

M. V. Karaseva, A. V. Datsenko

## PROGRAM REALIZATION OF EMPIRICAL SUPPORT OF MULTILINGUAL TECHNOLOGY IN A CORPORATIVE INTELLIGENT SYSTEM

*The article considers ways of realization of empirical support of multilingual adaptive-training technology, used in distributed intelligent systems, on the example of program modeling complex КИМ v.1.0.*

*Keywords: intelligent system, multilingual technology, adaptive training.*

© Карасева М. В., Даценко А. В., 2012

УДК 621.355

Т. А. Леонова, А. И. Дудник, А. Е. Михеев, И. В. Осипова, Г. Н. Чурилов

## РАЗРЯДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С УГЛЕРОДНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ\*

*Исследованы литий-ионные аккумуляторы, в которых в качестве отрицательного электрода использовались фуллерит-литиевые композитные пленки, пластины гексагонального графита и пластины турбостратного графита (ТГ). Положительными электродами во всех литий-ионных аккумуляторах служили пластины металлического лития. При использовании в качестве анода турбостратного графита наблюдалось максимальное значение разрядного тока, в 1, 5 раза превышающее максимальный ток для анода из гексагонального графита. По результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что толщина активного слоя (слоя анода интеркалированного ионами лития) для турбостратного графита составила 600 нм. Максимальное значение удельной емкости наблюдалось также при использовании турбостратного графита в качестве анода и достигало 244 мА·ч/г.*

*Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, фуллерит, турбостратный графит, гексагональный графит, удельная емкость.*

Углерод является перспективным и популярным на сегодняшний день материалом для литиевых химических источников тока (ЛХИТ). Как известно, ЛХИТ широко используются в электронной технике благодаря высоким удельным характеристикам: емкости (180...400 мА·ч/г), плотности тока (0,1...100 мА/см<sup>2</sup>, в зависимости от материала) и доступности в цене, по сравнению с другими химическими источниками тока (ХИТ). Однако во всем мире продолжает рассматриваться маловероятная перспектива применения чистых фуллеренов в ЛИА, поскольку материалы на их основе не обладают ионной проводимостью. Известно, что элементарная ячейка ГЦК-решетки фуллерита содержит 8 тетраэдрических (2,2 Å) и 4 октаэдрических пустот (4,2 Å), поэтому эти пустоты способны вместить ионы лития (радиус иона 0,68 Å) при интеркаляции. По теоретическим расчетам отношение числа ионов лития к числу атомов углерода в фуллерите составляет 1/3, а в графите – 1/6, поэтому использование фуллерита в качестве анода может существенно увеличить емкость ЛХИТ [1].

Решение задачи по увеличению удельных характеристик ЛХИТ осложняется тем, что большинство материалов, имеющих высокие показатели по удельной емкости до 3 000 мА·ч/г, такие как кремний [2], на-

нотрубки и нановолокна на основе Si, Ge, TiSi<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, SiC [3; 4] и графен [5; 6], при интеркаляции-деинтеркаляции ионов лития увеличивает свой объем это увеличение может составлять 400 %) и постепенно разрушается. Неоспоримым преимуществом углеродных материалов является изменение объема всего на 12 % при внедрении ионов лития. В графите расстояние между атомными плоскостями 3,35 Å, что позволяет проникать туда ионам лития. Как известно, в турбостратной структуре графита расстояние между графитовыми слоями больше и составляет 3,42 Å [7]. Поэтому интеркаляция ионов лития в ТГ будет приводить к меньшим необратимым изменениям структуры, чем в гексагональном графите, а значит, и количество циклов «заряд-разряд» аккумулятора увеличится. В увеличенную межплоскостную область ТГ может проникнуть больше ионов лития, что означает увеличение удельной емкости ЛИА с электродом из ТГ. В связи с этим использование турбостратного графита в качестве анода может повысить значение удельной емкости и разрядного тока аккумулятора, снизить деградацию емкостных параметров в процессе интеркаляции-деинтеркаляции ионов лития. Исследование анодов для ЛХИТ на основе углеродных материалов является актуальной задачей на сегодняшний день.

\*Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашения 14.В37.21.0163 и 8194, РФФИ в рамках научного проекта № 12-03-31439 проекта фундаментальных исследований НАН Беларуси и СО РАН № 24.

В данной работе фуллерит-литиевая пленка была получена методом индукционного термовакуумного испарения в модифицированной установке на базе ВУП-5. Пленка была пролегирована литием в процессе осаждения для увеличения электропроводности. В вакуумной камере происходило одновременное напыление смеси фуллерита и лития из разных тиглей. Толщина полученной композитной пленки 600 нм.

Турбостратный графит был получен при конденсации углерода из плазмы углеродно-гелиевой дуги на внешнем электроде [8]. В качестве гексагонального графита использовался графит марки ГС-1, ГОСТ 8295-73. Графитовые электроды были изготовлены из монолитных пластин. Диаметр электродов составлял 13 мм, толщина – 1 мм. Конструкция аккумуляторной ячейки представлена на рис. 1.

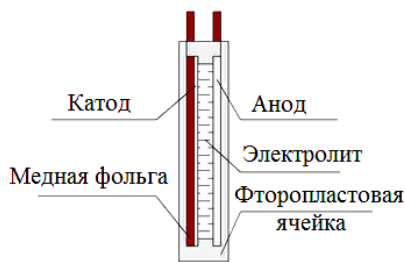


Рис. 1. Конструкция аккумуляторной ячейки. Межэлектродное расстояние 1,5 мм

Для исследования электрохимических характеристик была изготовлена фторопластовая ячейка и помещена в атмосферу аргона. Катодом служил металлический литий в виде пластины диаметром 13 мм. Отвод тока от электродов осуществлялся медной фольгой. В качестве электролита использовали одномолярный раствор LiBr в тетрагидрофуране (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O).

Исследование распределения элементов в образцах выполнено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре фирмы SPECS GmbH. Поверхность образца подвергалась травлению ионами аргона (время травления – 5 мин, энергия – 5 кэВ). Через определенные промежутки времени проводился рентгеноэлектронный анализ поверхности и получалась зависимость интенсивностей определенных линий от времени травления. Разрядные характеристики были получены с помощью мультиметра АМ-1109, с погрешностью по напряжению ±0,001 В, по току ±0,002 А.

После сборки аккумуляторы заряжались при постоянном напряжении 5 В, до тех пор пока ток, протекающий через аккумулятор, не достигал своего максимального значения и его дальнейшее увеличение становилось незначительным. Нагрузкой аккумуляторов при разряде являлся резистор 10 кОм. Расчет емкости аккумуляторов осуществляли по разрядным зависимостям тока от времени.

Разрядные характеристики аккумулятора с анодом из фуллерит-литиевой пленки для первого, пятого и десятого циклов разряда представлены на рис. 2.

При первом разряде величина тока уменьшалась в течение 4 ч, а при последующих разрядах стабилизировалась уже после 30 мин. Уменьшение емкости в

процессе десяти циклов разряда указывает на сильное воздействие процесса интеркаляции-деинтеркаляции ионов лития на структуру фуллерит-литиевой пленки. Для определения удельной емкости аккумулятора была рассчитана масса пленки на основе ее геометрических размеров и средней плотности фуллеренов (1,7 г/см<sup>3</sup>). Масса составила  $9,8 \cdot 10^{-4}$  г. Соответственно среднее значение удельной емкости аккумулятора – 221 мА·ч/г и среднее значение удельной плотности тока – 4,5 мкА/см<sup>2</sup>.

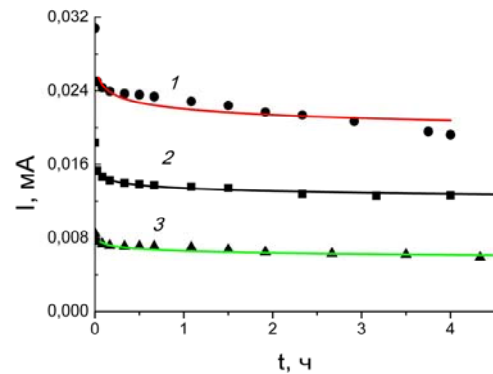


Рис. 2. Зависимости разрядного тока от времени. Аппроксимация с R<sub>e</sub> не менее 0,99: 1 – первый цикл разряда; 2 – пятый цикл разряда; 3 – десятый цикл разряда

Разрядные характеристики аккумуляторов с анодом из гексагонального и турбостратного графита соответственно показаны на рис. 3 и 4.

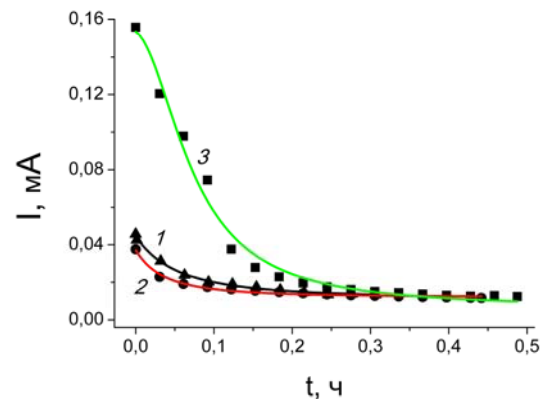


Рис. 3. Зависимости разрядного тока от времени для гексагонального графита: 1 – первый цикл разряда; 2 – пятый цикл разряда; 3 – десятый цикл разряда

У аккумулятора с анодом из гексагонального графита при последующих разрядах емкость уменьшается в несколько раз. У аккумулятора с анодом из ТГ уменьшения емкости практически не происходит. Среднее значение удельной емкости аккумулятора на основе гексагонального и турбостратного графитов составило 0,043 мА·ч/г и 0,15 мА·ч/г соответственно. Плотность тока для гексагонального графита 0,13 мА/см<sup>2</sup>, максимальный разрядный ток 150 мкА. Эти же параметры для ТГ составили 0,2 мА/см<sup>2</sup> и 230 мкА соответственно.

Концентрация ионов лития в структуре графитовых электродов на разной глубине анода определялась методом РФЭС (рис. 5).

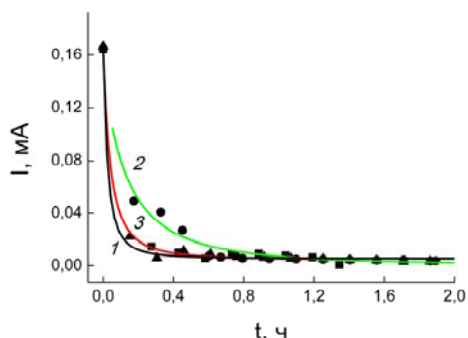


Рис. 4. Зависимости разрядного тока от времени для турбостратного графита:  
1 – первый цикл разряда; 2 – пятый цикл разряда;  
3 – десятый цикл разряда

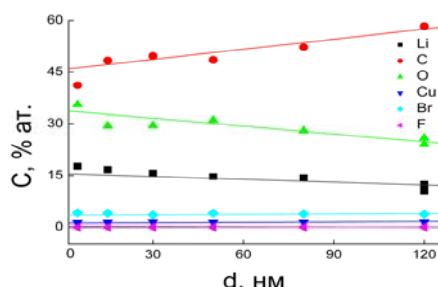


Рис. 5. Изменение концентрации элементов по толщине в электроде из турбостратного графита

Травление поверхности анода осуществлялось ионами  $\text{Ag}^+$  в течение 120 мин, и поверхность стравливалась до 120 нм. Концентрация атомов лития на поверхности 18 ат. %, на глубине 100 нм – 10 ат. %. Аппроксимируя кривую концентрации для лития, установили, что ионы лития при рециклировании электрохимической ячейки интеркалировали в электрод из турбостратного графита на глубину не более 600 нм. Это значит, что всего 0, 1 % объема графитового электрода использовалась для накопления ионов лития в процессе заряда. Таким образом, удельная емкость электрода из ТГ с учетом глубины проникнове-

ния ионов лития составляет 244  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ , а из гексагонального графита – 86  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ .

Таким образом, методом РФЭС установлено, что толщина активного слоя в ТГ не более 600 нм. Рассчитанное значение удельной емкости для данной толщины активного слоя составляет 224  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ . Показано, что турбостратный графит существенно более устойчив к рециклированию, чем гексагональный. Это можно объяснить большей величиной межплоскостного расстояния (3, 42 Å). Полученное значение удельной емкости ТГ при активном слое 600 нм ниже теоретического значения для графита. Мы считаем, что это вызвано в основном высоким сопротивлением электролита и высокой необратимой емкостью. Дальнейшие исследования и поиск новых эффективных электролитов, не растворяющих фуллерены, помогут увеличить емкость данных анодов.

### Библиографические ссылки

1. Скундин А. Литий-ионные аккумуляторы: современное состояние, проблемы и перспективы // Письма ЖЭТФ. 2007. Т. 25. С. 46–49.
2. Чо Д. Трехмерный пористый кремний является эффективным анодом для литиевых аккумуляторов [Электронный ресурс] // Новости хим. науки : электрон. журн. 2008. URL: <http://www.chemport.ru/datenews.php?news = 1336> (дата обращения 01.12.2011).
3. Xie J. Comparing one- and two-dimensional heteronanostructures as silicon-based lithium ion battery anode materials // ACS Nano. 2011. Vol. 5, № 11. P. 9225–9231.
4. Cui L. Crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes // Nanoletters. 2009. Vol. 9, № 1. P. 491–495.
5. Wang H. Graphene-wrapped sulfur particles as a rechargeable lithium-sulfur battery cathode materials with high capacity and cycling stability // Nanoletters. 2011. № 11, № 7. P. 2644–2647.
6. Yoo E. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries // Nanoletters. 2008. Vol. 8, № 8. P. 2277–2282.
7. Вяткин С. Е., Деев А. Н., Нагорный В. Г. Ядерный графит. М. : Атомиздат, 1967.
8. Чурилов Г.Н. Плазменный синтез фуллеренов // Приборы и техника эксперимента. 2000. № 1. С. 5–15.

T. A. Leonova, A. I. Dudnik, A. E. Mikheev, I. V. Osipova, G. N. Churilov

### DISCHARGE CHARACTERISTICS OF LITHIUM-ION ACCUMULATORS WITH CARBON ELECTRODES

*Lithium-ion accumulators in which fulleride-lithium composite films of hexagonal graphite and turbostratic graphite (TG) plates were used as negative electrodes are the subject for research, described in the article. The metallic lithium plates were used as positive electrodes in all the accumulators. While using turbostratic graphite as anode, the maximum value of discharge current was observed, which 1,5 times exceeded the maximum current for hexagonal graphite. By results of X-ray photoelectron spectroscopy it was determined that the thickness of active layer (the layer of anode which was intercalated lithium ions) for turbostratic graphite was 600 nm. The maximum value of the specific capacity was observed under the use of turbostratic graphite as anode and came up to 244  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ .*

*Keywords: lithium-ion accumulator, fullerite, turbostratic graphite, hexagonal graphite, specific capacity.*

© Леонова Т. А., Дудник А. И., Михеев А. Е., Осипова И. В., Чурилов Г. Н., 2012