаряженного графита может находиться от  $1 \cdot 10^{13}/2,267 = 4,41 \cdot 10^{12}$  до  $1 \cdot 10^{19}/2,267 = 4,41 \cdot 10^{18} \text{ е/г}$ , т.е. для степени внедрения  $x = 1$  в грамм графита интеркалирует  $8 \cdot 10^{21}$  атомов лития.

Заряд электрона  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кулон, и при прохождении 1 Кулона (1 Ас) переносится  $6,25 \cdot 10^{18}$  электронов. Отсюда при расходовании в процессе заряда или разряда графитового электрода 1 мАч в материал электрода переносится по  $2,25 \cdot 10^{19}$  заряженных частиц, равно электронов и ионов лития.

Рассмотрим зависимость потенциала ИЭ от концентрации электронов и ионов. Используем уравнение (3) в виде:

$$E = E^0 - kT/e \ln a_{\text{Li}^+}^{<H>} - kT/e \ln a_e^{<H>} , \quad (6)$$

где:  $E$  – потенциал графитового электрода относительно литиевого электрода сравнения.

Для оценки  $E^0$  примем, что при  $x = 1$  (372 мАч/г),  $E = 0$ . Тогда  $E^0 = -kT/e \ln a_{\text{Li}^+}^{<H>} - kT/e \ln a_e^{<H>}$ . Полагая активности ионов лития и электронов равными концентрации, имеем  $E^0 = 0,06 \cdot 2 \lg 372 \cdot 2,25 \cdot 10^{19} = 2,631 \text{ В}$ .

Исходное состояние:  $a_{\text{Li}^+}^{<H>} = 0$ ;  $a_e^{<H>} = 4,4 \cdot 10^{12} \text{ е/г}$  (минимальное из оговоренных в литературе для полупроводников значений). Исходное значение  $E = 2,631 - 0,06 \lg 4,4 \cdot 10^{12} = 2,631 - 0,759 = 1,872 \text{ В}$ . Расчёт даёт для изменения потенциала ИЭ от глубины заряда  $x$  зависимость, приведенную в таблице 1.

Получаемая из данных таблицы 1 зависимость находит подтверждение только в части экспериментальных данных. Таким образом, расчёт по уравнению (4), выведенному на основе классических представлений, не может быть распространён на все случаи реального поведения бестокового потенциала углеродного электрода. Попробуем разобраться в этом несоответствии.

Слоистые соединения графита с литием были получены впервые химически в 1955–1965 гг. обработкой графита парами лития [6]. Основной особенностью образования слоистых соединений, названных также соединениями внедрения, обнаруженной при их изучении, явилось ступенчатое послойное заполнение графита щелочным металлом.

**Таблица 1 – Зависимость потенциала E от глубины заряда графита X**

<b>X</b>	0,0	0,0001	0,001	0,01	0,1	0,2	0,3	0,4
<b>E,В</b>	1,872	0,483	0,363	0,243	0,123	0,087	0,065	0,050
<b>X</b>	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0		
<b>E,В</b>	0,039	0,029	0,023	0,014	0,008	0,0		

Согласно рентгенографическим исследованиям графитовых электродов, процесс формирования соединений внедрения является стадийным (ступенчатым). При этом номер ступени n определяется числом углеродных слоёв (сеток графита), приходящихся на один слой лития [6], и для каждой ступени характерно существование соединений, приведенных в таблице 2.

Из данных таблицы 2 видно, что для III и II ступеней имеет место перекрывание структур, причём наряду со структурообразующим элементом  $\text{LiC}_6$  проявляется другой структурообразующий элемент  $\text{LiC}_9$ , кратные производные для которого обнаруживаются рентгенографически.

У чистого графита толщина незаполненного слоя (расстояние между слоями углерода) составляет  $3,354 \text{ \AA}$  [3], а толщина «сендвича» из двух слоёв углерода и одного слоя металла между ними не зависит от ступени, постоянна и равна  $3,73 \text{ \AA}$  [6]. Таким образом, внедрение ионов лития раздвигает слои графита на  $0,376 \text{ \AA}$ . Ионный радиус лития равен  $0,78 \text{ \AA}$  (Гольдшмидт),  $0,60 \text{ \AA}$  (Полинг). [8]. Толщины заполненных слоёв в зависимости от ступени приведены в таблице 2.

**Таблица 2 – Характеристика ступеней заполнения графита литием**

<b>Номер ступени, n</b>	<b>VIII</b>	<b>IV</b>	<b>III</b>	<b>II</b>		<b>I</b>
Состав $\text{LiC}_y$	$\text{LiC}_{72}$	$\text{LiC}_{36}$	$\text{LiC}_{18},$ $\text{LiC}_{27}$	$\text{LiC}_{12},$ $\text{LiC}_{18}$	$\text{LiC}_9$	$\text{LiC}_6$
Состав $\text{Li}_x\text{C}$	$\text{Li}_{0,08}\text{C}_6$	$\text{Li}_{0,17}\text{C}_6$	$\text{Li}_{0,33}\text{C}_6$ $\text{Li}_{0,22}\text{C}_6$	$\text{Li}_{0,5}\text{C}_6$ $\text{Li}_{0,33}\text{C}_6$	$\text{Li}_{0,67}\text{C}_6$	$\text{Li}_1\text{C}_6$
Толщина слоя $I_c, \text{ \AA}$	27,05* 27,2**	13,75 13,8	10,4 10,4	7,05 7,06		3,70 3,703
Расход мАч/г	31	62	124 83	186 124	248	372
Кул/г	112	223	446 299	670 446	893	1339
$\text{Э/г} \cdot 10^{20}$	7	0,5	28 19	42 28	56	84
$\text{Э/М} \cdot 10^{23}$	0,5	1,0	2,0 1,4	3,0 2,0	4,0	6,0

\* – из [6],

\*\* – из [10].

Соединения лития с графитом можно получить как химическим, так и электрохимическим способами. Такая возможность для соединений внедрения лития в графит вначале наблюдалась при электролизе расплавов [6], а затем была подробно изучена для неводных растворов [10]. Сравнение измеренных в [10] методом XDR значений периода идентичности (толщины слоя) для разных степеней заполнения показывает полную идентичность свойств ступеней, получаемых химическим синтезом и электролизом.

Проведенный анализ полученных данных позволяет говорить о том, что для каждой ступени характерен свой электродный потенциал, значение которого подчиняется уравнению Нернста.

### Материалы и методы исследования

В настоящем исследовании в качестве активного углеродного материала использовались: спектрально-чистый искусственный графит марки С-3 (СЧИГ), природный графит Курейского месторождения.

Конечное соотношение компонентов в активной массе электродов составляло 85/5/10% по массе в пересчёте на сухие компоненты (10% фторопласт 2 МЕ, и 5% ацетиленовый технический углерод А-437).

Электроды сушились вакуумном шкафу SPT-200 при температуре 180 °С в течение 6 часов. Противозэлектродом служил металлический литий.

В качестве электролита в данной работе использовался 1 М раствор перхлората лития (LiClO<sub>4</sub>) в смеси растворителей пропиленкарбоната (ПК) и диметооксиэтана (ДМЭ) в соотношении 7:3 с добавлением 10–25% диоксида серы (SO<sub>2</sub>). Содержание влаги не превышало 30–50 ppm.

### Результаты исследования и их обсуждение

Заряд (интеркаляция) и разряд (деинтеркаляция) углеродных электродов осуществлялись постоянным током плотностью 30–60 мА/г. Величины электродных потенциалов измерялись при разных значениях  $x$  как в ходе заряда, так и после окончания заряда. Потенциал литиевого электрода в данном электролите может быть принят за стандартный. Его значение в водородной шкале для электролита на основе ПК составляет 2,89. Серия проведенных опытов показала, что измеряемые значения потенциала не зависят от концентрации LiClO<sub>4</sub>, а также от перемешивания, что говорит о равновесности исследуемых потенциалов интеркалатных электродов.

В условиях разомкнутой цепи на границе интеркалатного электрода с апротонным электролитом устанавливается равновесие:



Электродные потенциалы для реакции (11) измеряли в зависимости от  $x$  в интервале температур +45 ÷ –15 °С.

Напряжения разомкнутой цепи  $\text{Li}/\text{АДР}, \text{LiClO}_4/\text{Li}_x\text{C}_6$  измеряли при разных концентрациях  $\text{LiClO}_4$ , величинах  $x$  и температурах. ЭДС рассматриваемой цепи, если оба электрода обратимы относительно ионов лития, выражается формулой (10), которую удобно представить в виде:

$$E = E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 - E_{\text{инт}}^0 + 2,3 RT/F \lg \gamma x + 2,3 RT/F \lg a_e, \quad (10)$$

т.е. зависит от концентрации лития в интеркалате ( $x$ ), его коэффициента активности ( $\gamma$ ), от концентрации (активности) электронов в электроде и не зависит от активности ионов лития в растворе.

Испытания электродов на основе СЧИГ показали, что с повышением температуры равновесный потенциал смещается в сторону отрицательных значений. Значения свободной энергии Гибса, найденные по уравнению Гибса-Гельмгольца для различных стадий внедрения, приведены в таблице 3.

**Таблица 3 – Термодинамические функции**

Функция	Значение $x$ в $\text{Li}_x\text{C}_6$				
	0,1	0,17	0,24	0,34	1,0
$-\Delta G$ , кДж/моль	205	216	219	227	227
$-\Delta S$ , кДж/моль	0,52	0,49	0,42	0,23	0,23
$-\Delta H$ , кДж/моль	362	360	346	296	296
$dE/dT$ , мВ/К	5,4	5,1	4,4	2,4	2,4

Исследования аморфных материалов в электролите на основе карбонатных растворителей (ПК и др.) показали отсутствие каких-либо явных закономерностей, что говорит об упорядоченности материалов.

Единственным принципиальным отличием этих данных является область потенциалов образования интеркалатов. Она смещена к меньшим значениям  $E$ , которым отвечает изменение свободной энергии Гибса  $\Delta G \sim 220$  кДж/моль. Из литературы известно [6], что величина теплоты реакции образования ступени существенно зависит от типа графита, и для искусственного графита на 42 кДж/г больше, чем для природного в случае реакции калия с графитом [6].

### Заключение

Анализ экспериментальных зависимостей бестокового потенциала для разных углеродных материалов в разных электролитах от содержания интеркалированного лития в структуре углерода не позволяет сделать однозначных выводов о наличии удовлетворяющей теоретическим рассмотрением данных. Выясняющаяся в ходе рассмотрения сложная картина позволяет сделать заключение о том, что требуется более детальное экспериментальное изучение данных зависимостей, результаты которых могут послужить основой для

установления энергетических особенностей процесса интеркаляции лития в углеродные материалы, необходимых для направленного выбора новых перспективных электродных материалов.

### **Список литературы**

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. – М. : Высшая школа, 1978. – С. 100.
2. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия. – М. : Советская энциклопедия, 1990. – Т. 2. – С. 243.
3. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия. – М. : Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – С. 607.
4. Матвеев А.Н. Электричество и магнетизм. – М. : Высшая школа, 1983. – С. 23.
5. Мямлин В.А., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников. – М. : Наука, 1965. – С. 13.
6. Новиков Ю.Н., Вольпин М.Е. // Успехи химии. – 1971. – 51. – С. 1568.
7. Прохоров А.М. Физическая энциклопедия. – М. : Советская энциклопедия, 1990. – Т. 2. – 533 с.
8. Прохоров А.М. Физическая энциклопедия. – М. : Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – С. 157.
9. Gerischer H., Deker F., Scrosati B. // J. Electrochem. Soc. – 1994. – № 141. – С. 2297.
10. Petit M.A., Clarisse C., Templier F. // J. Electrochem. Soc. – 1993. – 140. – С. 2490.

### **Рецензенты:**

Патрушева Т.Н., д.т.н., профессор, кафедра приборостроения и наноэлектроники Сибирского федерального университета, г. Красноярск.

Пантеллев В.И., д.т.н., профессор, зав. кафедрой электротехнических комплексов и систем Политехнического института Сибирского федерального университета, г. Красноярск.

**Работа получена 12.09.2011**