

LITHIUM IN NANOPOROUS CARBON MATERIALS PRODUCED FROM SiC

I.M.Kotina*¹, V.M.Lebedev, A.G.Ilves, G.V.Patsekina, L.M.Tuhkonen, A.M.Danishevskii⁽¹⁾,
S.K.Gordeev⁽²⁾, M.A.Yagovkina⁽³⁾

Petersburg Nuclear Physics Institute, Gatchina 188350, Leningrad district, Russia

⁽¹⁾ Physico-Technical Institute, St.Petersburg, Russia

⁽²⁾ Central Science Research Institute for Materials, St.Petersburg 191014, Russia

⁽³⁾ "Mechanobr-Analyt" Co, St.Petersburg 199026, Russia

Introduction

Carbon materials with high –developed surface look promising for the use in lithium rechargeable batteries [1-2]. Nanoporous carbon materials (NPCM) produced from carbides have high open nanoporosity [3] that makes possible a sufficiently high lithium diffusion coefficient. Therefore investigation of the lithium intercalation process in such materials is of particular interest. Of fundamental importance is investigation of lithium intercalated nanoporous carbon materials for an understanding of their structural characteristics.

In this report, the results of study of lithium intercalated bulk nanoporous carbon materials (NPCMs) are presented. NPCMs were obtained from SiC powders. First the SiC powder was pressed to make up the plates in which the grains were bound with a temporary binder. Then the plates were subjected to high-temperature sintering in methane atmosphere followed by removal of silicon by chlorinating. Resulting NPCM is named C/SiC/ B. It contains ~10 wt.% pyrocarbon (PC). To obtain of NPCM with larger volume of nanopore (C/SiC/A), about 20 wt.% PC was incorporated in the plates. Then the plates were treated in molten silicon. By siliconizing the pyrocarbon was transformed into SiC, so that subsequent chlorination provided removal of the Si atoms from both the initial and newly formed SiC. The samples of C/SiC/A do not almost contain PC. The materials listed above have high porosity - up to 70%, nanoporosity: in the C/SiC/B samples ~30% and in the C/SiC/A samples ~40% [4].

The following questions have been studied: the lithium diffusion mechanism, relationship between the structure of the initial samples and the phase composition of the NPCM:Li composites, their stability.

Results and discussion

Lithium insertion into the samples under study was carried out by vacuum evaporation and diffusion at temperatures ranging from 30 to 200 °C. To estimate lithium diffusion coefficient we have used the one-dimensional solution of the diffusion equation obtained under the assumption that the diffusing atoms do not interact with each

$$N(x) = N_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad \text{other} \quad (1)$$

where N_0 and N_x are concentrations of Li atoms on the surface and at distance x from the surface, D is diffusion coefficient, t is diffusion duration.

The nuclear reaction method was used to measure the concentration profiles of lithium (N_0 and N_x).

In some cases it was impossible to describe experimental lithium concentration profiles by Eq.(1). Then we estimated D , using Eq.(1), in 10 points of the experimental curve and then calculated the average value of the diffusion constant $\langle D_{Li} \rangle$. Experimental results show that the value of $\langle D_{Li} \rangle$ determined this way might be used as a characteristic parameter for the lithium diffusion process in the different NPCMs being studied at the same experimental conditions.

It turned out that the value of $\langle D_{Li} \rangle$ for the C/SiC/A samples (type A) which have larger volume of nanopore is less than the one in the C/SiC/ B samples (type B). In addition, it has been found that the value of $\langle D_{Li} \rangle$ depends on diffusion process duration in the samples of B type. Such relationship was not observed in the A type samples. In the NPCMs Li diffusion occurs along pore walls and within the Van der Waals space between every pair carbon sheets in the quasi-graphite clusters. Thus, diffusion process rate is limited by interaction of Li atoms with the pore walls, intercalation of them into graphitized

¹ fax: 7(812)71-3-42-67, E-mail: kotina@pnpi.spb.ru

clusters and Li accumulation in pores followed by the formation of Li metal clusters. Nanopore volume in C/SiC/A samples is larger than the one in C/SiC/B samples and nanopore size is smaller in the average [3]. However, relative volume of ordered and big enough clusters in the samples of B type is larger than the same in the A type samples. Given facts allow us to explain, why diffusion coefficient is turned out to be smaller for C/SiC/A samples in comparison with C/SiC/B ones and also why $\langle D_{Li} \rangle$ depends on diffusion process duration in the samples of B type. The latter is mainly connected with intercalation process.

Structure of NPCM:Li composites was studied by X-ray diffraction method using radiation with wavelength 1.789 Å. Lithium was introduced into samples of NPC being studied at the temperature of 80°C with diffusion duration 40 minute. Several reflexes conditioned by phases of Li_2C_2 , Li_2CO_3 and by different stages of intercalation combined with carbon reflexes were observed on the X-ray diffraction patterns. The data obtained by expansion of complex peaks on the pattern in the angle interval $2\theta = 16 - 35^\circ$ and relating to intercalation phases are presented in Table 1.

Table 1

Literature data			C/SiC/B:Li		C/SiC/A:Li	
X in Li_xC_6	Stage index	d (0002), Å	d (0002), Å	Relative intensity	d (0002), Å	Relative intensity
0	0 (graphite)	3.355	3.38	0.1	3.42	0.75
0.25	3	3.46	3.48	0.4		
0.5	2	3.53				
1.0	1	3.706	3.62	0.5	3.71	0.25

It can be seen from the table that relative volume of intercalation phases turned out to be larger in C/SiC/B:Li, but these phases are not fully ordered. As the greater part of carbon clusters in C/SiC/A:Li is disordered they can not be intercalated by Li. However, there is some share of graphitized clusters, which are intercalated as LiC_6 .

Lithium carbonate arise due to metallic lithium accumulated in pores, which oxidizes and then reacts with CO_2 in the air.

The technology of obtaining carbon-lithium composites with minimum substance of Li_2CO_3 phase was worked out using C/SiC/B:Li samples. Then the stability of obtained composites was investigated. The change in relative content of Li_2CO_3 phase was taken as stability measure. It was found that stability of obtained composites is determined both by preparation conditions and storage conditions. When being stored in exicator with absorbent the composites kept their substances for long time.

Conclusion

1. Introduction of lithium into NPCMs by sputtering and subsequent diffusion give possibility to obtain the stable lithium-carbon composites which contain intercalation phases in

the main. This encourages NPCM to be used as Li containers.

2. Given method of Li introduction with the use of RD phase analysis makes it possible to conduct a rapid meaningful comparison between the various NPCMs, to reveal if there are ordered graphitized clusters in them and thereby to evaluate suitability of NPCM samples for Li containers and for rechargeable Li batteries.

3. Lithium diffusion in NPCM occurs mainly along pore walls. The value of $\langle D_{Li} \rangle$ is big enough. 4. Different intercalation phases appear depending on NPCM carbon skeleton structure, duration of diffusion process and concentration of introduced Li.

The work was supported by Intas grant: 00-761 and Russian program "Controllable synthesis of fullerenes and other atomic clusters".

References

1. Buiel E., Dahn J.R., J. Electrochem. Soc. 1998, 145, 1977.
2. Buiel E., Dahn J.R., Electrochimica Acta 1999, 45, 121.
3. Kyutt R.N., Smorgonskaya E.A., Danishevskii A.M., Gordeev S.K., Grechinskaya A.V., Phys. Solid State 1999, 41, 1484 (in Russian).
4. Gordeev S.K., Vartanova A.V., Zh. Prikl. Khim. 1994, 66, 1080 (in Russian).

ЛИТИЙ В НАНОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ МАТЕРИАЛЕ, ПОЛУЧЕННОМ ИЗ SiC

**И.М.Котина^{*2}, В.М.Лебедев, А.Г.Ильвес, Г.В.Пацеккина, Л.М.Тухконен,
А.М.Данишевский⁽¹⁾, С.К.Гордеев⁽²⁾, М.А. Яговкина⁽³⁾**

Петербургский институт ядерной физики, Ленинградская обл., 188350 Гатчина, Россия

⁽¹⁾ Физико-Технический институт, С.Петербург, Россия

⁽²⁾ Центральный институт материалов, 191014 С.Петербург, Россия

⁽³⁾ АО Механообр-Аналит, 199026, С.Петербург, Россия

Введение

Углеродные материалы, обладающие развитой поверхностью перспективны для создания перезаряжаемых литиевых батарей [1,2]. Нанопористые углеродные материалы (НПУМ), полученные из карбидов, обладают высокой степенью открытости нанопор [3], что может обеспечить большую величину коэффициента диффузии лития. Поэтому исследование процесса интеркаляции лития в таких углеродных материалах представляет собой большой практический интерес. Изучение интеркалированных литием нанопористых углеродных материалов важно и для выяснения характеристик их структуры.

В настоящей работе проведено исследование интеркалированных литием объемных нанопористых углеродных материалов, приготовленных из порошкообразного карбида кремния путем его спекания в метане и последующего удаления кремния в реакции с хлором. Полученный таким способом НПУМ, содержащий 10% пироуглерода (ПУ), обозначается как C/SiC/B. Для получения большего объема нанопор в заготовку вводится до 20% ПУ и далее путем реакции с расплавленным кремнием этот ПУ трансформируется в SiC. Затем хлорированием удаляется кремний как из исходного, так и из вновь созданного карбида. Такой НПУМ называется C/SiC/A. Указанные материалы имеют общую пористость до 70%, нанопористость: в C/SiC/B ~30%, в C/SiC/A ~40% [4].

Изучались следующие вопросы: механизм диффузии лития, влияние структуры исходных образцов на фазовый состав литий-углеродных композитов, стабильность литий-углеродных фаз.

Результаты и обсуждение

Введение лития проводилось в условиях термического распыления его со спирали в вакууме 10^{-6} Торр при температуре подложки меньшей, чем температура спирали и последующей его диффузии.

Решение одномерного уравнения диффузии в отсутствие взаимодействия диффундирующих атомов, имеет вид:

$$N(x) = N_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (1)$$

где N_0 и N_x – концентрация лития соответственно на поверхности и на расстоянии x от поверхности, D - коэффициент диффузии, t - время диффузии,

Определение концентрационных профилей продиффундировавшего лития (N_0 и N_x) производилось с помощью метода ядерных реакций. Оказалось, что аппроксимировать полученные профили одной эрфонентой в ряде случаев не удастся. Поэтому по формуле (1) величина D оценивалась для 10 точек экспериментальной кривой, и определялось среднее значение $\langle D_{Li} \rangle$, используемое как характеристический параметр, описывающий процесс диффузии лития в различных исследуемых образцах пористого углерода для одинаковых условий диффузии. Для образцов C/SiC/A (тип А), имеющих большую степень нанопористости, величина $\langle D_{Li} \rangle$ оказалась заметно меньшей, чем для C/SiC/B (тип В). Выяснилось, к тому же, что в образцах типа В $\langle D_{Li} \rangle$ существенно зависит от времени диффузии, а в образцах типа А такой зависимости не наблюдалось. Диффузия атомов Li осуществляется по стенкам пор, а также по Ван-дер-Ваальсовым щелям в графитизированных кластерах. Таким образом, процесс диффузии может тормозиться взаимодействием со стенками пор, интеркаляцией Li в относительно

² *fax: 7(812) 7136247, e-m: kotina@pnpi.spb.ru

упорядоченных кластерах углерода и накоплением атомов Li в порах с образованием металлического Li. Объем нанопор в C/SiC/A больше, чем в C/SiC/B и размеры нанопор в среднем несколько меньше [3]. Но в образцах типа B относительный объем довольно больших и упорядоченных кластеров больше, чем в образцах типа A. Приведенные факты позволяют объяснить меньшую величину $\langle D_{Li} \rangle$ для образцов типа A и зависимость $\langle D_{Li} \rangle$ от продолжительности процесса в случае образцов типа B, связывая последний феномен, в первую очередь, с процессами интеркаляции.

Таблица 1

Литературные данные			C/SiC/B:Li		C/SiC/A:Li	
x в Li_xC_6	Индекс стадии	d(0002), Å	d(0002), Å	Относит. интенсивн.	d(0002), Å	Относит. интенсивн.
0	0 (графит)	3,355	3,38	0,1	3,42	0,75
0,25	3	3,46	3,48	0,4		
0,5	2	3,53				
1	1	3,706	3,62	0,55	3,71	0,25

Из таблицы видно, что относительный объем интеркаляционных фаз больше в C/SiC/B:Li, но сами эти фазы не вполне упорядочены. В C/SiC/A:Li большая часть углеродных кластеров настолько разупорядочена, что вообще не интеркалируется, но в отличие от C/SiC/B:Li, имеется некая доля более упорядоченных графитовых кластеров.

Появление карбоната лития связано с наличием в порах металлического лития, который на воздухе окисляется и затем реагирует с атмосферным углекислым газом.

На образцах C/SiC/B была разработана технология введения лития, обеспечивающая минимальное содержание фазы Li_2CO_3 и далее исследовалась стабильность полученных композитов. За меру стабильности принималось изменение со временем относительного содержания карбоната лития. Было выяснено, что стабильность композитов определяется как режимом их изготовления, так и условиями хранения. Хранение в эксикаторе с силикагелем обеспечивало достаточную стабильность.

Выводы

1. Введение лития путем его напыления и последующей диффузии дает возможность получения стабильных литий-углеродных

Структура композитов НПУМ:Li, изучалась методом рентгеновской дифракции (РД). Длина волны излучения была 1,789 Å. Литий в образцы НПУМ вводился при температуре подложки 80°C, длительность диффузии 40 минут. На картинах РД наблюдались пики, связанные с наличием карбоната (Li_2CO_3) и карбида Li_2C_2 лития, а также с различными стадиями интеркаляции. В таблице 1 приведены данные, относящиеся к интеркаляционным фазам, полученные методом разложения сложных пиков в картинах РД в интервале углов $2\theta = 16 \pm 35^\circ$.

композитов с преимущественным содержанием интеркаляционных фаз.

Это способствует использованию НПУМ в качестве литиевых контейнеров.

2. Данный метод введения лития с применением РД фазового анализа дает возможность экспрессной оценки величины коэффициента диффузии лития, наличия упорядоченных кластеров и тем самым оценки пригодности данных образцов НПУМ для использования их в перезаряжаемых литиевых батареях, а также в качестве контейнеров для лития.

3. Диффузия лития в НПУМ осуществляется преимущественно по стенкам пор. Величина коэффициента диффузии достаточно велика.

4. В зависимости от структуры углеродного каркаса НПУМ, длительности диффузионного процесса и концентрации введенного лития возникают те или иные интеркаляционные фазы.

Работа выполнена при поддержке Intas (проект 00-761) и Мин. ИНТ РФ (программа «Контролируемый синтез фуллеренов и других атомных кластеров»).

Литература

1. Buiel E., Dahn J.R., J.Electrochem. Soc. 1998, 145, 1977.
2. Buiel E., Dahn J.R., Electrochimica Acta 1999, 45, 121.
3. Кютт Р.Н., Сморгонская Э.А., Данишевский А.М., Гордеев С.К., Гречинская А.В., ФТТ 1999, 41, 1484.
4. Гордеев С.К., Вартанова А.В., ЖПХ 1994, 66, 1080.