

УДК 541.136

## ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ ЛИТИЕВОГО ТРАНСПОРТА В ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ НА ОСНОВЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР И МНОГОФАЗНЫХ КОМПОЗИТОВ

А. В. Иванищев<sup>1,2</sup> ✉, А. В. Чуриков<sup>2</sup>, И. А. Иванищева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Центр электрохимического хранения энергии, Сколковский институт науки и технологий,  
Инновационный центр Сколково  
143026, Россия, Москва, Нобеля, 3

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»  
410012, Россия, Саратов, Астраханская, 83

✉ E-mail: ivanischevav@inbox.ru

Поступила в редакцию 19.09.16 г.

Представлены подходы к теоретическому описанию электрохимически стимулированных процессов переноса в твёрдых интеркаляционных соединениях лития; приведены результаты экспериментальной проверки разработанных подходов, найдены значения параметров ионного транспорта в тонкопленочных и композитных электродах на основе ряда известных и зарекомендовавших себя литий-аккумулирующих соединений:  $\text{Li}_x\text{C}_6$ ,  $\text{Li}_x\text{Sn}$ ,  $\text{Li}_x\text{WO}_3$ ,  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . Показан стадийный механизм литиевого транспорта в интеркаляционном электроде, который включает стадии переноса в объёме литий-аккумулирующего материала и на поверхности электрод|электролит. Это выражается в особенностях электроаналитических откликов интеркаляционного электрода в условиях различных электрохимических методов. Предложен оригинальный способ построения термодинамической зависимости потенциал–концентрация интеркаляционного электрода с применением метода кулонометрического титрования: он основан на прогнозировании изменения электродного потенциала во времени путём экстраполяции начального участка транзита потенциала на бесконечное время в координатах  $E - t^{-0.5}$ . Обсуждаются причины расхождения (гистерезиса) зависимостей  $E(c)$ , измеренных таким способом при ступенчатом изменении состава (потенциала электрода) в анодном и катодном направлениях. Обоснована необходимость введения корректирующего параметра  $z$  в уравнение Рэндлса–Шевчика для учёта отличия активности ионов лития в твёрдом теле от их концентрации с целью корректного определения коэффициента диффузии из данных циклической вольтамперометрии с линейной развёрткой потенциала. Предложен способ определения параметра  $z$  из наклона экспериментальной зависимости  $E(c)$  в координатах Нернста  $E - \ln c$ . Рассмотрены различные решения диффузионной задачи для анализа данных импульсных хроноамперо- и хронопотенциометрических методов в варианте прерывистого титрования с учётом различной геометрической и фазовой конфигурации диффузионного пространства в интеркаляционном электроде. Проанализированы зависимости коэффициента диффузии лития  $D$  от потенциала интеркаляционного электрода. Обсуждается применимость различных моделей – электрических эквивалентных схем (ЭС) для анализа данных метода спектроскопии электродного импеданса в приложении к интеркаляционному электроду. Предложен способ построения ЭС на основе анализа формы импедансного спектра и в предположении механизма литиевого транспорта в интеркаляционном электроде. Проанализированы зависимости найденных параметров ЭС от электродного потенциала. Проведено сравнение найденных кинетических параметров литиевого транспорта по данным различных методов. Показано различие в значениях кинетических параметров в зависимости от величины концентрационных возмущений в электроде.

*Ключевые слова:* литий-ионный аккумулятор, электродный материал, коэффициент диффузии, циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия, хронопотенциометрия, спектроскопия электродного импеданса.

## APPROACHES TO THE INVESTIGATION OF LITHIUM TRANSPORT IN INTERCALATION ELECTRODES BASED ON THIN FILM STRUCTURES AND MULTIPHASE COMPOSITES

A. V. Ivanishchev<sup>1,2</sup> ✉, A. V. Churikov<sup>2</sup>, I. A. Ivanishcheva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Center for Electrochemical Energy Storage, Skolkovo Institute of Science and Technology,  
Skolkovo Innovation Center  
3, Nobel str., Moscow, 143026, Russia

<sup>2</sup>Saratov State University, 83, Astrakhanskaya str., Saratov, 410012, Russia

✉ E-mail: ivanischevav@inbox.ru

Received 19.09.16

Approaches to the theoretical description of electrochemically stimulated processes of transport in solid lithium intercalation compounds were presented; results of experimental verification of the developed approaches and found ion transport parameters in the thin film and composite electrodes based on a number of known and proven lithium-accumulating compounds:  $\text{Li}_x\text{C}_6$ ,  $\text{Li}_x\text{Sn}$ ,  $\text{Li}_x\text{WO}_3$ ,  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  were given. The stepwise mechanism of lithium transport in intercalation electrode was shown; it comprises stages of lithium transfer in the bulk of lithium-accumulating material and through the electrode|electrolyte interface. This is reflected in the features of electroanalytical responses of intercalation electrodes in different electrochemical methods. An original method of constructing of thermodynamic potential vs. concentration dependence of intercalation electrode was proposed with the application of the method of coulometric titration: it is based on the prediction of variation of electrode potential over time by

extrapolation of the initial portion of the potential transient on an infinite time in the coordinates  $E - t^{-0.5}$ . The reasons for the differences (the hysteresis) between  $E(c)$  dependencies, when measured by stepwise change of electrode composition (potential) in the anodic and cathodic directions. The necessity of introduction of a correction parameter  $z$  in the Randles–Shevchik equation to account for differences between the activity and concentration of lithium ions in solids for the purpose of correct determination of the diffusion coefficient from the data of cyclic voltammetry with linear sweep of electrode potential. The method for determination of the parameter  $z$  from the slope of the experimental dependence  $E(c)$  in the Nernst coordinates  $E - \ln c$ . Various solutions of the diffusion task for data analysis of pulse chronoamperometry and chronopotentiometry methods in the variant of intermittent titration techniques based on various geometric and phase configuration of diffusion space in intercalation electrode were considered. The dependences of the lithium diffusion coefficient  $D$  on potential of intercalation electrode were analyzed. The applicability of various models – electric equivalent circuit (EC) for the data analysis of the method of electrode impedance spectroscopy in the application to the intercalation electrode was discussed. The method of EC constructing on the basis of analysis of the shape of impedance spectrum assuming transport mechanism in lithium intercalation electrode was proposed. The dependences of found EC parameters on the electrode potential were analyzed. The kinetic parameters of lithium transport found from the data of different methods were compared. The difference in the values of kinetic parameters depending on the concentration perturbations in the electrode was shown.

*Key words:* lithium-ion battery, electrode material, diffusion coefficient, cyclic voltammetry, chronoamperometry, chronopotentiometry, electrochemical impedance spectroscopy.

DOI: 10.18500/1608-4039-2016-3-100-121

## ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие автономных устройств, таких как портативная электроника, электротранспорт и системы распределённой энергетики, требуют параллельного развития автономных систем энергообеспечения. Практически безальтернативны в этом плане электрохимические устройства – прямые преобразователи химической энергии в электрическую. Большинство таких устройств в настоящее время приходится на литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). По всему миру исследователи и разработчики материалов и компонентов ЛИА стремятся повысить удельную энергию, мощность, увеличить рабочий ресурс и повысить уровень безопасности. Прежде всего их усилия направлены на совершенствование электродных материалов ЛИА: способов синтеза материалов и придания им требуемой структурно-морфологической организации, составления на их основе функциональных композитных материалов с целью максимизации их характеристик. Ключевым фактором успеха такой работы является глубокое понимание взаимосвязи условий получения и структурных и функциональных свойств материалов. К таким свойствам следует, прежде всего, отнести характеристики литиевого транспорта в структуре твёрдого тела.

Исследовательские подходы в твёрдотельной электрохимии в отношении литий-аккумулирующих материалов получили существенное развитие по сравнению с подходами в классической электрохимии в той степени, в которой процессы в твёрдотельных интеркаляционных системах отличаются от процессов на границе металл|электролит. Как правило, поиск математических решений диффузионной задачи чрезвычайно сложен, поэтому в ранних работах исследователи существенно упрощали условия задачи, подбирая относительно простые геометрические конфигурации исследуемого электрода. Наиболее простой такой конфигурацией явля-

ется однородный слой интеркаляционного материала на инертной металлической подложке. Поскольку скорость ионного транспорта в твёрдом теле довольно низка, для соблюдения разумных временных рамок эксперимента требуется ограничение толщины диффузионного слоя, например, несколькими микрометрами. Поэтому в ранних работах наиболее распространёнными объектами исследования были тонкопленочные электроды, состоящие из тонкой монофазной плёнки интеркаляционного материала. В этом случае список соединений ограничивался возможностью получать их в форме тонких плёнок с хорошей адгезией к субстрату. Среди методов создания таких электродов могут быть: наиболее универсальные методы вакуумного [1] и магнетронного [2] напыления, электроосаждения [3] и анодного окисления [4], химические методы осаждения из раствора, пиролиз аэрозоля, золь-гель метод, химическое парофазное осаждение [5]. Методы получения прочных плёнок подходят только для относительно простых соединений, таких как литированные оксиды переходных металлов, углеродные материалы и др. Эти особенности, а также низкое соотношение масс активного вещества и балласта (подложки) практически исключает использование плёночных электродов в реальных источниках тока, а потому они могут применяться лишь как модельные системы для фундаментальных исследований.

Растущее многообразие электродных материалов, а также интерес к исследованию их электрохимических свойств вместе с развитием аппаратных и программных средств обработки экспериментальных данных стимулирует исследователей к развитию теоретических основ электрохимических методов. Новые теоретические модели учитывают форму частиц материала, фазовую и геометрическую конфигурацию диффузионного пространства, множественность путей ионного транспорта в структуре. Поскольку каждая модель разработана в комплексе с определённым электрохимическим методом, сле-

дует кратко перечислить работы исследовательских групп, внёсших основной вклад в развитие современных теоретических основ электроаналитических методов.

В 2004 г. известные авторы Levi и Aurbach в работе [6] детально изучили вопрос выбора модели для описания импедансных спектров порошковых композитных электродов, а также сравнили различные подходы, представленные в литературе. Упомянутая работа является дальнейшим развитием их взглядов на проблему анализа импедансных данных, которые были представлены в их предшествующих работах [7, 8]. Авторы [6] выполнили анализ собственных импедансных данных с использованием моделей различных авторов: Mayers с соавт. [9], Rajkossy [10], Uchida с соавт. [11]. Был выполнен анализ импедансных спектров пористых композитных электродов на основе различных литиевых интеркаляционных соединений с широко варьируемым распределением частиц по размерам, пористостью и геометрией электродного слоя. Модели были представлены как в форме эквивалентных схем, так и в форме математических выражений электродного импеданса, напрямую полученного в ходе решения диффузионной задачи для массива частиц сферической геометрии. В работах нашей исследовательской группы также были развиты подходы к анализу импедансных данных [12–15]. В основе предложенной ЭС лежит модель сопряжённого диффузионно-миграционного массопереноса в твёрдых электролитах. В случае больших различий характеристических времён ионного транспорта в твёрдом теле, а также в неводном растворе литиевых солей, заполняющем поры пористых композитных электродов, упомянутая ЭС может использоваться для моделирования ионного транспорта в таких электродах.

Другие электроаналитические методы могут рассматриваться как менее информативные, но дающие гораздо более однозначные результаты: это методы циклической вольтамперометрии (ЦВА), потенциостатического и гальваностатического прерывистого титрования (в англоязычной литературе РИТТ и ГИТТ соответственно). В развитие этих методов применительно к литиевым интеркаляционным системам внесли значительный вклад ряд исследовательских коллективов. Так, Levi и Aurbach с соавт. [7, 16–22] развили основы метода ЦВА для кинетического и термодинамического анализа процессов в приложении к различным литиевым интеркаляционным материалам. Чуриков с соавт. [23, 14] предложили модифицировать уравнение Рэндлса–Шевчика путём введения корректирующего параметра  $z$  с целью учёта различий между концентрацией и активностью потенциалопределяющих частиц. Теоретиче-

ские основы методов РИТТ и ГИТТ в приложении к интеркаляционным электродам были заложены в фундаментальной работе Weppner и Huggins с соавт. [24]. В дальнейшем эти теоретические соотношения были развиты различными исследователями. Так, Montella с соавт. [25–31] и Чуриков с соавт. [23, 32–37] независимо друг от друга предложили аналитические решения задачи ионного транспорта в интеркаляционном электроде с замедленной кинетикой ионного переноса в поверхностном слое, и в дальнейшем распространили свою концепцию на другие случаи геометрии диффузионного пространства. Леви и Орбах с соавт. [8, 16, 38–46] показали решающее влияние термодинамических факторов на транспортные процессы в интеркаляционном электроде, а также модифицировали теорию РИТТ и ГИТТ с учётом изотерм абсорбции интеркаляционного электрода, общий вид которых довольно точно описывается изотермой интеркаляции Фрумкина. Кроме того, они развили представление о межчастичных взаимодействиях в структуре интеркаляционного материала на основе модели решётчатого газа, что позволило им теоретически объяснить форму концентрационной зависимости коэффициента диффузии лития. Пён с соавт. [47–58] использовали численные методы для решения диффузионной задачи в приложении к анализу данных методов РИТТ и ГИТТ. Подобно вышеперечисленным исследователям, эти авторы в своих теоретических разработках учли влияние поверхностного торможения ионного транспорта, обозначив это явление как «контроль импеданса ячейки». Дейсс с соавт. [59] приняли во внимание структуру порошкового электрода и геометрию частиц при решении диффузионной задачи численными методами в приложении к  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -электроду. Вербругге с соавт. [60, 61] учли эффект механических напряжений, сопровождающих литиевую интеркаляцию, а также поверхностно ограниченную диффузию в частицах сферической формы при потенциостатическом возмущении.

В настоящей работе представлены некоторые примеры приложения теоретических разработок авторов, полученных в более ранних работах, к анализу электрохимических откликов плёночных и композитных порошковых электродов на основе разнообразных интеркалируемых литием электродных материалов:  $\text{Li}_x\text{C}_6$ ,  $\text{Li}_x\text{Sn}$ ,  $\text{Li}_x\text{WO}_3$ ,  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ .

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроды на основе монофазных тонких плёнок интеркалируемых литием материалов изготавливались в соответствии со следующими методика-

ми. Для получения углеродных плёнок (далее  $\text{Li}_x\text{C}_6$ -электродов) применялось химическое парофазное осаждение. При этом формировались однородные пироуглеродные плёнки толщиной 1–3 мкм на никелевой подложке [12]. В зависимости от способа подготовки поверхности подложки образующиеся плёнки имели различную степень графитизации (далее по тексту образцы подразделяются на высоко- и низкографитированные).

$\text{Li}_x\text{Sn}$ -электроды получались в результате литирования плоских слоёв металлического олова, нанесённых химическим способом на никелевую подложку [13]. Видимая площадь электродов составляла  $2 \text{ см}^2$  (подложки размером  $1 \times 1 \text{ см}$  были покрыты с обеих сторон); толщина слоя олова оценивалась по гравиметрическим данным и находилась в пределах 0.1–1 мкм.

Для изготовления  $\text{Li}_x\text{WO}_3$ -электродов применялась вольфрамовая проволока диаметром 1 мм [14], которую предварительно полировали механически и электрохимически в 2%-ном растворе NaOH. Окисление металла выполнялось электрохимически в 0.1M растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В дальнейшем полученные анодным окислением оксидные плёнки на металлическом вольфраме подвергались отжигу при температуре 420–450 °C в воздушной атмосфере в течение нескольких часов для формирования кристаллической фазы.

Плёночные электроды на основе  $\text{TiO}_2$  (далее  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ -электроды) были получены термическим окислением титановой фольги [15]. Для этого титан отжигали в шахтной печи при температуре 800 °C в течение 1.5 ч в воздушной атмосфере. Известно, что в зависимости от условий синтеза образцы  $\text{TiO}_2$  могут иметь различную кристаллическую структуру (анатаз, рутил, аморфный оксид титана). В настоящей работе приведены данные по кристаллическим плёнкам  $\text{TiO}_2$  модификации рутила. Их структура была подтверждена данными рентгеновской дифракции. Формирующиеся слои  $\text{TiO}_2$  имели толщину около 20 мкм.

Для получения порошковых композитных электродов применялись следующие процедуры. Фосфат железа-лития ( $\text{LiFePO}_4$ ) получали твердотельной реакцией  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , взятых в стехиометрическом соотношении [36]. Смесь исходных материалов измельчалась в шаровой планетарной мельнице АГО-2 в среде ацетона; после высушивания на воздухе при температуре окружающей среды смесь спрессовывали в таблетки. Затем выполнялась термообработка смеси в трубчатой печи с контролируемой атмосферой в токе аргона в две стадии: с выдержкой при температуре 350 °C в те-

чение 12 ч, затем при 650 °C также в течение 12 ч с промежуточным перетирированием. Для предотвращения нежелательного окисления Fe(II) (в силу возможного присутствия следов  $\text{O}_2$ ) синтез проводили в присутствии порошка металлического Ti, помещённого в отдельную лодочку.

Для синтеза  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  использовали карбонат лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), дигидрофосфат аммония ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), а также пентаоксид ванадия ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) [37]. Они смешивались в стехиометрическом отношении, соответствующем соотношению атомов в конечном продукте:  $\text{Li} : \text{V} : \text{P} = 3 : 2 : 3$ . Также в реакционную смесь добавлялся восстанавливающий агент, являющийся источником углерода проводящей матрицы в расчёте на содержание матрицы в конечном продукте 9.22 мас.%. Дальнейшая обработка смеси включала механохимическую обработку в шаровой планетарной мельнице АГО-2 в среде ацетона; после высушивания смесь подвергалась термической обработке в трубчатой печи с контролируемой атмосферой в токе аргона по двухступенчатой схеме: при 350 °C с выдержкой 4 ч и при 800 °C с выдержкой 8 ч; нагрев осуществлялся со скоростью 10 °C/мин.

Рентгенофазовый анализ синтезированных порошковых и плёночных материалов выполнялся с использованием дифрактометра STOE STADI P в монокроматическом излучении  $\text{Cu K}\alpha_1$  ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ). Распределение частиц по размерам определялось с использованием лазерного дифракционного анализатора SALD-2201 (Shimadzu, Япония) в монокроматическом излучении.

Композитные порошковые электроды состояли из 80% синтезированного электродного материала + 10% ацетиленовой сажи + 10% ПВДФ связующего. В качестве электролита применялся 1M раствор  $\text{LiPF}_6$  (или  $\text{LiClO}_4$ ) в смеси этиленкарбоната : диметилкарбоната : диэтилкарбоната (в объёмном соотношении 1 : 1 : 1) (или пропиленкарбоната : диметоксиэтана (в объёмном соотношении 7 : 3)). На  $1 \text{ см}^2$  видимой поверхности наносилось 2.0–3.0 мг суспензии, включающей порошок  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  или  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , ацетиленовую сажу и ПВДФ. Электрохимические измерения проводились в герметичных погружных стеклянных ячейках, содержащих, помимо исследуемого электрода, также прогивозэлектрод и электрод сравнения из металлического лития.

Электрохимические измерения были выполнены с использованием следующего оборудования. Многоканальный потенциостат-гальваностат Elins/P-20X8 S/N 2–3–131 («Элинс», Россия) применялся для ЦВА измерений. Электрохимический комплекс Autolab/PGSTAT302N, оснащённый модуля-

ми потенциостата-гальваностата, а также анализатора частотного отклика («ЕСО СЕММЕ», Нидерланды) применялся для измерений методами РИТТ, ГИТТ и СЭИ. Зарядно-разрядные модули Neware/BTS10V10mA («Neware Technology Limited», Китай) и Бустер/УЗР 0.03–10 («Бустер», Россия) применялись для проведения испытаний ячеек в режиме гальваностатического заряда-разряда. Все электродные потенциалы приведены относительно литиевого электрода сравнения в том же электролитном растворе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Зависимость потенциал–концентрация

Взаимосвязь электродного потенциала и концентрации интеркаляционного электрода играет существенную роль в теории электрохимических методов в приложении к исследованию интеркаляционных фаз. Как правило, эта зависимость возникает в форме производной потенциала по концентрации интеркалирующих ионов  $dE/dc$  (или  $dE/dx$ ). Корректность в определении этих параметров влияет на корректность определения других параметров, главным образом, коэффициента диффузии потенциалоопределяющих частиц  $D$ . Различные методы определения зависимости  $E(c)$  дают несколько различающиеся результаты. Дифференцирование  $E(c)$  кривой

делает эти различия более выраженными, а рассчитанные значения  $D$  – менее точными.

В настоящей работе мы использовали наиболее корректный метод определения  $E(c)$  зависимости интеркаляционного электрода – кулонометрическое титрование [12,14]. Поскольку техническая реализация этого метода не отличается от пошагового хронопотенциометрического метода, эти методы применяются фактически одновременно. Такая комбинированная методика широко распространена и известна под названием метода гальваностатического прерывистого титрования (ГИТТ). В этом методе последовательные импульсы тока чередуются с периодами бестоковой релаксации потенциала. Рис. 1, а демонстрирует часть такой кривой прерывистого титрования, зарегистрированной при изменении состава электрода в анодном направлении [12]. Новый равновесный потенциал, соответствующий составу электрода после импульса, может быть определён после завершения релаксационных процессов. В то же время, если исходить из распространённой практики, а также данных многочисленных публикаций, новое равновесное состояние электрода может не достигаться даже за очень продолжительный период времени. В действительности потенциал электрода продолжает меняться отчасти из-за саморазряда в течение очень долгого времени [62]. По этой причине мы ограничивали время каждого наблюдения за установлением потенциала периодом

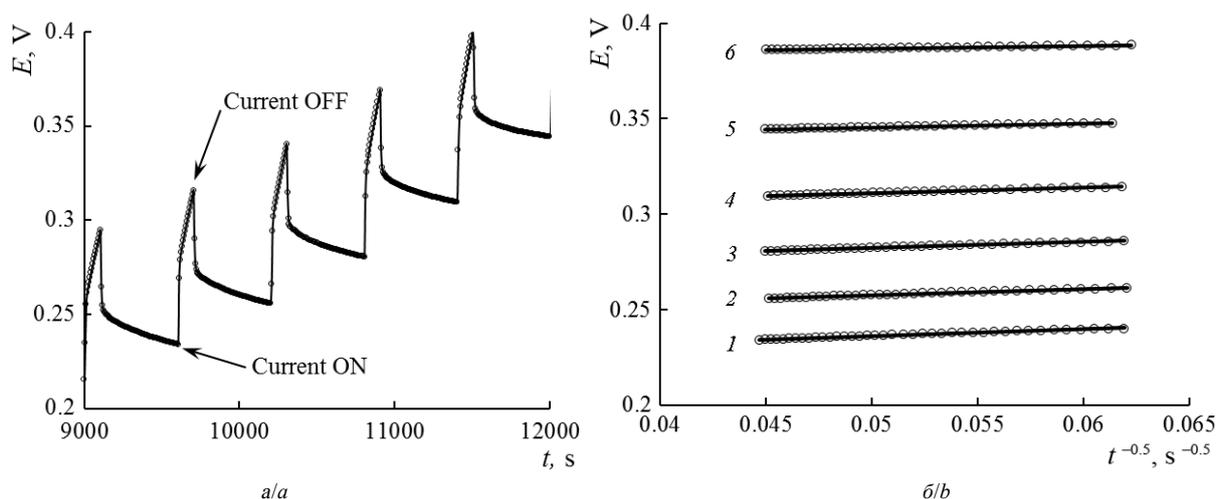


Рис. 1. Построение равновесной  $E(c)$  зависимости  $\text{Li}_x\text{C}_6$  электрода: а – фрагмент хронопотенциграммы, зарегистрированной в ходе приложения серии токовых импульсов, чередующихся с периодами бестоковой релаксации потенциала; б – хронопотенциграммы периодов релаксации потенциала, построенные в координатах  $E - t^{-0.5}$  и соответствующие различным равновесным концентрациям лития в интеркаляте, моль·см $^{-3}$ : 1 – 0.0063, 2 – 0.0054, 3 – 0.0051, 4 – 0.0048, 5 – 0.0045, 6 – 0.0042

Fig. 1. Construction of equilibrium  $E$  vs.  $c$  dependences of  $\text{Li}_x\text{C}_6$  electrode: а – a fragment of a chronopotentiogram recorded after application of a series of current pulses alternated with periods of open-circuit potential relaxation; б – chronopotentiograms of potential relaxation periods constructed in the  $E$  vs.  $t^{-0.5}$  coordinates and corresponding to different equilibrium concentrations of lithium, mol·cm $^{-3}$ : 1 – 0.0063, 2 – 0.0054, 3 – 0.0051, 4 – 0.0048, 5 – 0.0045, 6 – 0.0042

500 с. Это наблюдение в дальнейшем сменялось прогнозированием характера изменения потенциала при  $t \rightarrow \infty$ , где время  $t$  отсчитывалось от момента отключения тока. Часть кривой титрования, соответствующая релаксации потенциала, была представлена в координатах полубесконечной диффузии в координатах  $E - t^{-0.5}$ . Анализ большого массива экспериментальных данных показал, что такой характер распределения заряда в электроде имел место в интервале времён 100–600 с (рис. 1, б) [12]. Путём экстраполяции линеаризованной в координатах  $E - t^{-0.5}$  релаксационного фрагмента кривой тит-

рования на ось  $Y$  мы определяли устоявшееся значение потенциала, соответствующее бесконечному времени. Обработанная таким способом релаксационная кривая, начиная от полностью делиитированного состава электрода с концентрацией лития  $c = 0$ , представляла собой набор точек, составляющих квазиравновесную  $E(c)$  зависимость.

Выраженной особенностью экспериментальной  $E(c)$  зависимости (рис. 2, а) является расхождение её ветвей, измеренных в анодном и катодном направлениях. Это расхождение не может быть объяснено поляризацией электрода, поскольку приме-

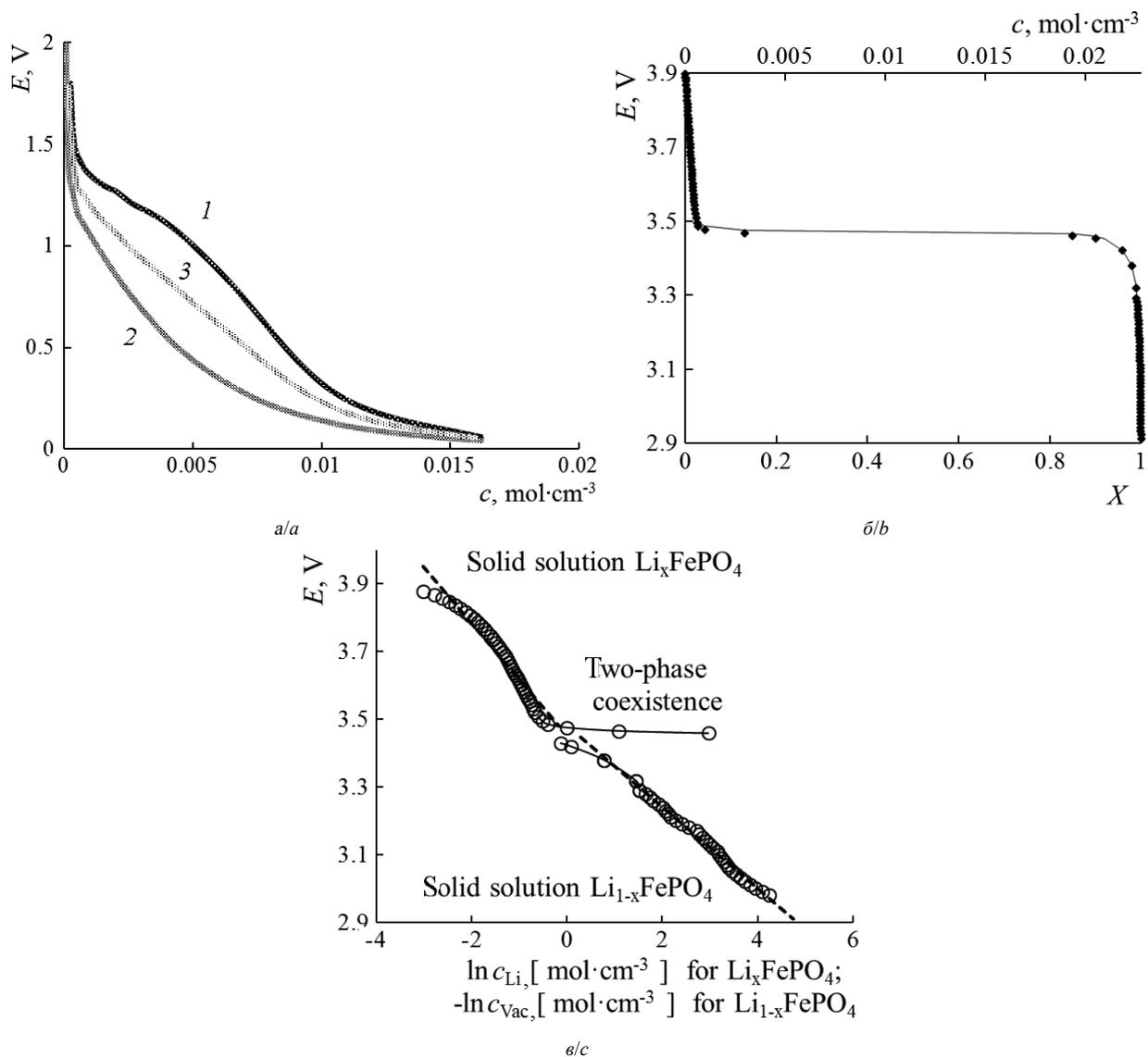


Рис. 2. Равновесная  $E(c)$  зависимость: а – Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub> электрода; б, в – LiFePO<sub>4</sub> электрода, в – крайние участки  $E(c)$  зависимости, перестроенные в полулогарифмических координатах (координаты Нернста)

Fig. 2. Equilibrium  $E$  vs.  $c$  dependences: а – for Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub> electrode; б, с – for LiFePO<sub>4</sub> electrode, с – edges (solid solutions regions) of  $E$  vs.  $c$  curve are represented in semi-logarithmic (Nernstian type) coordinates

няемый метод подразумевал измерение бестокового потенциала после релаксации в течение бесконечно-го времени. Наблюдаемое явление может быть интерпретировано как задержка потенциала (гистерезис) при изменении концентрации лития в электроде. Как правило, гистерезис обусловлен не только текущим, но и предшествующим состоянием электрода. В некоторых публикациях предпринимались попытки объяснить такие факты по аналогии с доменной структурой намагниченных твёрдых тел [63].

Другая форма  $E(c)$  зависимости интеркалируемого литием электрода присуща материалам с выраженным «двухфазным» поведением. Квазиравновесная зависимость потенциал–состав как функция содержания литированной фазы  $\text{LiFePO}_4$  в электроде  $X$ , полученная кулонометрическим титрованием, представлена на рис. 2, б [36]. Протяжённое плато соответствует равновесию двух фаз. Краевые фрагменты очень узкие и соответствуют монофазному состоянию (соответственно твёрдые растворы  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  и  $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ , где  $X = 0-0.02$ ). На графике присутствует дополнительная абсцисса  $c_0$  (ммоль·см<sup>-3</sup>, где концентрация рассчитана из  $X$  с учётом максимальной концентрации лития в электроде (рис. 2, в)). В то же время реальная концентрация ионов  $\text{Li}^+$  может варьироваться в узких пределах существования твёрдых растворов: 0–0.7 ммоль·см<sup>-3</sup> и 21–22.8 ммоль·см<sup>-3</sup>. Больше изменение концентрации неизбежно приводит к фазовому превращению  $\text{LiFePO}_4 \leftrightarrow \text{FePO}_4$ . На рис. 2, в эта изотерма представлена в полулогарифмических координатах для лучшего представления одно- и двухфазных областей. Плавное изменение потенциала при небольшом дозированном изменении состава твёрдых растворов  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  и  $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ , а также резкое изменение потенциала при достижении состава насыщенных растворов чётко просматривается. Прерывистая линия, являющаяся продолжением  $E(c)$  кривой в двухфазную область, соответствует образованию неравновесных твёрдых растворов, в которых наблюдается пересыщение в ходе измерительного импульса. Хотя эти данные являются исчерпывающими для определения производной  $dE/dc_s$  в области неравновесных твёрдых растворов, их непосредственно нельзя относить к двухфазной области, которая охватывает большую часть изотермы. В то же время именно двухфазная область представляет наибольший практический интерес для технологии литий-ионных аккумуляторов.

#### Циклическая вольтамперометрия

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) – более информативный метод по сравнению с по-

стояннотоковой хронопотенциометрией, поскольку он позволяет определять как термодинамические, так и кинетические параметры интеркаляционного процесса при подходящей скорости развёртки потенциала. Форма циклической вольтамперограммы  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  электрода [37] претерпевает существенные изменения в процессе многократного циклирования на относительно медленной скорости развёртки потенциала (0.05 мВ·с<sup>-1</sup>) (рис. 3, а). На первом цикле анодная ветвь кривой содержит узкие пики тока, соответствующие окислительным переходам ванадия, которые подробно разбираются в литературе [64, 65]. Потенциалы этих переходов следующие: 3.61, 3.69, 3.90, 4.12 и 4.57 В. Пики тока отвечают ступенькам на зарядной гальваностатической кривой первого цикла при следующих потенциалах: 3.62, 3.70, 4.10 и 4.56 В [37], что соответствует серии состояний литирования материала  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , где  $x = 3.0, 2.5, 2.0, 1.0, 0.0$ , и серии степеней окисления атомов ванадия:  $\text{V}^{3+}, \text{V}^{4+}$  и  $\text{V}^{5+}$ . На обратном ходе ЦВА-кривой наблюдаются только два сглаженных широких пика тока при 3.88 и 3.60 В. Трансформация ЦВА кривых при циклировании происходит более быстрыми темпами и более выражено, чем это наблюдается в случае гальваностатического циклирования. Выраженные пики тока в анодной ветви при 3.61 и 3.69 В быстро уменьшаются и полностью исчезают к 5-му циклу. Пики при 3.90 и 4.12 В выглядят как результат наложения двух близко расположенных пиков, различимых на 1-м цикле, но сливающихся в один уже на 2-м цикле. Подобно последнему пику при 4.57 В их высота быстро уменьшается от цикла к циклу. Два пика в катодной ветви понижаются и сглаживаются при циклировании и, в конечном итоге, объединяются в один широкий пик. Относительная стабилизация формы вольтамперной кривой и ёмкости происходит после 20-го цикла. Повышение скорости развёртки потенциала способствует объединению и сглаживанию пиков анодной ветви с образованием одного слабо выраженного пика около 4.3 В (рис. 3, б). Анодная и катодная ветви становятся симметричными относительно потенциалов пиков. Остаточный ток наблюдается на обоих краях диапазона потенциалов; его величина также возрастает с ростом скорости развёртки потенциала.

Циклические вольтамперограммы  $\text{WO}_3$  электрода [14] показаны на рис. 3, в. Форма вольтамперограмм типична для обратимого процесса. Максимумы тока в анодной и катодной ветвях кривой в наибольшей степени выражены на 1-м цикле. Дальнейшее циклирование делает максимумы тока шире и более размытыми. Причина этого – снижение кристалличности (аморфизация) материала в ходе повторяющихся циклов внедрения/извлечения лития.

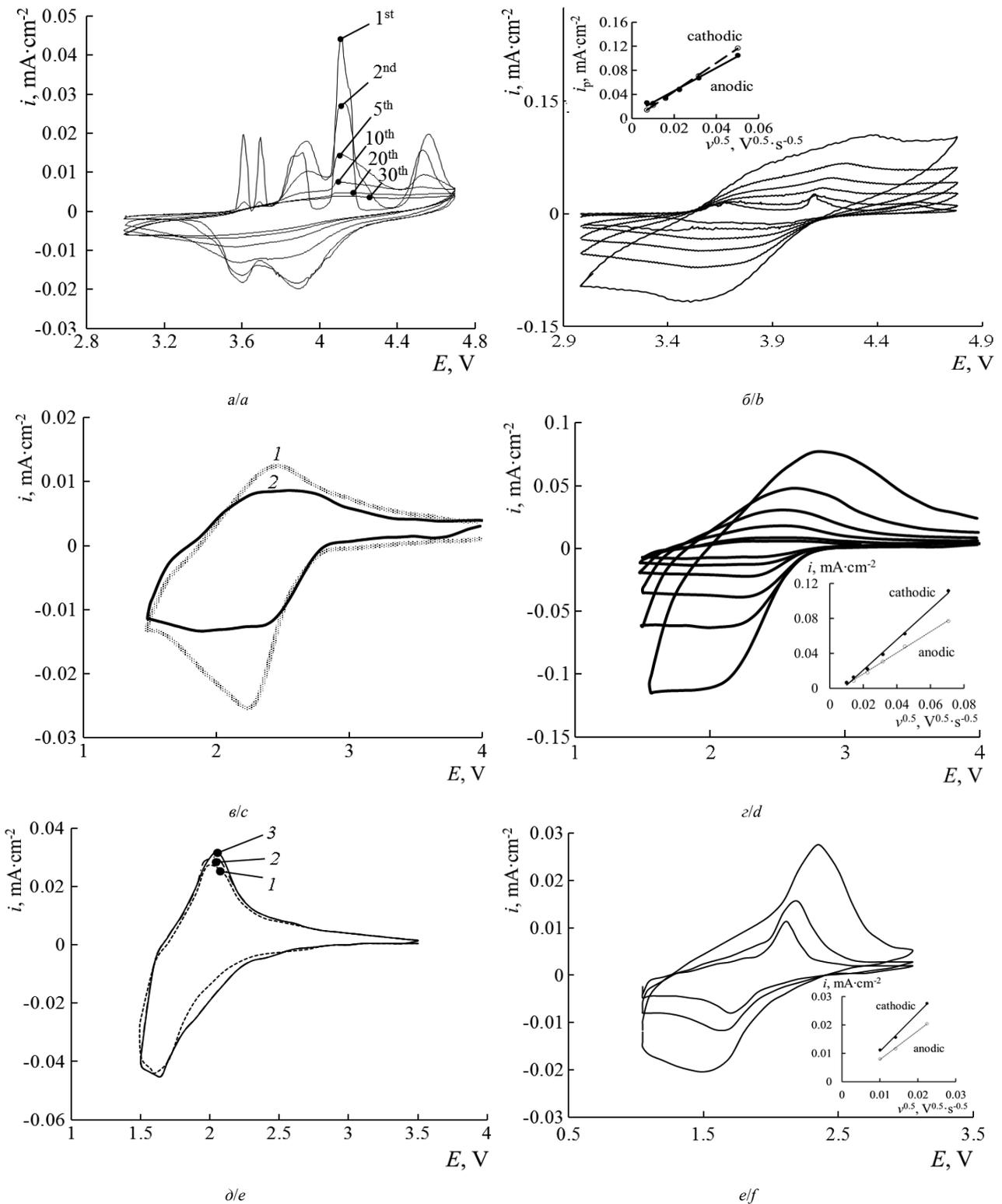


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (a, б),  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  (в, з),  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  (д, е) электродов: а, в, д – эволюция ЦВА кривых при постоянных скоростях развёртки потенциала, а –  $0.05 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ , в –  $0.2 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ , д –  $2 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$  (номера циклов указаны на рисунках); б, з, е – изменение формы ЦВА кривых в серии скоростей развёртки потенциала, б –  $0.05\text{--}2.5 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ , з –  $0.1\text{--}5 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ , е –  $0.1\text{--}5 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$  и соответствующие зависимости плотности тока в пике вольтамперограммы от скорости развёртки потенциала  $i_p(v^{0.5})$ , представленные на вставках

Fig. 3. Cyclic voltammograms of (a, b)  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , (c, d)  $\text{Li}_x\text{WO}_3$ , (e, f)  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  electrodes: a, c, e – evolution of CVs at constant scan rates, a –  $0.05 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , c –  $0.2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , e –  $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (cycle numbers are specified in the figures); b, d, f – variation of CVs at series of scan rates, b –  $0.05\text{--}2.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , d –  $0.1\text{--}5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , f –  $0.1\text{--}5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , corresponding  $i_p$  vs.  $v^{0.5}$  dependences are in the inserts of the figures

Рис. 3,  $\delta$  демонстрирует циклические вольтамперограммы  $\text{TiO}_2$  электрода [15]. Анодный и катодный пики расположены вблизи 2 В, при потенциалах выше 2.6 В сколько-нибудь существенное внедрение лития отсутствует. Судя по форме вольтамперных кривых, электрохимическая интеркаляция лития в  $\text{TiO}_2$  начинается при катодном ходе развёртки потенциала около 2.5 В и активно продолжается при менее положительных потенциалах. С ограничением количества внедрённого лития в  $\text{TiO}_2$ -электрод возрастает воспроизводимость циклических вольтамперограмм от цикла к циклу. Обратимость процесса по заряду достигает 95% при скорости развёртки  $2 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ .

Зависимости тока в пике вольтамперограммы  $i_p$  удовлетворительно линеаризуются от квадратного корня скорости развёртки потенциала  $\nu$  в большинстве случаев катодных и анодных процессов (см. вставки на рис. 3,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $z$ ,  $e$ ). Определяемые величины наклона прямых дают возможность провести экспрессную оценку эффективного значения коэффициента диффузии лития  $D_{av}$  с помощью уравнения [14,15,23,37]:

$$i_p = 0.4463\nu^{1/2} \frac{z^{1/2} n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} c_0 D_{av}^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\nu$  – скорость развёртки потенциала,  $n$  – число электронов,  $F$  – постоянная Фарадея,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $c_0$  – начальная концентрация лития, доступного для извлечения из материала. Уравнение (1) отличается от классического уравнения Рэндлса–Шевчика наличием термодинамического параметра  $z$ , который для  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -электрода имеет значение 0.089 и определяется путём линеаризации  $E(c)$  зависимости в координатах Нернста  $E - \ln c$  [14, 15, 23, 37]. Способ введения параметра  $z$  проиллюстрирован в работах [14, 15, 23, 37], где ограниченный интервал  $E(c)$  зависимости аппроксимирован модифицированным уравнением Нернста (2) для интеркаляционных электродов –  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_x\text{C}_6$ ,  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  и  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{znF} \ln c. \quad (2)$$

Уравнение (2) отличается от хорошо известной классической формулы

$$E = E^\circ \pm \frac{RT}{nF} \ln c \quad (3)$$

включением эмпирического параметра  $z$ . Физический смысл параметра  $z$  становится ясным из сравнения эмпирического уравнения (2) и термодинамического уравнения (4):

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Li}} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln f(c), \quad (4)$$

где  $a_{\text{Li}}$  – концентрация лития в электроде переменного состава,  $f(c)$  – молярный коэффициент активности,  $a_{\text{Li}}$  – активность внедрённого лития (значение стандартного потенциала  $E^\circ$  является варьируемым параметром). Оба уравнения дают одинаковый результат, если

$$f(c) = \text{const} \times c^{(1-z)/z}. \quad (5)$$

Результаты оценки коэффициента диффузии лития, по данным циклической вольтамперометрии, в соответствии с уравнением (1) составляют  $0.8 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  и  $1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  соответственно, для анодного и катодного процессов в  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  электроде. Для диффузии лития в плёночных  $\text{WO}_3$  значения  $D$  составили  $1.39 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  и  $1.80 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  также в анодном и катодном процессах. Для плёночных  $\text{TiO}_2$  электродов оценка усреднённого значения коэффициента диффузии дала значение  $10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

#### Гальваностатическое и потенциостатическое прерывистое титрование

Для решения диффузионных уравнений литиевого транспорта в интеркаляционном электроде необходимо корректно описать геометрию диффузионного пространства. Обсуждение этого вопроса было ранее представлено в наших работах [23, 36]. Объектами исследования могут быть как плёночные, так и пористые композитные электроды. Литиевый транспорт может быть представлен как комбинация последовательных актов переноса внутри отдельной частицы активного материала, а также в электролите, заполняющем поры электрода. Как правило, процессы транспорта в литиевых электрохимических системах ограничены замедленным переносом через поверхность электродного материала. Это можно объяснить присутствием твёрдоэлектролитного поверхностного слоя (в англоязычной литературе – Solid Electrolyte Interphase (SEI)). Константа скорости переноса  $H_{SEI}$  может быть использована для описания транспортных процессов на границе электролит|электрод, которые соответствуют замедленному поверхностному переносу через границу SEI|частица интеркаляционного материала. Параметры  $\Delta E_{SEI}$  (поляризация в SEI) и  $R_{SEI}$  (электрическое сопротивление SEI) также относятся к этой границе. Общее изменение потенциала  $\Delta E$  электрода складывается из поляризации в SEI  $\Delta E_{SEI}$  и смещения потенциала за счёт изменения концентрации  $\Delta c_s$  на границе электролит|электрод ( $c_s$ , моль·см<sup>-3</sup>) относительно начальной концентрации при  $t = 0$  ( $c_0$ , моль·см<sup>-3</sup>):  $\Delta c_s = c_s - c_0$ . Линейность взаимосвязи  $\Delta E$  и  $\Delta c_s$  – математическое выражение условия

малых концентрационных возмущений, выполнение которого предполагают основы большинства электрохимических методов. Чаще всего связь потенциала и концентрации потенциалопределяющих частиц описывается уравнением Нернста, поэтому условие линейности задаётся выражением  $|\Delta E| \ll RT/nF$ . Поскольку применение как уравнения Нернста, так и уравнения Фрумкина к твёрдым интеркаляционным соединениям требует знания термодинамических факторов, которые обычно заранее неизвестны, мы использовали в расчётах экспериментально определённую зависимость  $E(c)$  без задания её аналитической формы. Таким образом, выражение для общей поляризации интеркаляционного электрода можно записать в форме степенного ряда:

$$\Delta E = \Delta E_{SEI} + \frac{dE}{dc_s}(c_s - c_0) + \frac{d^2E}{2dc_s^2}(c_s - c_0)^2 + \dots \approx (6)$$

$$\approx \Delta E_{SEI} + \frac{dE}{dc_s}\Delta c_s,$$

где  $\frac{dE}{dc_s}$  – наклон зависимости  $E(c_s)$  в точке измерения  $c_0$ ,  $\frac{d^2E}{dc_s^2}$  – вторая производная зависимости  $E(c_s)$  и т. д. В равновесных условиях концентрация лития в объёме интеркалята эквивалентна поверхностной концентрации ( $c = c_s$ ) в пределах существования твёрдого раствора.

Плотность тока и параметры  $\Delta E_{SEI}$  и  $R_{SEI}$  удовлетворяют закону Ома в пределах линейности зависимости

$$\Delta E_{SEI} = iR_{SEI}. \quad (7)$$

Для анализа транзитов тока и потенциала необходимо найти решение уравнения второго закона Фика относительно изменения поверхностной концентрации  $\Delta c_s$ :

$$\frac{\partial}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}, \quad 0 < z < L, \quad t \geq 0, \quad (8)$$

с различными начальными и граничными условиями. Мы будем искать решения для трёх случаев: 1) ток включён, 2) ток выключен, 3) потенциал

Решением уравнения (8) с условиями (9) – (11) является следующее выражение для пространственно-временного распределения концентрации под током:

$$\Delta c_i(z, t) = \frac{i}{nFDh} \left( 1 + hL \left( 1 - \frac{z}{L} \right) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2hL(\alpha_n^2 + (hL)^2) \cos \frac{\alpha_n z}{L}}{\alpha_n^2 (hL + (hL)^2 + \alpha_n^2)} \exp \left[ -\frac{\alpha_n^2 D t}{L^2} \right] \right), \quad (16)$$

где  $\Delta c_i(z, t)$  представляет собой отклонение концентрации от начального значения  $c_0$ ,  $\alpha_n$  –  $n$ -й положительный корень уравнения  $\alpha \tan \alpha = hL$ . Аналогичное решение для переноса тепла было получено Карслоу [66]. Принимая  $z = 0$  в уравнении (16) и с учётом уравнения (6), получаем уравнение транзита потенциала  $E(t)$  под

включён. Решения соответствуют условиям потенциостатического и гальваностатического прерывистого титрования (ПИТТ и ГИТТ соответственно).

В случае ГИТТ начальная концентрация  $c_0$  постоянна во времени, т. е. предшествующая релаксация полностью завершена. Плотность тока через границу  $z = 0$  также принимается постоянной:

$$c = c_0 \text{ at } t = 0, \quad (9)$$

$$\left( \frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=0} + \frac{i}{nFD} = 0, \quad t \geq 0. \quad (10)$$

В гальваностатических условиях поверхностная поляризация  $\Delta E_{SEI}$  постоянна (уравнение (7)) и не оказывает влияния на распределение концентрации. Замедленный транспорт лития через внутреннюю границу  $z = L$  характеризуется константой  $H$  и описывается следующим уравнением:

$$\left( \frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=L} + h(c_{z=L} - c_0) = 0, \quad t \geq 0, \quad (11)$$

где  $h = H/D$ ,  $c_{z=L}$  и  $c_0$  – концентрации по обе стороны границы. Аналогично константа  $H_{SEI}$  может быть использована для описания транспортных процессов через границу электролит|электрод. Отсюда в соответствии с уравнением (10) мы можем записать:

$$h_{SEI} = H_{SEI}/D = |dE/dc_s|/nFDR_{SEI}. \quad (12)$$

При  $i = 0$  используется функция распределения концентрации  $f(z')$ , которое возникает в конце токового периода. Таким образом, начальные и граничные условия диффузионной задачи могут быть записаны в следующем виде:

$$c = f(z'), \quad t = 0, \quad (13)$$

$$\left( \frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=0} = 0, \quad t \geq 0, \quad (14)$$

$$\left( \frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=L} + h(c_{z=L} - c_0) = 0, \quad t \geq 0. \quad (15)$$

ТОКОМ:

$$\Delta E_i = \Delta E_{SEI} + \frac{i}{nFDh} \left| \frac{dE}{dc_s} \right| \left( 1 + hL - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2hL(\alpha_n^2 + (hL)^2)}{\alpha_n^2(hL + (hL)^2 + \alpha_n^2)} \exp \left[ -\frac{\alpha_n^2 Dt}{L^2} \right] \right). \quad (17)$$

Решая уравнение (8) с условиями (13) – (15), получим следующее пространственно-временное распределение концентрации в бестоковом периоде, где  $0 < z < L$ :

$$\Delta c_{i=0}(z, t) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[ -\frac{D\alpha_n^2 t}{L^2} \right] \frac{\left( h^2 + \frac{\alpha_n^2}{L^2} \right) \cos \left( \frac{\alpha_n}{L} z \right)}{\left( \frac{\alpha_n^2}{L^2} + h^2 \right) L + h} \int_0^L f(z') \cos \left( \frac{\alpha_n}{L} z' \right) dz'. \quad (18)$$

В отсутствие тока через границу  $z = 0$ , из чего следует  $\Delta E_{SEI} = 0$ , получим уравнение для транзientа потенциала в бестоковом режиме:

$$\Delta E_{i=0} = 2 \left| \frac{dE}{dc_s} \right| \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[ -\frac{D\alpha_n^2 t}{L^2} \right] \frac{\left( h^2 + \frac{\alpha_n^2}{L^2} \right)}{\left( \frac{\alpha_n^2}{L^2} + h^2 \right) L + h} \int_0^L f(z') \cos \left( \frac{\alpha_n}{L} z' \right) dz'. \quad (19)$$

Следует отметить, что эти формулы могут быть упрощены в ряде предельных случаев. Так, при  $h \rightarrow \infty$  (нелимитированный транспорт через внутреннюю границу, что соответствует быстрому фазовому превращению  $\text{LiFePO}_4 \leftrightarrow \text{FePO}_4$ ) уравнения (16) и (18) превращаются в уравнения (22) и (23) – для гальваностатического импульса и релаксации соответственно:

$$\Delta E_i(t) = \Delta E_{SEI} + \frac{iL}{nFD} \left| \frac{dE}{dc_s} \right| \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \exp \left[ -\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2} \right] \sin \frac{(2n+1)\pi}{2} \right), \quad (20)$$

$$\Delta E_{i=0}(t) = \frac{2}{L} \left| \frac{dE}{dc_s} \right| \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[ -\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2} \right] \int_0^L f(z') \cos \frac{(2n+1)\pi z'}{2L} dz'. \quad (21)$$

В случае  $h \rightarrow 0$  (непроницаемая внутренняя граница, неактивное ядро частицы) уравнения (16) и (18) превращаются в уравнения (22) и (23) – для гальваностатического импульса и релаксации соответственно:

$$\Delta E_i(t) = \Delta E_{SEI} + \frac{i}{nF} \left| \frac{dE}{dc_s} \right| \left( \frac{t}{L} + \frac{L}{D} \left\{ \frac{1}{6} + \frac{2}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k^2} \exp \left( -\frac{k^2 \pi^2 Dt}{L^2} \right) \right\} \right), \quad (22)$$

$$\Delta E_{i=0}(t) = \frac{1}{L} \left| \frac{dE}{dc_s} \right| \left( \int_0^L f(z') dz' + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left( -\frac{Dn^2 \pi^2 t}{L^2} \right) \int_0^L f(z') \cos \frac{n\pi z'}{L} dz' \right). \quad (23)$$

При  $L \gg \sqrt{DT}$ , где  $T$  – длительность токового импульса, может применяться модель полубесконечной диффузии, поскольку за время измерительного воздействия фронт диффузии не достигает внутренней границы диффузионного слоя. В этом случае мы можем получить классические уравнения [66]. Для постоянного тока через границу  $z = 0$  транзient потенциала задаётся уравнением

$$\Delta E_{i < T}(t) = \Delta E_{SEI} + \frac{2i}{nF} \left| \frac{dE}{dc_s} \right| \sqrt{\frac{t}{\pi D}}, \quad (24)$$

в бестоковом периоде:

$$\Delta E_{i > T}(t) = \frac{2i}{nF} \left| \frac{dE}{dc_s} \right| \frac{(\sqrt{t} - \sqrt{t-T})}{\sqrt{\pi D}}. \quad (25)$$

Причём в обоих случаях (уравнения (24) и (25) используется общая шкала времени, поэтому в уравнении (25) не реализуется случай  $t < T$ .

Все представленные решения получены для условий, в которых каждый импульс рассматривается как независимый от предыдущих и последующих импульсов. Такие условия реализуются, например, когда накладывается только один короткий измерительный импульс. Уравнения (17) и (19) являются универсальными. Они отличаются от классических уравнений учётом фазового перехода, происходящего на внутренней границе.

В методе РИТТ для токового импульса мы использовали сходную модель литиевого транспорта. Различие в свойствах внутренней и внешней границ создаёт значительные математические затруднения

для поиска решений. В любом случае априори мы не имеем достаточной информации о свойствах границ, поэтому в первом приближении можно допустить эквивалентную проницаемость обеих границ. В этом

случае справедливы будут соотношения  $H = H_{SEI}$  или  $h = h_{SEI} = |dE/dc_s|/nFDR_{SEI}$ , а также

$$h(c_{z=L} - c_0) = \frac{\Delta E_{SEI}}{nFDR_{SEI}}. \quad (26)$$

При условии линейности соответствующего участка  $E(c_s)$  зависимости и линейной поляризационной кривой результатом решения уравнений (6), (7), (9) и (11) пространственно-временное распределение концентрации в соответствии с описанных в нашей работе [66] примет вид

$$\begin{aligned} \Delta c(z, t) = & \frac{h(z - \frac{L}{2})\Delta E}{(2 + hL)} \frac{dc_s}{dE} - \frac{hL\Delta E}{2} \frac{dc_s}{dE} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(\beta_n(\frac{2z}{L} - 1))}{\left(\left(\frac{hL}{2}\right)^2 + \frac{hL}{2} + \beta_n^2\right) \sin \beta_n} \exp\left(-\beta_n^2 \frac{4Dt}{L^2}\right) + \\ & + \frac{\Delta E}{2} \frac{dc_s}{dE} - \frac{hL\Delta E}{2} \frac{dc_s}{dE} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(\alpha_n(\frac{2z}{L} - 1))}{\left(\left(\frac{hL}{2}\right)^2 + \frac{hL}{2} + \alpha_n^2\right) \cos \alpha_n} \exp\left(-\alpha_n^2 \frac{4Dt}{L^2}\right). \end{aligned} \quad (27)$$

При этом транзист тока имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} i(t) = & \frac{nFDh\Delta E}{(2 + hL)} \frac{dc_s}{dE} - nFDh\Delta E \frac{dc_s}{dE} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\beta_n \cos(\beta_n)}{\left(\left(\frac{hL}{2}\right)^2 + \frac{hL}{2} + \beta_n^2\right) \sin \beta_n} \exp\left(-\beta_n^2 \frac{4Dt}{L^2}\right) + \\ & + nFDh\Delta E \frac{dc_s}{dE} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha_n \sin(\alpha_n)}{\left(\left(\frac{hL}{2}\right)^2 + \frac{hL}{2} + \alpha_n^2\right) \cos \alpha_n} \exp\left(-\alpha_n^2 \frac{4Dt}{L^2}\right), \end{aligned} \quad (28)$$

где  $\alpha_n$  и  $\beta_n$  –  $n$ -е положительные корни уравнений  $\alpha \tan \alpha = hL$  и  $\frac{\beta}{\tan \beta} = -hL$ . Несмотря на сложность уравнений (27) и (28), экспериментальные транзисты тока с использованием этих уравнений довольно легко поддаются математическому анализу.

В довольно большом числе случаев требуется использовать уравнения транзистов тока в отсутствие фазовых превращений в электроде. Это возможно в довольно узких диапазонах изменения концентрации лития в материале, в которых сохраняется монофазное состояние материала (твёрдые растворы состава  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ). Их описанию соответствует решение уравнения (8) при следующих начальных и граничных условиях:

$$c = c_0, \quad t = 0, \quad (29)$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_{z=L} = 0, \quad t \geq 0, \quad (30)$$

$$i = -nFD \left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_{z=0}, \quad t > 0. \quad (31)$$

В результате получаем следующее пространственно-временное распределение концентрации:

$$c(z, t) = c_0 + \Delta E \frac{dc_s}{dE} \left[ 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\alpha_n^2 + (hL)^2) \sin \alpha_n \cos(\alpha_n(L-z)/L)}{\alpha_n(\alpha_n^2 + hL + (hL)^2)} \exp\left(-\frac{\alpha_n^2 Dt}{L^2}\right) \right]. \quad (32)$$

Ему соответствует следующее уравнение транзиста тока:

$$i(t) = \frac{2nFD\Delta E}{L} \frac{dc_s}{dE} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\alpha_n^2 + (hL)^2) \sin^2 \alpha_n}{\alpha_n^2 + hL + (hL)^2} \exp\left(-\frac{\alpha_n^2 Dt}{L^2}\right). \quad (33)$$

Зависимости  $\lg D(E)$   $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  электрода, полученные с использованием ПИТТ [37], имеют примерно монотонный вид в диапазоне  $10^{-15}$ – $10^{-12}$   $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  с возрастанием в направлении роста потенциала

(удаления лития из материала) (рис. 4, а). Такой характер зависимости традиционно объясняется увеличением в структуре материала числа доступных для внедрения мест, что снижает диффузионные затруднения. Расчёт средних значений  $D$  даёт следующие результаты:  $2 \cdot 10^{-13}$   $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  и  $1 \cdot 10^{-13}$   $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  для анодной и катодной  $\lg D(E)$  зависимостей соответственно. Эти значения можно сравнить со значениями, найденными из данных ЦВА:  $0.8 \cdot 10^{-12}$   $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  и  $1 \cdot 10^{-12}$   $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  для анодных и катодных ветвей

вольтамперограммы  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  электрода. Расхождение между средними значениями коэффициента диффузии, полученными по данным методов PITT и CV, лежит в пределах 1 порядка величины. Результаты PITT следует считать более надёжными, поскольку PITT – малоамплитудный метод в отличие от ЦВА, амплитуда концентрационных возмущений в котором находится на уровне предельных диффузионных возможностей материала, что делает ЦВА пригодным лишь для грубой оценки  $D$ .

Рис. 4, б демонстрирует форму зависимости коэффициента диффузии лития от потенциала для  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  электрода [14], полученной по данным метода GITT при изменении состава электрода в анодном и катодном направлениях. Эти зависимости были близки при наиболее положительных потенциалах; при смещении состава электрода в сторону снижения потенциала наблюдалось прогрессирующее расхождение зависимостей. Однако следует иметь в виду, что такое отклонение во многом кажущееся, поскольку оно обусловлено гистерезисом  $E(c)$  зависимостей, возникающим из-за кинетически заторможенных переходов между различными состояниями литирования, при которых одному и тому же значению концентрации соответствуют различные потенциалы электрода. Величины коэффициента диффузии лития в образцах  $\text{WO}_3$  лежат в диапазоне  $10^{-11}$ – $10^{-13}$   $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ , среднее значение  $D$  (около  $10^{-12}$   $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) согласуется с данными ЦВА. Преимущественно монотонные зависимости  $\lg D(E)$  объясняются присутствием преимущественно одной интеркаляционной фазы.

### Спектроскопия электродного импеданса

Выбор электрической эквивалентной схемы (ЭС) для моделирования импедансного спектра является наиболее важным моментом в интерпретации данных спектроскопии электродного импеданса (СЭИ). Физическая природа процессов, происходящих в исследуемой системе, в значительной степени проясняется по данным импульсных методов. Литий последовательно переносится через раствор электролита (миграция), твёрдоэлектролитный слой (миграция, зарядка ёмкостей, возможно, диффузия), интеркаляционный слой (диффузия, накопление заряда), а также границы между этими частями электродной системы (зарядка ёмкостей, активный перенос). Соответствующие элементы должны быть включены в ЭС.

Графические представления импеданса на комплексной плоскости (годографы) всех исследованных электродов имеют общие характерные черты. Высокочастотная область спектра содержит дугу – искажённую (пониженную) полуокружность (рис. 5, а, б), относящуюся к параллельному RC соединению. Искажённая полуокружность моделируется рядом известных в литературе схем [67–70]. Мы выбрали схему, показанную на рис. 6, а, поскольку она в наилучшей степени описывает физическую природу процессов и адекватно моделирует экспериментальные спектры импеданса. Впервые эту схему использовали для описания импедансных спектров металлического литиевого электрода [71–73].

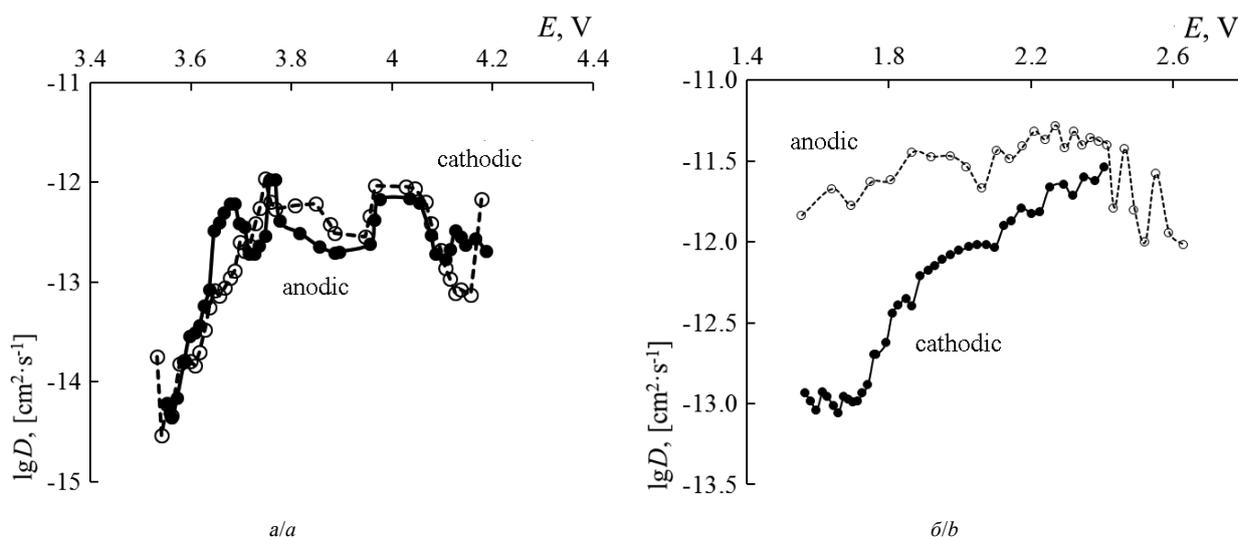


Рис. 4.  $\lg D(E)$  зависимости, полученные с использованием метода PITT (а) для  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  электрода и метода GITT (б) для  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  электрода. Направление изменения состава электродов указаны на рисунках

Fig. 4.  $\lg D$  vs.  $E$  dependences obtained using PITT (a) for  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , GITT (b) for  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  electrodes. Directions of the electrode composition shift during measurement process are specified in the figures

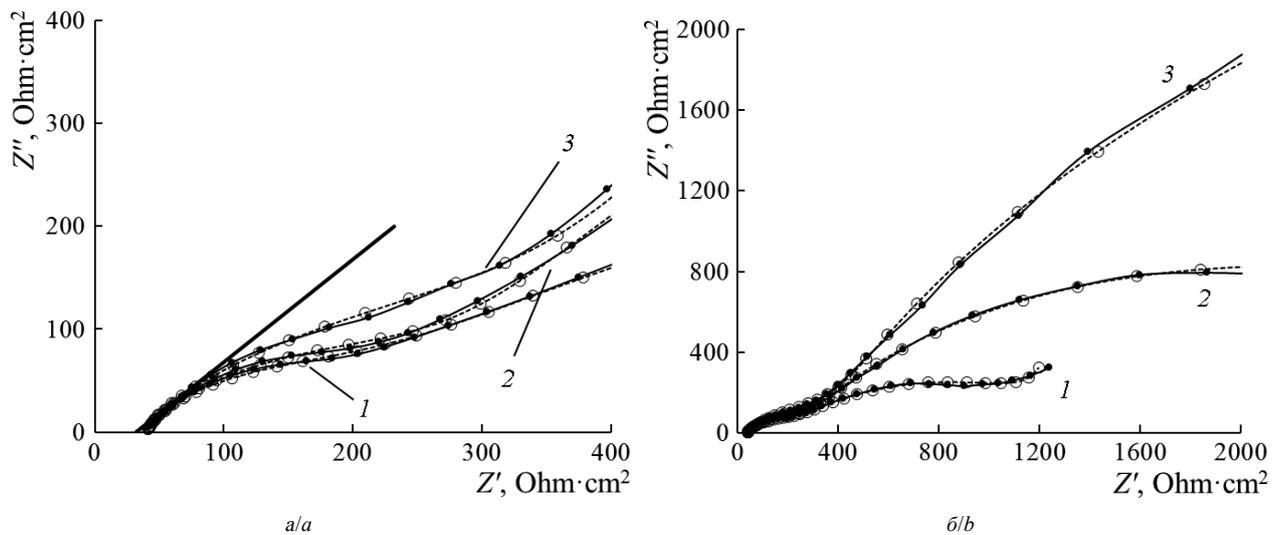


Рис. 5. Экспериментальные (затемнённые маркеры) и рассчитанные (пустые маркеры) спектры импеданса  $\text{Li}_x\text{C}_6$  электрода в диапазоне частот от 100 кГц до 0.01 Гц: *a* – высокочастотная часть спектра; *b* – спектр в полном диапазоне частот; номера кривых соответствуют следующим электродным потенциалам, В: 1 – 0.01, 2 – 0.25, 3 – 1

Fig. 5. Experimental (shaded markers) and calculated (light markers) impedance spectra of a  $\text{Li}_x\text{C}_6$  electrode in the frequency range from 100 kHz to 0.01 Hz: *a* – high-frequency parts of spectra; *b* – whole spectra. The electrode potentials are as follows, V: 1 – 0.01, 2 – 0.25, 3 – 1

Выбор схемы, содержащей диффузионный импеданс Варбурга в той её части, которая описывает высокочастотную часть спектра, оправдан тем фактом, что эта высокочастотная часть на комплексной плоскости содержит линейный фрагмент с наклоном  $45^\circ$  (см. рис. 5, *a*), что типично для диффузии. Поскольку в литиевых системах реализуется замедленный литиевый транспорт через SEI, элементы этой части схемы в ряде публикаций [74,75] были интерпретированы как относящиеся к переносу лития в системе  $\text{Li}|\text{SEI}|\text{электролит}$  следующим образом:  $R_{SEI}$  – ионное сопротивление SEI,  $C_{SEI,p}$  –

геометрическая ёмкость SEI, последовательное соединение  $C_{SEI,sc}-W_{SEI}$  обусловлено присутствием области пространственного заряда в SEI [76–78].

Мы использовали эту схему как в её полной, так и упрощённой форме, когда влияние отдельных элементов на рассчитанный спектр импеданса было незначительным (рис. 6, *b–z*). В значительном числе работ [68–70, 79–85] вторая дуга, отдельная от первой, отождествляемой с переносом в SEI высокочастотной дуги, наблюдалась в среднечастотной части спектра. Этот факт связан с замедленным переносом заряда через границу SEI|электролит или интер-

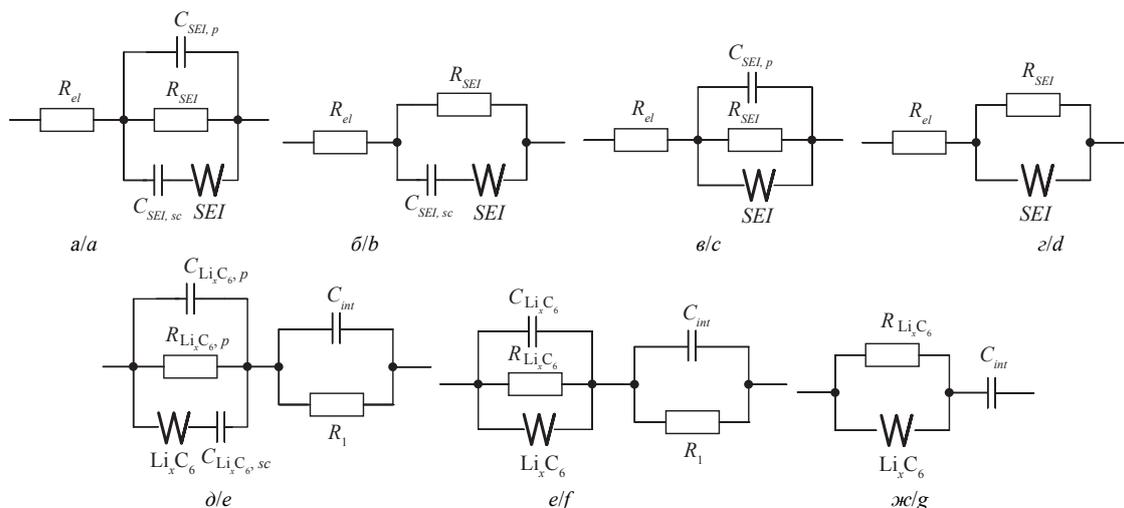


Рис. 6. Эквивалентная схема, применяемая для моделирования импедансных спектров  $\text{Li}_x\text{C}_6$  электрода, и варианты её модификации. Фрагменты схемы, моделирующие импеданс SEI (*a–z*) и импеданс интеркаляционного слоя  $\text{Li}_x\text{C}_6$  электрода (*д–ж*)

Fig. 6. Equivalent circuit used for simulation of impedance spectra of a  $\text{Li}_x\text{C}_6$  electrode and its various modifications. Circuit fragments that model SEI impedance (*a–d*) and the intercalation layer of a  $\text{Li}_x\text{C}_6$  electrode (*e–g*) are shown

калят|SEI. В нашем случае наблюдались две полуокружности на комплексной плоскости (см. рис. 5, б) в высокочастотной и низкочастотной областях. Первая из них соответствовала эффективному отклику переноса лития через границу SEI|электролит, включая транспорт в объёме SEI. Вторая отвечает эффективному отклику переноса через границу интеркалят|SEI, включая диффузию в интеркаляционном слое. В силу сходства формы спектра в области низких и высоких частот логично описать низкочастотную часть спектра аналогичным фрагментом ЭС, который использовался для описания высокочастотной части спектра (рис. 6, д). В этой схеме основным элементом является диффузионный импеданс Варбурга, соответствующий замедленной диффузии лития в интеркаляционном слое. Кроме того, в большинстве случаев схема содержит дополнительные элементы: сопротивление  $R_{Li}$  и ёмкость  $C_{Li,p}$ , соединённые параллельно с импедансом Варбурга  $W_{Li}$ . В области ультранизких частот годограф содержит характерный почти вертикальный сегмент – так называемую ёмкостную линию или шпору, характеризующуюся резким ростом реактивной компоненты импеданса при относительно постоянной активной компоненте. Он моделируется последовательным включением в схему интеркаляционной ёмкости  $C_{int}$ . Кроме того, в некоторых случаях ёмкостная линия превращается в дугу, что требует добавления в параллель с интеркаляционной ёмкостью сопротивления утечки  $R_1$ . Как правило, упрощённых вариантов ЭС (рис. 6, е, ж) было достаточно для приемлемого моделирования большинства экспериментальных спектров.

Для расчёта  $D$  из значений  $W_{SEI}$  и  $W_{Li}$  (см. рис. 6) применялась модифицированная формула Варбурга:

$$D = \frac{1}{2} \left( \frac{|dE/dc|}{nFSW} \right)^2, \quad (34)$$

где  $dE/dc$  – коэффициент, рассчитанный из экспериментальной  $E(c)$  путём её дифференцирования в точке измерения на оси концентрации. Численное значение последнего элемента ЭС –  $C_{int}$  соответствует количеству накопленного лития в интеркаляционном слое и может быть выражено из экспериментальной  $E(c)$  зависимости в точке измерения на оси потенциала ( $E$ ) с использованием следующего уравнения:

$$C_{int} = FL \cdot \left. \frac{dc}{dE} \right|_E. \quad (35)$$

Тем не менее определённые таким способом значения коэффициента диффузии в интеркаляционном слое заметно ниже таковых, полученных с использованием метода GITT для  $Li_xC_6$  электрода

[33, 35]. Отклонение превышает один порядок величины. Причина этого до конца не ясна, хотя расхождение значений  $D$ , найденных различными методами, отмечают многие авторы [79, 85]. Неоднозначность выбора ЭС и способ определения её параметров могут служить лишь частичным объяснением расхождения значений, поскольку оно слишком велико. Кроме того, качественно форма  $\lg D(E)$  зависимостей (рис. 7, а), измеренных с использованием СЭИ, была сходна с таковой для зависимостей, полученных с помощью GITT, а также представленных в нескольких публикациях по литий-углеродным интеркаляционным материалам. Зависимость коэффициента диффузии от потенциала для высокографитированного образца имеет выраженный минимум при 0.1 В и выходит на приблизительно постоянный уровень в диапазоне 0.5–1.3 В. Для низкографитированных образцов качественно форма  $\lg D(E)$  зависимости имеет выраженный максимум около 0.5 В, что несколько отличает её от аналогичных зависимостей, полученных с использованием GITT, однако согласуется с литературными данными [85]. Такая форма кривых обусловлена одновременным действием нескольких факторов: взаимодействием внедрённых частиц, множественностью кристаллографических позиций, а также дисперсией межслоевых расстояний в структуре материала.

Коэффициент диффузии лития  $D$  в литий-оловянных сплавах был определён с использованием постоянной Варбурга  $W_{Li}$ , рассчитанной из низкочастотной части спектра с высокой степенью точности (стандартное отклонение составляет 1–7%). Этот параметр слабо зависит от выбранной ЭС. Для расчёта мы использовали выражение для  $W_{Li}$ , которое учитывает ненернстовскую зависимость  $E(c)$  [35,86]. Подобно вышеописанному, производная  $dE/dc$  определялась кулонометрическим титрованием [87], её роль в расчётах была чрезвычайно велика. Результаты расчёта представлены на рис. 7, б. Зависимость  $D$  от потенциала очень близка к таковой, полученной в [87] с использованием импульсной хронопотенциометрии на плёночных оловянных электродах (тонкий слой олова на железной подложке). Образование интеркаляционных фаз проявляется в форме экстремумов на зависимостях  $\lg D(E)$ . Коэффициент диффузии варьируется в диапазоне от  $10^{-9}$  до  $10^{-14}$   $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , возрастая на несколько порядков величины по мере насыщения сплава литием, что сопровождалось образованием серии фаз внедрения от  $Li_2Sn_5$  до  $Li_{22}Sn_5$ .

Коэффициент диффузии лития в  $WO_3$ , определённый с использованием метода СЭИ, оказывается несколько ниже такового, полученного из данных ЦВА и GITT, а именно  $10^{-12}$ – $10^{-13}$   $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . Качественно форма зависимостей  $\lg D(E)$ , полученных

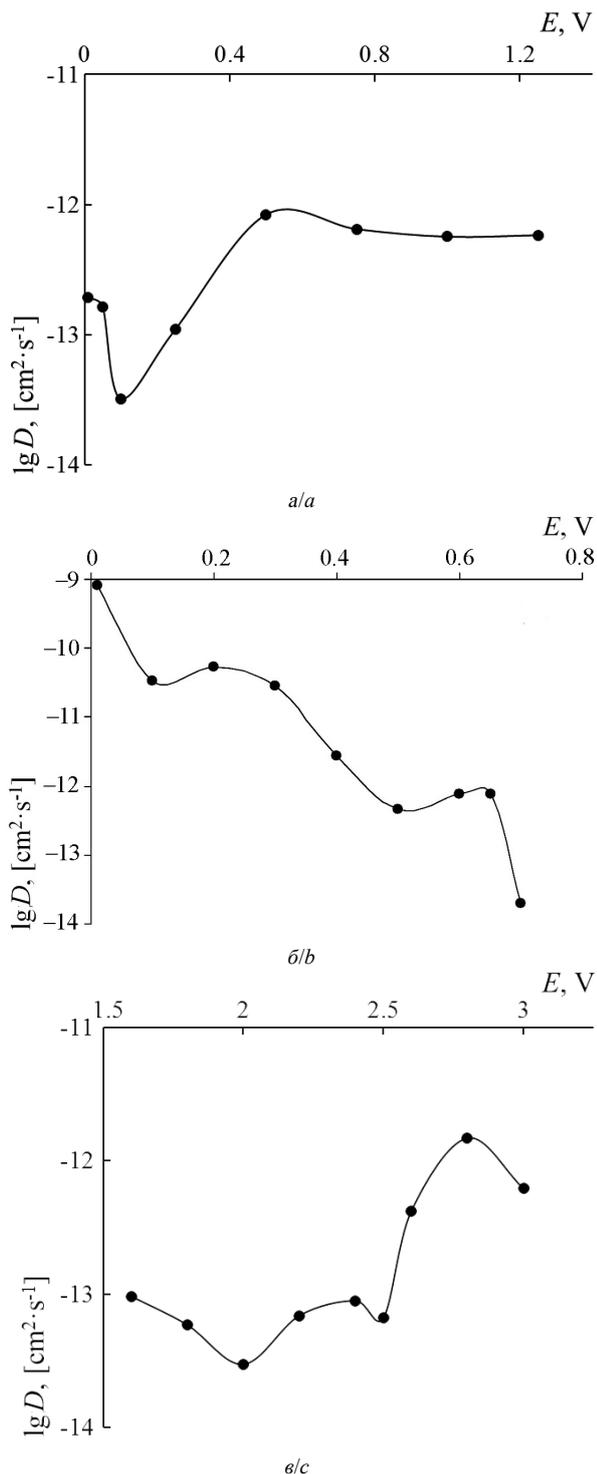


Рис. 7.  $\lg D(E)$  зависимости, полученные с использованием метода СЭИ для  $\text{Li}_x\text{C}_6$  электрода (а),  $\text{Li}_x\text{Sn}$  электрода (б),  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  электрода (в)

Fig. 7.  $\lg D$  vs.  $E$  dependences obtained using EIS for (a)  $\text{Li}_x\text{C}_6$ , (b)  $\text{Li}_x\text{Sn}$ , (c)  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  electrodes

с использованием GITT и СЭИ, совпадает лишь частично. При этом оба метода продемонстрировали рост коэффициента диффузии лития с повышением электродного потенциала. «Импедансная» зави-

симость  $\lg D(E)$  представляет собой некое наложение анодной и катодной «импульсных» зависимостей (рис. 7, в).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей статье освещаются аспекты применения современных электрохимических методов к исследованию транспортных процессов в тонкопленочных монофазных и композитных многофазных электродах на основе интеркаляционных соединений лития с различными особенностями структуры и энергетического состояния лития в ней. Отмечена общность механизма ионного транспорта в обоих типах электродов, а также особенности влияния на транспортные характеристики морфологии электродного материала.

Детально рассмотрены способы построения зависимости «потенциал–концентрация» интеркаляционного электрода. Отмечены особенности этих зависимостей для электродов различного фазового состава: с выраженным «двухфазным поведением» или широкой областью существования твёрдых растворов. Рассмотрены различные способы представления таких зависимостей и введения параметров этих зависимостей в кинетические уравнения, используемые для расчёта коэффициента диффузии лития.

Показана необходимость учёта различия между активностью и концентрацией лития при расчёте коэффициента диффузии лития с использованием уравнения Рэндлса–Шевчика при анализе данных циклической вольтамперометрии. Представлены примеры использования модифицированного уравнения для расчёта  $D$  в тонкопленочных и композитных электродах. Для пленочных  $\text{WO}_3$  электродов значения  $D$  составляют  $0.8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  и  $1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  для анодного и катодного процессов соответственно; в  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  композитном электроде средний коэффициент диффузии составляет  $1.39 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  и  $1.80 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  также в анодном и катодном процессах.

Детально рассмотрены особенности использования методов РИТТ и GITT для тонкопленочных и композитных электродов с интеркаляционным компонентом различной природы. Представлены теоретические подходы к описанию ионного транспорта в электродах с различной геометрической и фазовой конфигурацией диффузионного пространства. Во всех полученных решениях диффузионной задачи учитывалось торможение диффузионного потока на внешней и внутренней границах интеркаляционного слоя. Представлены конкретные примеры приложения электрохимических методов к определению зависимостей коэффициента диффузии от потенциала электрода (равновесной концентрации лития в электроде). Зависимости  $\lg D(E)$   $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

электрода, полученные с использованием метода ПИТТ, монотонно возрастают в диапазоне от  $10^{-15}$  до  $10^{-12}$   $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  с повышением электродного потенциала (удалением лития из структуры материала). Коэффициент диффузии лития в образцах  $\text{WO}_3$ , по данным метода ГИТТ, находится в интервале от  $10^{-11}$  до  $10^{-13}$   $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , средние значения  $D$  (около  $10^{-12}$   $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ) согласуются с данными ЦВА для обоих электродных материалов.

Рассмотрено применение импедансного метода для анализа диффузионных процессов в интеркалируемых литием тонкоплёночных и композитных электродах. Предложен способ построения электрической эквивалентной схемы для моделирования

экспериментальных импедансных спектров исследуемых электродов; определены параметры ЭС при варьировании потенциала электрода (концентрации лития в интеркаляте). Для литий-оловянных электродов коэффициент диффузии лития варьировался в пределах от  $10^{-9}$  до  $10^{-14}$   $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , увеличиваясь на несколько порядков в ходе насыщения сплава литием, что сопровождалось серией фазовых переходов от состава  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$  до  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ . Значения коэффициента диффузии лития в  $\text{WO}_3$ , найденного с использованием метода СЭИ, оказывается несколько ниже в сравнении со значениями, полученными с использованием методов ЦВА и ГИТТ: они лежат в диапазоне  $10^{-12}$ – $10^{-13}$   $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №15-13-10006) (исследования, связанные с получением электродного материала на основе  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , определением его физико-химических характеристик, а также закономерностей процессов ионного транспорта в этом материале) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-03-00023, № 16-33-00328) (исследования, связанные с разработкой и экспериментальным приложением теоретических основ электрохимических методов исследования ионно-транспортных свойств плёночных и композитных электродных структур).

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 15-13-10006) (the studies related to the synthesis of electrode material based on  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , the determination of its physicochemical characteristics, and the regularities of the ion transport processes in this material) and Russian Foundation for Basic Research (projects no. 16-03-00023, 16-33-00328) (the studies related to the development and experimental application of the theoretical bases of the electrochemical methods for study of the ion transport properties of thin film and composite electrode structures).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cantalini C., Sun H. T., Faccio M., Pelino M., Santucci S., Lozzi L., Passacantando M.  $\text{NO}_2$  sensitivity of  $\text{WO}_3$  thin film obtained by high vacuum thermal evaporation // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1996. Vol. 31. P. 81–87.
2. Nanba T., Takahashi T., Takada J., Osaka A., Miura Y., Yasui I., Kishimoto A., Kudo T. Characterization of amorphous tungsten trioxide thin films prepared by rf magnetron sputtering method // *J. Non-Crystalline Solids*. 1994. Vol. 178. P. 233–237.
3. Meulenkamp E. A. Mechanism of  $\text{WO}_3$  Electrodeposition from Peroxy-Tungstate Solution // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144. P. 1664–1671.
4. Biaggio S. R., Rocha-Filho R. C., Vilche J. R., Varela F. E., Gassa L. M. A study of thin anodic  $\text{WO}_3$  films by electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochim. Acta*. 1997. Vol. 42. P. 1751–1758.
5. Davazoglou D., Donnadieu A. Optical oscillator strengths and quantum mechanics matrix elements of  $\text{WO}_3$  polycrystalline thin films // *J. Non-Crystalline Solids*. 1994. Vol. 169. P. 64–71.
6. Levi M. D., Aurbach D. Impedance of a Single Intercalation Particle and of Non-Homogeneous, Multilayered Porous Composite Electrodes for Li-ion Batteries // *J. Phys. Chem. B*. 2004. Vol. 108. P. 11693–11703.
7. Levi M. D., Aurbach D. Frumkin intercalation isotherm  $D$  a tool for the description of lithium insertion into host materials: a review // *Electrochim. Acta*. 1999. Vol. 45. P. 167–185.
8. Levi M. D., Wang C., Aurbach D. Two parallel diffusion paths model for interpretation of PITT and EIS responses from non-uniform intercalation electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 2004. Vol. 561. P. 1–11.
9. Meyers J. P., Doyle M., Darling R. M., Newman J. The Impedance Response of a Porous Electrode Composed of Intercalation Particles // *J. Electrochem. Soc.* 2000. Vol. 147. P. 2930–2940.
10. Pajkossy T. Impedance of rough capacitive electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 1994. Vol. 364. P. 111–125.
11. Dokko K., Mohamedi M., Fujita Y., Itoh T., Nishizawa M., Umeda M., Uchida I. Kinetic Characterization of Single Particles of  $\text{LiCoO}_2$  by AC Impedance and Potential Step Methods // *J. Electrochem. Soc.* 2001. Vol. 148. P. A422–A426.
12. Ivanishchev A. V., Churikov A. V., Ivanishcheva I. A., Zapsis K. V., Gamayunova I. M. Impedance spectroscopy of lithium-carbon electrodes // *Russ. J. Electrochem.* 2008. Vol. 44. P. 510–524.
13. Churikov A. V., Pridatko K. I., Ivanishchev A. V., Ivanishcheva I. A., Gamayunova I. M., Zapsis K. V., Sycheva V. O. Impedance Spectroscopy of Lithium-Tin Film Electrodes // *Russ. J. Electrochem.* 2008. Vol. 44. P. 550–557.
14. Churikov A. V., Ivanishchev A. V., Ivanishcheva I. A., Zapsis K. V., Gamayunova I. M., Sycheva V. O. Kinetics of Electrochemical Lithium Intercalation into Thin Tungsten (VI) Oxide Layers // *Russ. J. Electrochem.* 2008. Vol. 44. P. 530–542.
15. Churikov A. V., Zobenkova V. A., Pridatko K. I. Lithium Intercalation into Titanium Dioxide Films from a Propylene Carbonate Solution // *Russ. J. Electrochem.* 2004. Vol. 40. P. 74–80.
16. Levi M. D., Wang C., Aurbach D., Chvoj Z. Effect of temperature on the kinetics and thermodynamics of electrochemical insertion of Li-ions into a graphite electrode // *J. Electroanal. Chem.* 2004. Vol. 562. P. 187–203.

17. Aurbach D., Levi M. D., Levi E., Telier H., Markovsky B., Salitra G. Common electroanalytical behavior of Li intercalation processes into graphite and transition metal oxides // *J. Electrochem. Soc.* 1998. Vol. 145. P. 3024–3034.
18. Levi M. D., Gamolsky K., Aurbach D., Heider U., Oesten R. Determination of the Li-ion chemical diffusion coefficient for the topotactic solid-state reactions occurring via a two-phase or single-phase solid solution pathway // *J. Electroanal. Chem.* 1999. Vol. 477. P. 32–40.
19. Levi M. D., Lu Z., Gofer Y., Cohen Y., Cohen Y., Aurbach D., Vieil E., Serosé J. Simultaneous in-situ conductivity and cyclic voltammetry characterization of Li-ion intercalation into thin  $V_2O_5$  films // *J. Electroanal. Chem.* 1999. Vol. 479. P. 12–20.
20. Levi M. D., Wang C., Gnanaraj J. S., Aurbach D. Electrochemical behavior of graphite anode at elevated temperatures in organic carbonate solutions // *J. Power Sources.* 2003. Vol. 119–121. P. 538–542.
21. Levi M. D., Cohen Y. S., Gofer Y., Aurbach D. Electrochemical responses of active metal insertion electrodes and electronically conducting polymers: common features and new insights // *Electrochim. Acta.* 2004. Vol. 49. P. 3701–3710.
22. Markevich E., Levi M. D., Aurbach D. New insight into studies of the cycling performance of Li-graphite electrodes: a combination of cyclic voltammetry, electrochemical impedance, and differential self-discharge measurements // *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152. P. A778–A786.
23. Churikov A. V., Ivanishchev A. V., Ushakov A. V., Romanova V. O. Diffusion aspects of lithium intercalation as applied to the development of electrode materials for lithium-ion batteries // *J. Solid State Electrochem.* 2014. Vol. 18. P. 1425–1441.
24. Wen C. J., Boukamp B. A., Huggins R. A., Weppner W. Thermodynamic and Mass Transport Properties of «LiAl» // *J. Electrochem. Soc.* 1979. Vol. 126. P. 2258–2266.
25. Montella C. Discussion of the potential step method for the determination of the diffusion coefficients of guest species in host materials. Part I. Influence of charge transfer kinetics and ohmic potential drop // *J. Electroanal. Chem.* 2002. Vol. 518. P. 61–83.
26. Montella C. Discussion of three models used for the investigation of insertion/extraction processes by the potential step chronoamperometry technique // *Electrochim. Acta.* 2005. Vol. 50. P. 3746–3763.
27. Montella C. Apparent diffusion coefficient of intercalated species measured with PITT. A simple formulation // *Electrochim. Acta.* 2006. Vol. 51. P. 3102–3111.
28. Montella C., Michel R., Diard J. P. Numerical inversion of Laplace transforms. A useful tool for evaluation of chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes investigated by PITT // *J. Electroanal. Chem.* 2007. Vol. 608. P. 37–46.
29. Montella C., Michel R. New approach of electrochemical systems dynamics in the time domain under small-signal conditions: III Discrimination between nine candidate models for analysis of PITT experimental data from  $Li_xCoO_2$  film electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 2009. Vol. 628. P. 97–112.
30. Montella C. Re-examination of the potential-step chronoamperometry method through numerical inversion of Laplace transforms. I. General formulation and numerical solution // *J. Electroanal. Chem.* 2009. Vol. 633. P. 35–44.
31. Montella C. Re-examination of the potential step chronoamperometry method through numerical inversion of Laplace transforms. II. Application examples // *J. Electroanal. Chem.* 2009. Vol. 633. P. 45–56.
32. Churikov A. V. Chronoamperometric determination of the lithium transfer rate in carbon electrodes // *Russ. J. Electrochem.* 2002. Vol. 38. P. 103–108.
33. Churikov A. V., Volgin M. A., Pridatko K. I., Ivanishchev A. V., Gridina N. A., L'vov A. L. Electrochemical intercalation of lithium into carbon: a relaxation study // *Russ. J. Electrochem.* 2003. Vol. 39. P. 531–541.
34. Churikov A. V., Volgin M. A., Pridatko K. I. On the determination of kinetic characteristics of lithium intercalation into carbon // *Electrochim. Acta.* 2002. Vol. 47. P. 2857–2865.
35. Churikov A. V., Ivanishchev A. V. Application of pulse methods to the determination of the electrochemical characteristics of lithium intercalates // *Electrochim. Acta.* 2003. Vol. 48. P. 3677–3691.
36. Churikov A. V., Ivanishchev A. V., Ivanishcheva I. A., Sycheva V. O., Khasanova N. R., Antipov E. V. Determination of lithium diffusion coefficient in  $LiFePO_4$  electrode by galvanostatic and potentiostatic intermittent titration techniques // *Electrochim. Acta.* 2010. Vol. 55. P. 2939–2950.
37. Ivanishchev A. V., Churikov A. V., Ushakov A. V. Lithium transport processes in electrodes on the basis of  $Li_3V_2(PO_4)_3$  by constant current chronopotentiometry, cyclic voltammetry and pulse chronoamperometry // *Electrochim. Acta.* 2014. Vol. 122. P. 187–196.
38. Levi M. D., Aurbach D. Diffusion coefficients of lithium ions during intercalation into graphite derived from the simultaneous measurements and modeling of electrochemical impedance and potentiostatic intermittent titration characteristics of thin graphite electrodes // *J. Phys. Chem. B.* 1997. Vol. 101. P. 4641–4647.
39. Levi M. D., Lu Z., Aurbach D. Application of finite-diffusion models for the interpretation of chronoamperometric and electrochemical impedance responses of thin lithium insertion  $V_2O_5$  electrodes // *Solid State Ionics.* 2001. Vol. 143. P. 309–318.
40. Levi M. D., Lu Z., Aurbach D. Li-insertion into thin monolithic  $V_2O_5$  films electrodes characterized by a variety of electroanalytical techniques // *J. Power Sources.* 2001. Vol. 97–98. P. 482–485.
41. Levi M. D., Lancry E., Gizbar H., Gofer Y., Levi E., Aurbach D. Phase transitions and diffusion kinetics during  $Mg^{2+}$  – and  $Li^+$  – ion insertions into the  $Mo_6S_8$  chevrel phase compound studied by PITT // *Electrochim. Acta.* 2004. Vol. 49. P. 3201–3209.
42. Markevich E., Levi M. D., Aurbach D. Comparison between potentiostatic and galvanostatic intermittent titration techniques for determination of chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 2005. Vol. 580. P. 231–237.
43. Levi M. D., Markevich E., Aurbach D. Comparison between Cottrell diffusion and moving boundary models for determination of the chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes // *Electrochim. Acta.* 2005. Vol. 51. P. 98–110.
44. Levi M. D., Demadrille R., Pron A., Vorotyntsev M. A., Gofer Y., Aurbach D. Application of a novel refinement method for accurate determination of chemical diffusion coefficients in electroactive materials by potential step technique // *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152. P. E61–E67.
45. Levi M. D., Markevich E., Wang C., Aurbach D. Chronoamperometric measurements and modeling of nucleation and growth, and moving boundary stages during electrochemical lithiation of graphite electrode // *J. Electroanal. Chem.* 2007. Vol. 600. P. 13–22.
46. Vorotyntsev M. A., Levi M. D., Aurbach D. Spatially Limited Diffusion Coupled with Ohmic Potential Drop and/or Slow Interfacial Exchange: A New Method to Determine the Diffusion Time Constant and External Resistance from Potential // *J. Electroanal. Chem.* 2004. Vol. 572. P. 299–307.
47. Lee S.-B., Pyun S.-I. Mechanism of lithium transport through an MCMB heat treated at 800–1200 °C // *Electrochim. Acta.* 2002. Vol. 48. P. 419–430.
48. Chang W.-Y., Pyun S.-I., Lee S.-B. Kinetics of lithium transport through a hard carbon electrode studied by analysis of current transients // *J. Solid State Electrochem.* 2003. Vol. 7. P. 368–373.
49. Lee S.-B., Pyun S.-I. The kinetics of lithium transport through a composite electrode made of mesocarbon-microbeads heat-treated at 800 °C investigated by current transient analysis // *J. Solid State Electrochem.* 2003. Vol. 7. P. 374–379.
50. Go J.-Y., Pyun S.-I. A study on lithium transport through fractal  $Li_{1-d}CoO_2$  film electrode by analysis of current transient based upon fractal theory // *Electrochim. Acta.* 2004. Vol. 49. P. 2551–2562.
51. Jung K.-N., Pyun S.-I., Lee J.-W. An investigation of lithium transport through vanadium pentoxide xerogel film electrode by analyses of current transient and ac-impedance spectra // *Electrochim. Acta.* 2004. Vol. 49. P. 4371–4378.

52. Lee J.-W., Pyun S.-I. Anomalous behaviour of hydrogen extraction from hydride-forming metals and alloys under impermeable boundary conditions // *Electrochim. Acta*. 2005. Vol. 50. P. 1777–1805.
53. Go J.-Y., Pyun S.-I., Cho S.-I. An experimental study on cell-impedance controlled lithium transport through  $\text{Li}_{1-d}\text{CoO}_2$  film electrode with fractal surface by analyses of potentiostatic current transient and linear sweep voltammogram // *Electrochim. Acta*. 2005. Vol. 50. P. 5435–5443.
54. Lee J.-W., Pyun S.-I. A study on the potentiostatic current transient and linear sweep voltammogram simulated from fractal intercalation electrode: diffusion coupled with interfacial charge transfer // *Electrochim. Acta*. 2005. Vol. 50. P. 1947–1955.
55. Go J.-Y., Pyun S.-I. Theoretical approach to cell-impedance-controlled lithium transport through  $\text{Li}_{1-d}\text{CoO}_2$  film electrode with fractal surface: numerical analysis of generalised diffusion equation // *Electrochim. Acta*. 2005. Vol. 50. P. 3479–3487.
56. Kim K.-H., Pyun S.-I., Jung K.-N. An investigation of cell-impedance-controlled lithium transport through  $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{1-d}\text{Mn}_2\text{O}_4$  bilayer film electrode prepared by rf magnetron sputtering // *Electrochim. Acta*. 2006. Vol. 52. P. 152–160.
57. Jung K.-N., Pyun S.-I. The cell-impedance-controlled lithium transport through  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  film electrode with fractal surface by analyses of ac-impedance spectra, potentiostatic current transient and linear sweep voltammogram // *Electrochim. Acta*. 2006. Vol. 51. P. 4649–4658.
58. Go J.-Y., Pyun S.-I. A review of anomalous diffusion phenomena at fractal interface for diffusion-controlled and non-diffusion-controlled transfer processes // *J. Solid State Electrochem.* 2007. Vol. 11. P. 323–334.
59. Deiss E., Haringer D., Novak P., Haas O. Modeling of the charge–discharge dynamics of lithium manganese oxide electrodes for lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2001. Vol. 46. P. 4185–4196.
60. Cheng Y.-T., Verbrugge M. W. Evolution of stress within a spherical insertion electrode particle under potentiostatic and galvanostatic operation // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 190. P. 453–460.
61. Li J., Yang F., Xiao X., Verbrugge M. W., Cheng Y.-T. Potentiostatic intermittent titration technique (PITT) for spherical particles with finite interfacial kinetics // *Electrochim. Acta*. 2012. Vol. 75. P. 56–61.
62. Han W., Hibino M., Kudo T. Hysteresis on the electrochemical lithium insertion and extraction of hexagonal tungsten trioxide. Influence of residual ammonium // *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 128. P. 25–32.
63. Podolske Ta K., Newman J. Proton intercalation hysteresis in charging and discharging nickel hydroxide electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 1999. Vol. 146. P. 2769–2779.
64. Yin S.-C., Grondey H., Strobel P., Anne M., Nazar L. F. Electrochemical Property: Structure relationships in monoclinic  $\text{Li}_{3-y}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  // *J. Amer. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. P. 10402–10411.
65. Yin S.-C., Grondey H., Strobel P., Huang H., Nazar L. F. Charge ordering in lithium vanadium phosphates: electrode materials for lithium-ion batteries // *J. Amer. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. P. 326–327.
66. Carslaw H. S., Jaeger J. C. Conduction of heat in solids. Oxford: Clarendon Press, 1959. 517 p.
67. Levi M. D., Aurbach D. Simultaneous measurements and modeling of the electrochemical impedance and the cyclic voltammetric characteristics of graphite electrodes doped with lithium // *J. Phys. Chem. B*. 1997. Vol. 101. P. 4630–4640.
68. Umeda M., Dokko K., Fujita Y., Mohamedi M., Uchida I., Selman J. R. Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode: Part I. Graphitized carbon // *Electrochim. Acta*. 2001. Vol. 47. P. 885–890.
69. Wang C., Appleby A. J., Little F. E. Electrochemical impedance study of initial lithium ion intercalation into graphite powders // *Electrochim. Acta*. 2001. Vol. 46. P. 1793–1813.
70. Roh Y. B., Jeong K. M., Cho H. G., Kang H. Y., Lee Y. S., Ryu S. K., Lee B. S. Unique charge/discharge properties of carbon materials with different structures // *J. Power Sources*. 1997. Vol. 68. P. 271–276.
71. Поваров Ю. М., Бекетаева Л. А., Воробьева И. В. Импеданс литиевого электрода в органических апротонных средах // *Электрохимия*. 1983. Т. 19. С. 586–593.
72. Поваров Ю. М., Бекетаева Л. А., Пурешева Б. К. Импеданс литиевого электрода в окислительных средах // *Электрохимия*. 1982. Т. 18. С. 1340–1348.
73. Поваров Ю. М., Воробьева И. В. Импеданс литиевого электрода в тионилхлоридных электролитах // *Электрохимия*. 1982. Т. 18. С. 1693–1696.
74. Churikov A. V., Gamayunova I. M., Shirokov A. V. Ionic processes in solid-electrolyte passivating films on lithium // *J. Solid State Electrochem.* 2000. Vol. 4. P. 216–224.
75. Churikov A. V., Nimon E. S., Lvov A. L. Impedance of Li-Sn, Li-Cd and Li-Sn-Cd alloys in propylene carbonate solution // *Electrochim. Acta*. 1997. Vol. 42. P. 179–189.
76. Maier J. Defect chemistry and conductivity effects in heterogeneous solid electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 1987. Vol. 134. P. 1524–1535.
77. Kliever K. L., Koehler J. S. Space Charge in Ionic Crystals. I. General Approach with Application to NaCl // *Phys. Rev.* 1965. Vol. 140. P. A1226–A1240.
78. Jamnik J., Gaberšček M., Meden A., Pejovnik S. Space-Charge at the Lithium-Lithium Chloride Interface // *J. Electrochem. Soc.* 1991. Vol. 138. P. 1582–1587.
79. Dokko K., Fujita Y., Mohamedi M., Umeda M., Uchida I., Selman J. R. Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode: Part II. Disordered carbon // *Electrochim. Acta*. 2001. Vol. 47. P. 933–938.
80. Yoon S., Kim H., Oh S.M. Surface modification of graphite by coke coating for reduction of initial irreversible capacity in lithium secondary batteries // *J. Power Sources*. 2001. Vol. 94. P. 68–73.
81. Barsoukov E., Kim J.-H., Kim J.-H., Yoon C.-O., Lee H. Kinetics of lithium intercalation into carbon anodes: in situ impedance investigation of thickness and potential dependence // *Solid State Ionics*. 1999. Vol. 116. P. 249–261.
82. Aurbach D., Markovsky B., Nimberger A., Levi E., Gofer Y. Electrochemical Li-Insertion Processes into Carbons Produced by Milling Graphitic Powders: The Impact of the Carbons' Surface Chemistry // *J. Electrochem. Soc.* 2002. Vol. 149. P. A152–A161.
83. Zhang S., Ding M. S., Xu K., Allen J., Jow T. R. Understanding solid electrolyte interface film formation on graphite electrodes // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 2001. Vol. 4. P. A206–A208.
84. Funabiki A., Inaba M., Ogumi Z. A.c. impedance analysis of electrochemical lithium intercalation into highly oriented pyrolytic graphite // *J. Power Sources*. 1997. Vol. 68. P. 227–231.
85. Wang C., Appleby A. J., Little F. E. Low-temperature characterization of lithium-ion carbon anodes via microperturbation measurement // *J. Electrochem. Soc.* 2002. Vol. 149. P. A754–A760.
86. Kulova T. L., Skundin A. M. Balance between reversible and irreversible processes during lithium intercalation in graphite // *Russ. J. Electrochem.* 2006. Vol. 42. P. 251–258.
87. Pridaiko K. I. Electrochemical insertion of lithium in thin tin films // *Russ. J. Electrochem.*, 2006, Vol. 42. P. 63–70.

REFERENCES

1. Cantalini C., Sun H. T., Faccio M., Pelino M., Santucci S., Lozzi L., Passacantando M.  $\text{NO}_2$  sensitivity of  $\text{WO}_3$  thin film obtained by high vacuum thermal evaporation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1996, vol. 31, pp. 81–87.

2. Namba T., Takahashi T., Takada J., Osaka A., Miura Y., Yasui I., Kishimoto A., Kudo T. Characterization of amorphous tungsten trioxide thin films prepared by rf magnetron sputtering method. *J. Non-Crystalline Solids*, 1994, vol. 178, pp. 233–237.

3. Meulenkamp E. A. Mechanism of  $\text{WO}_3$  Electrodeposition from Peroxy-Tungstate Solution. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, pp. 1664–1671.
4. Biaggio S. R., Rocha-Filho R. C., Vilche J. R., Varela F. E., Gassa L. M. A study of thin anodic  $\text{WO}_3$  films by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, pp. 1751–1758.
5. Davazoglou D., Donnadiou A. Optical oscillator strengths and quantum mechanics matrix elements of  $\text{WO}_3$  polycrystalline thin films. *J. Non-Crystalline Solids*, 1994, vol. 169, pp. 64–71.
6. Levi M. D., Aurbach D. Impedance of a Single Intercalation Particle and of Non-Homogeneous, Multilayered Porous Composite Electrodes for Li-ion Batteries. *J. Phys. Chem. B.*, 2004, vol. 108, pp. 11693–11703.
7. Levi M. D., Aurbach D. Frumkin intercalation isotherm  $D$  a tool for the description of lithium insertion into host materials: a review. *Electrochim. Acta*, 1999, vol. 45, pp. 167–185.
8. Levi M. D., Wang C., Aurbach D. Two parallel diffusion paths model for interpretation of PITT and EIS responses from non-uniform intercalation electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 561, pp. 1–11.
9. Meyers J. P., Doyle M., Darling R. M., Newman J. The Impedance Response of a Porous Electrode Composed of Intercalation Particles. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, pp. 2930–2940.
10. Pajkossy T. Impedance of rough capacitive electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, vol. 364, pp. 111–125.
11. Dokko K., Mohamedi M., Fujita Y., Itoh T., Nishizawa M., Umeda M., Uchida I. Kinetic Characterization of Single Particles of  $\text{LiCoO}_2$  by AC Impedance and Potential Step Methods. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, pp. A422–A426.
12. Ivanishchev A. V., Churikov A. V., Ivanishcheva I. A., Zapsis K. V., Gamayunova I. M. Impedance Spectroscopy of Lithium-Carbon Electrodes. *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, pp. 510–524.
13. Churikov A. V., Pridatko K. I., Ivanishchev A. V., Ivanishcheva I. A., Gamayunova I. M., Zapsis K. V., Sycheva V. O. Impedance Spectroscopy of Lithium-Tin Film Electrodes. *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, pp. 550–557.
14. Churikov A. V., Ivanishchev A. V., Ivanishcheva I. A., Zapsis K. V., Gamayunova I. M., Sycheva V. O. Kinetics of Electrochemical Lithium Intercalation into Thin Tungsten (VI) Oxide Layers. *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, pp. 530–542.
15. Churikov A. V., Zobenkova V. A., Pridatko K. I. Lithium Intercalation into Titanium Dioxide Films from a Propylene Carbonate Solution. *Russ. J. Electrochem.*, 2004, vol. 40, pp. 74–80.
16. Levi M. D., Wang C., Aurbach D., Chvoj Z. Effect of temperature on the kinetics and thermodynamics of electrochemical insertion of Li-ions into a graphite electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 562, pp. 187–203.
17. Aurbach D., Levi M. D., Levi E., Telier H., Markovsky B., Salitra G. Common electroanalytical behavior of Li intercalation processes into graphite and transition metal oxides. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145, pp. 3024–3034.
18. Levi M. D., Gamolsky K., Aurbach D., Heider U., Oesten R. Determination of the Li-ion chemical diffusion coefficient for the topotactic solid-state reactions occurring via a two-phase or single-phase solid solution pathway. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 477, pp. 32–40.
19. Levi M. D., Lu Z., Gofar Y., Cohen Y., Cohen Y., Aurbach D., Vieil E., Serose J. Simultaneous in-situ conductivity and cyclic voltammetry characterization of Li-ion intercalation into thin  $\text{V}_2\text{O}_5$  films. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 479, pp. 12–20.
20. Levi M. D., Wang C., Gnanaraj J. S., Aurbach D. Electrochemical behavior of graphite anode at elevated temperatures in organic carbonate solutions. *J. Power Sources.*, 2003, vol. 119–121, pp. 538–542.
21. Levi M. D., Cohen Y. S., Gofar Y., Aurbach D. Electrochemical responses of active metal insertion electrodes and electronically conducting polymers: common features and new insights. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, pp. 3701–3710.
22. Markevich E., Levi M. D., Aurbach D. New insight into studies of the cycling performance of Li-graphite electrodes: a combination of cyclic voltammetry, electrochemical impedance, and differential self-discharge measurements. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, pp. A778–A786.
23. Churikov A. V., Ivanishchev A. V., Ushakov A. V., Romanova V. O. Diffusion aspects of lithium intercalation as applied to the development of electrode materials for lithium-ion batteries. *J. Solid State Electrochem.*, 2014, vol. 18, pp. 1425–1441.
24. Wen C. J., Boukamp B. A., Huggins R. A., Weppner W. Thermodynamic and Mass Transport Properties of «LiAl». *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, pp. 2258–2266.
25. Montella C. Discussion of the potential step method for the determination of the diffusion coefficients of guest species in host materials Part I. Influence of charge transfer kinetics and ohmic potential drop. *J. Electroanal. Chem.*, 2002, vol. 518, pp. 61–83.
26. Montella C. Discussion of three models used for the investigation of insertion/extraction processes by the potential step chronoamperometry technique. *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, pp. 3746–3763.
27. Montella C. Apparent diffusion coefficient of intercalated species measured with PITT. A simple formulation. *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, pp. 3102–3111.
28. Montella C., Michel R., Diard J. P. Numerical inversion of Laplace transforms. A useful tool for evaluation of chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes investigated by PITT. *J. Electroanal. Chem.*, 2007, vol. 608, pp. 37–46.
29. Montella C., Michel R. New approach of electrochemical systems dynamics in the time domain under small-signal conditions: III Discrimination between nine candidate models for analysis of PITT experimental data from  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  film electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 2009, vol. 628, pp. 97–112.
30. Montella C. Re-examination of the potential-step chronoamperometry method through numerical inversion of Laplace transforms. I. General formulation and numerical solution. *J. Electroanal. Chem.*, 2009, vol. 633, pp. 35–44.
31. Montella C. Re-examination of the potential step chronoamperometry method through numerical inversion of Laplace transforms. II. Application examples. *J. Electroanal. Chem.*, 2009, vol. 633, pp. 45–56.
32. Churikov A. V. Chronoamperometric determination of the lithium transfer rate in carbon electrodes. *Russ. J. Electrochem.*, 2002, vol. 38, pp. 103–108.
33. Churikov A. V., Volgin M. A., Pridatko K. I., Ivanishchev A. V., Gridina N. A., L'vov A. L. Electrochemical intercalation of lithium into carbon: a relaxation study. *Russ. J. Electrochem.*, 2003, vol. 39, pp. 531–541.
34. Churikov A. V., Volgin M. A., Pridatko K. I. On the determination of kinetic characteristics of lithium intercalation into carbon. *Electrochim. Acta.*, 2002, vol. 47, pp. 2857–2865.
35. Churikov A. V., Ivanishchev A. V. Application of pulse methods to the determination of the electrochemical characteristics of lithium intercalates. *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, pp. 3677–3691.
36. Churikov A. V., Ivanishchev A. V., Ivanishcheva I. A., Sycheva V. O., Khasanova N. R., Antipov E. V. Determination of lithium diffusion coefficient in  $\text{LiFePO}_4$  electrode by galvanostatic and potentiostatic intermittent titration techniques. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 2939–2950.
37. Ivanishchev A. V., Churikov A. V., Ushakov A. V. Lithium transport processes in electrodes on the basis of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  by constant current chronopotentiometry, cyclic voltammetry and pulse chronoamperometry. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 122, pp. 187–196.
38. Levi M. D., Aurbach D. Diffusion coefficients of lithium ions during intercalation into graphite derived from the simultaneous measurements and modeling of electrochemical impedance and potentiostatic intermittent titration characteristics of thin graphite electrodes. *J. Phys. Chem. B.*, 1997, vol. 101, pp. 4641–4647.
39. Levi M. D., Lu Z., Aurbach D. Application of finite-diffusion models for the interpretation of chronoamperometric and electrochemical impedance responses of thin lithium insertion  $\text{V}_2\text{O}_5$  electrodes. *Solid State Ionics*, 2001, vol. 143, pp. 309–318.
40. Levi M. D., Lu Z., Aurbach D. Li-insertion into thin monolithic  $\text{V}_2\text{O}_5$  films electrodes characterized by a variety of

electroanalytical techniques. *J. Power Sources*, 2001, vol. 97–98, pp. 482–485.

41. Levi M. D., Lancry E., Gizbar H., Gofer Y., Levi E., Aurbach D. Phase transitions and diffusion kinetics during  $Mg^{2+}$  – and  $Li^{+}$ -ion insertions into the  $Mo_6S_8$  chevre phase compound studied by PITT. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, pp. 3201–3209.

42. Markevich E., Levi M. D., Aurbach D. Comparison between potentiostatic and galvanostatic intermittent titration techniques for determination of chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 580, pp. 231–237.

43. Levi M. D., Markevich E., Aurbach D. Comparison between Cottrell diffusion and moving boundary models for determination of the chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes. *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 51, pp. 98–110.

44. Levi M. D., Demadrille R., Pron A., Vorotyntsev M. A., Gofer Y., Aurbach D. Application of a novel refinement method for accurate determination of chemical diffusion coefficients in electroactive materials by potential step technique. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, pp. E61–E67.

45. Levi M. D., Markevich E., Wang C., Aurbach D. Chronoamperometric measurements and modeling of nucleation and growth, and moving boundary stages during electrochemical lithiation of graphite electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 2007, vol. 600, pp. 13–22.

46. Vorotyntsev M. A., Levi M. D., Aurbach D. Spatially Limited Diffusion Coupled with Ohmic Potential Drop and/or Slow Interfacial Exchange: A New Method to Determine the Diffusion Time Constant and External Resistance from Potential. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 572, pp. 299–307.

47. Lee S.-B., Pyun S.-I. Mechanism of lithium transport through an MCMB heat treated at 800–1200 °C. *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 48, pp. 419–430.

48. Chang W.-Y., Pyun S.-I., Lee S.-B. Kinetics of lithium transport through a hard carbon electrode studied by analysis of current transients. *J. Solid State Electrochem.*, 2003, vol. 7, pp. 368–373.

49. Lee S.-B., Pyun S.-I. The kinetics of lithium transport through a composite electrode made of mesocarbon-microbeads heat-treated at 800 °C investigated by current transient analysis. *J. Solid State Electrochem.*, 2003, vol. 7, pp. 374–379.

50. Go J.-Y., Pyun S.-I. A study on lithium transport through fractal  $Li_{1-d}CoO_2$  film electrode by analysis of current transient based upon fractal theory. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, pp. 2551–2562.

51. Jung K.-N., Pyun S.-I., Lee J.-W. An investigation of lithium transport through vanadium pentoxide xerogel film electrode by analyses of current transient and ac-impedance spectra. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, pp. 4371–4378.

52. Lee J.-W., Pyun S.-I. Anomalous behaviour of hydrogen extraction from hydride-forming metals and alloys under impermeable boundary conditions. *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, pp. 1777–1805.

53. Go J.-Y., Pyun S.-I., Cho S.-I. An experimental study on cell-impedance controlled lithium transport through  $Li_{1-d}CoO_2$  film electrode with fractal surface by analyses of potentiostatic current transient and linear sweep voltammogram. *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, pp. 5435–5443.

54. Lee J.-W., Pyun S.-I. A study on the potentiostatic current transient and linear sweep voltammogram simulated from fractal intercalation electrode: diffusion coupled with interfacial charge transfer. *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, pp. 1947–1955.

55. Go J.-Y., Pyun S.-I. Theoretical approach to cell-impedance-controlled lithium transport through  $Li_{1-d}CoO_2$  film electrode with fractal surface: numerical analysis of generalised diffusion equation. *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, pp. 3479–3487.

56. Kim K.-H., Pyun S.-I., Jung K.-N. An investigation of cell-impedance-controlled lithium transport through  $LiCoO_2/Li_{1-d}Mn_2O_4$  bilayer film electrode prepared by rf magnetron sputtering. *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 52, pp. 152–160.

57. Jung K.-N., Pyun S.-I. The cell-impedance-controlled lithium transport through  $LiMn_2O_4$  film electrode with fractal surface by analyses of ac-impedance spectra, potentiostatic current transient

and linear sweep voltammogram. *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, pp. 4649–4658.

58. Go J.-Y., Pyun S.-I. A review of anomalous diffusion phenomena at fractal interface for diffusion-controlled and non-diffusion-controlled transfer processes. *J. Solid State Electrochem.*, 2007, vol. 11, pp. 323–334.

59. Deiss E., Haringer D., Novak P., Haas O. Modeling of the charge–discharge dynamics of lithium manganese oxide electrodes for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, pp. 4185–4196.

60. Cheng Y.-T., Verbrugge M. W. Evolution of stress within a spherical insertion electrode particle under potentiostatic and galvanostatic operation. *J. Power Sources*, 2009, vol. 190, pp. 453–460.

61. Li J., Yang F., Xiao X., Verbrugge M. W., Cheng Y.-T. Potentiostatic intermittent titration technique (PITT) for spherical particles with finite interfacial kinetics. *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 75, pp. 56–61.

62. Han W., Hibino M., Kudo T. Hysteresis on the electrochemical lithium insertion and extraction of hexagonal tungsten trioxide. Influence of residual ammonium. *Solid State Ionics*, 2000, vol. 128, pp. 25–32.

63. Podolske Ta K., Newman J. Proton Intercalation Hysteresis in Charging and Discharging Nickel Hydroxide Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, pp. 2769–2779.

64. Yin S.-C., Grondey H., Strobel P., Anne M., Nazar L. F. Electrochemical Property: Structure Relationships in Monoclinic  $Li_{3-y}V_2(PO_4)_3$ . *J. Amer. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, pp. 10402–10411.

65. Yin S.-C., Grondey H., Strobel P., Huang H., Nazar L. F. Charge Ordering in Lithium Vanadium Phosphates: Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, pp. 326–327.

66. Carslaw H. S., Jaeger J. C. Conduction of heat in solids. Oxford: Clarendon Press, 1959. 517 p.

67. Levi M. D., Aurbach D. Simultaneous Measurements and Modeling of the Electrochemical Impedance and the Cyclic Voltammetric Characteristics of Graphite Electrodes Doped with Lithium. *J. Phys. Chem. B.*, 1997, vol. 101, pp. 4630–4640.

68. Umeda M., Dokko K., Fujita Y., Mohamedi M., Uchida I., Selman J. R. Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode: Part I. Graphitized carbon. *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 47, pp. 885–890.

69. Wang C., Appleby A.J., Little F. E. Electrochemical impedance study of initial lithium ion intercalation into graphite powders. *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, pp. 1793–1813.

70. Roh Y. B., Jeong K. M., Cho H. G., Kang H. Y., Lee Y. S., Ryu S. K., Lee B. S. Unique charge/discharge properties of carbon materials with different structures. *J. Power Sources*, 1997, vol. 68, pp. 271–276.

71. Povarov Yu. M., Beketaeva L. A., Vorob'eva I. V. Impedans litievogo ehlektroda v organicheskikh aprotionnykh sredah. [Impedance of lithium electrode in the media of organic aprotic solvents]. *Elektrokhimiya*, 1983, vol. 19, pp. 586–593.

72. Povarov Yu. M., Beketaeva L. A., Puresheva B. K. Impedans litievogo ehlektroda v okislitel'nykh sredah. [Impedance of lithium electrode in the oxidizing solutions]. *Elektrokhimiya*, 1982, vol. 18, pp. 1340–1348 (in Russian).

73. Povarov Yu. M., Vorob'eva I. V. Impedans litievogo ehlektroda v tionilhloridnykh ehlektrolitah. [Impedance of lithium electrode in thionyl chloride electrolytes]. *Elektrokhimiya*, 1982, vol. 18, pp. 1693–1696 (in Russian).

74. Churikov A. V., Gamayunova I. M., Shirokov A. V. Ionic processes in solid-electrolyte passivating films on lithium. *J. Solid State Electrochem.*, 2000, vol. 4, pp. 216–224.

75. Churikov A. V., Nimov E. S., Lvov A. L. Impedance of Li-Sn, Li-Cd and Li-Sn-Cd alloys in propylene carbonate solution. *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, pp. 179–189.

76. Maier J. Defect Chemistry and Conductivity Effects in Heterogeneous Solid Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, vol. 134, pp. 1524–1535.

77. Kliewer K. L., Koehler J. S. Space Charge in Ionic Crystals. I. General Approach with Application to NaCl. *Phys. Rev.*, 1965, vol. 140, pp. A1226–A1240.
78. Jamnik J., Gaberšček M., Meden A., Pejovnik S. Space-Charge at the Lithium-Lithium Chloride Interface. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, vol. 138, pp. 1582–1587.
79. Dokko K., Fujita Y., Mohamedi M., Umeda M., Uchida I., Selman J. R. Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode: Part II. Disordered carbon. *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 47, pp. 933–938.
80. Yoon S., Kim H., Oh S. M. Surface modification of graphite by coke coating for reduction of initial irreversible capacity in lithium secondary batteries. *J. Power Sources*, 2001, vol. 94, pp. 68–73.
81. Barsoukov E., Kim J.-H., Kim J.-H., Yoon C.-O., Lee H. Kinetics of lithium intercalation into carbon anodes: in situ impedance investigation of thickness and potential dependence. *Solid State Ionics*, 1999, vol. 116, pp. 249–261.
82. Aurbach D., Markovsky B., Nimberger A., Levi E., Gofer Y. Electrochemical Li-Insertion Processes into Carbons Produced by Milling Graphitic Powders: The Impact of the Carbons' Surface Chemistry. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, pp. A152–A161.
83. Zhang S., Ding M. S., Xu K., Allen J., Jow T. R. Understanding Solid Electrolyte Interface Film Formation on Graphite Electrodes. *Electrochem. and Solid-State Let.*, 2001, vol. 4, pp. A206–A208.
84. Funabiki A., Inaba M., Ogumi Z. A. c. impedance analysis of electrochemical lithium intercalation into highly oriented pyrolytic graphite. *J. Power Sources*, 1997, vol. 68, pp. 227–231.
85. Wang C., Appleby A. J., Little F. E. Low-Temperature Characterization of Lithium-Ion Carbon Anodes via Microperturbation Measurement. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, pp. A754–A760.
86. Kulova T. L., Skundin A. M. Balance between reversible and irreversible processes during lithium intercalation in graphite. *Russ. J. Electrochem.*, 2006, vol. 42, pp. 251–258.
87. Pridatko K. I. Electrochemical insertion of lithium in thin tin films. *Russ. J. Electrochem.*, 2006, vol. 42, pp. 63–70.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Иванишев Александр Викторович** – канд. хим. наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: 8(8452) 51-64-13, e-mail: ivanischevav@inbox.ru

**Чуриков Алексей Владимирович** – д-р хим. наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: 8(8452) 51-64-13, e-mail: churikovav@info.sgu.ru.

**Иванишева Ирина Анатольевна** – канд. хим. наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: 8(8452)51-64-13, e-mail: chemistryrus@mail.ru