

Процессы инжекции и диффузии ионов лития в LiMnO_2 , перспективный катодный материал литий-ионных ХИТ.

Исследование методами анализа электрохимического шума и магнетосопротивления.

Укше Александр Евгеньевич, Астафьев Е. А.

Предложено два принципиально новых способа исследования процессов транспорта заряда в инжекционных электродах (например, массово применяемых в литий-ионных аккумуляторах): метод анализа электрохимических шумов и релаксация магнетосопротивления материала. Комплекс данных методов дает возможность In-situ определения лимитирующей стадии распределения заряда в инжекционных электродах, в том числе непосредственно в составе электрохимических устройств.

Также определен лимитирующий процесс, ограничивающий мощность при разряде первичных литий-металлических батарей с катодным материалом на основе диоксида марганца, показано, что лимитирующим процессом является диффузионное рассасывание поверхностного слоя инжектированных ионов лития, скорость которого ограничивается уменьшением градиента концентрации лития в частицах MnO_2 по мере разряда элемента и, соответственно, заполнения структуры MnO_2 литием. Косвенно подтверждено образование шпинель-подобной структуры при величинах остаточной ёмкости менее 20%

Оба метода позволяют измерить параметры процессов протекающих при разряде батарей и аккумуляторов с катодом на основе диоксида марганца – т.е. электрохимической инжекция лития в структуру диоксида марганца с образованием структуры шпинели. После такой инжекции очевидно происходит последующее диффузионное размывание возникшего тонкого слоя с предельной концентрацией лития,обладающего высокой проводимостью. Соответственно, этот слой можно обнаружить за счёт классического эффекта магнетосопротивления в нем. При этом за счет уменьшения концентрации лития в инжекционном слое поток диффузии, а значит и диффузионный электрический шум (который пропорционален потоку), спадает пропорционально $t^{-1/2}$, причем коэффициент пропорциональности прямо зависит от градиента концентрации ионов лития, т.е. от степени разряда батареи. Также и величина относительного магнетосопротивления уменьшается с уменьшением проводимости инжекционного слоя, и также прямо пропорционально $t^{-1/2}$. Скорость этого уменьшения, т.е. коэффициент пропорциональности, должен зависеть от степени разряда и экспоненциально снижаться с показателем экспоненты -9,72 (теоретическое значение).

Следовательно, измерение скоростей релаксации этих параметров могут быть использованы для точного измерения степени разряда батарей, причем измерения электрохимического шума можно производить insitu, как метод неразрушающего контроля.

Важным результатом работы является подтверждение конкретного механизма диффузии лития в электрод на основе MnO_2 (в литературе известны разные гипотезы). Благодаря использованию двух абсолютно независимых методов оба были перекрестно верифицированы.

Также удалось доказать, что уменьшение мощности при разряде таких электрохимических источников энергии вызвано уменьшением скорости диффузионного рассасывания слоя инжектированного лития за счёт увеличения толщины этого слоя и соответствующего уменьшения градиента концентрации.

Для выполнения этой работы была сконструирована уникальная измерительная аппаратура.

Авторы благодарят проф. М.Е.Компана за критические замечания и проверку математических моделей релаксации магнетосопротивления, а также Л.В.Шмыглёву за помощь в оформлении.