

І.М. ГАСЮК, канд. фіз.-мат. наук, доцент, Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника

І.М. БУДЗУЛЯК, докт. фіз.-мат. наук, керівник науково-освітнього центру “Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення електричної енергії”, Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника

М.Я. СІЧКА, аспірант, Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника

В.В. УГОРЧУК, канд. фіз.-мат. наук, викладач, Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника

Л.С. КАЙКАН, канд. фіз.-мат. наук, мол. наук. співробітник спільної лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України і Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника

ДОСЛІДЖЕННЯ ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ ІНТЕРКАЛЯЦІЇ ЛІТІЮ У ФТОРИД МАГНІЮ

Методами циклічної вольтамперометрії та імпедансної спектроскопії досліджується процес електрохімічної інтеркаляції іонів літію у фторид магнію рутильної структури. Вимірний коефіцієнт дифузії іонів літію в Li_xMgF_2 складає $\sim 10^{-12} \text{см}^2/\text{с}$.

Ключові слова: вольтамперометрія, імпедансна спектроскопія, дифузія,

Методами циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии исследуется процесс электрохимической интеркаляции ионов лития во фторид магния. Измеренный коэффициент диффузии ионов лития в Li_xMgF_2 составляет $\sim 10^{-12} \text{см}^2/\text{с}$.

Ключевые слова: вольтамперометрия, импедансная спектроскопия, диффузия.

The process of electrochemical intercalation of lithium ions into the magnesium fluoride is researched by the methods of cyclic voltamperometry and impedance spectroscopy. The measured coefficient of lithium ions diffusion in Li_xMgF_2 is $\sim 10^{-12} \text{sm}^2/\text{s}$.

Key words: voltamperometry, impedance spectroscopy, diffusion.

Вступ.

Створення літій-іонного акумулятора стимулювало наукові роботи з розробки та дослідження різноманітних твердофазних систем, здатних інтеркаляційно поглинати катіони літію за електрохімічним механізмом, а отже потенційно придатних для використання їх в ролі електродних матеріалів в літієвих джерел струму. Поряд із традиційно використовуваними у сучасній промисловості літійованим кобальтитом, літій-марганцевою шпінеллю та ін. увагу дослідників привернули оксиди титану TiO_2 (анатаз та рутил), які володіють високорозвинутою каналною структурою і здатні накопичувати високі значення кількості інтеркальованого літію на формульну одиницю оксиду [1]. Проте існування фазових переходів при впровадженні літію робить неможливим процес деінтеркаляції, а також приводить до нестабільності катод-анодної різниці потенціалів при роботі джерела [2]. Ізоморфність структури до

TiO_2 (рутил) та висока хімічна стійкість в органічних розчинах електролітів дозволили запропонувати до використання в ролі катодно-активної інтеркаляційної матриці нанодисперсний фторид магнію (MgF_2), параметри ґратки та розмір каналів для впровадження літію у якого є дещо вищим, ніж у TiO_2 (рутил). У роботах [3-4] приведено пілотажні дослідження електрохімічної системи Li (метал) / органічний розчин електроліту / MgF_2 , згідно яких така система володіє високими значеннями накопиченого питомого заряду (240 А год/кг) за робочої напруги джерела струму 2.2 В.

Придатність електродних матеріалів оцінюється за цілим рядом електрохімічних параметрів, таких як структурна стійкість матеріалу, питомий інтеркаляційний накопичений заряд, глибина проникнення іонів літію та ін. Більшість з таких параметрів залежить від швидкості розряду електроду, тому постає задача надійного визначення швидкості дифузії іонів літію в матеріал-господар.

Інформацію про протікання дифузійних процесів в інтеркаляційних матеріалах найчастіше отримують, застосовуючи методи потенціостатичного переривчастого титрування (potentiostatic intermittent titration technique (PITT)), гальваностатичного переривчастого титрування (galvanostatic intermittent titration technique (GITT)), спектроскопії імпедансу, циклічній вольтамперометрії (ЦВА) при малих швидкостях розгортки, а також класичні методи спаду потенціалу і спаду струму [5]. Методи PITT і GITT близькі до методів релаксації струму і потенціалу, відрізняються послідовними проходженням усієї кривої інтеркаляції стандартними імпульсами малої амплітуди. Огляд робіт по визначенню релаксаційними методами хімічного коефіцієнта дифузії літію у деяких катодних матеріалах для літієвих джерел струму проведений в [6]. Стосовно катодних інтеркаляційних матеріалів можливості методів піддаються аналізу в [5]. Необхідно відзначити, що навіть для електродних матеріалів однакової природи виміряні коефіцієнти дифузії літію можуть відрізнятися на декілька порядків залежно від вживаних технологій синтезу, розмірів часток, електрохімічних методів дослідження.

Метод ЦВА дозволяє визначити швидкість дифузії тільки за певних значень потенціалу електроду, що відповідають положенням піків струму на циклічній вольтамперограмі. Найбільш суттєвим недоліком методу є складність у забезпеченні умови малої зміни концентрації. Зміщення положень піків на шкалі потенціалів при збільшенні швидкості сканування, спостережуване навіть для ультратонких електродів за мінімальних швидкостей розгортки потенціалу [5], означає відхилення від початкового складу електроду і надає обчисленим параметрам зміст ефективних.

Дані про швидкість дифузії можна отримати також методом спектроскопії електрохімічного імпедансу шляхом аналізу параметрів вибраної електричної еквівалентної схеми, що моделює електрохімічну систему. Недоліком методу є неоднозначність інтерпретації його результатів: відгук імпедансу складної системи нерідко вдається задовільно описати декількома різними еквівалентними схемами. Однак, оскільки CEI – метод, який не впливає на стан досліджуваної системи, то його можна застосовувати для

визначення швидкості дифузії в широкому розрядному діапазоні без зміни характеристик зразків [6].

У роботі здійснено спробу дослідження поведінки розрядних електрохімічних інтеркаляційних параметрів ЛДС з катодом на основі фториду магнію MgF_2 , органічним електролітом (розчином $LiBF_4$ в γ -бутиролактоні) та металічним літєвим анодом методами циклічної вольтамперометрії (ЦВА) і спектроскопії електродного імпедансу (CEI).

Методика експерименту.

Активний катодний матеріал – високодисперсний фторид магнію (MgF_2) з каналною кристалічною структурою отримували методом хімічного осадження з використанням в ролі прекурсорів плавикової кислоти HF та оксиду магнію MgO [3]. Катодна система складається з 88 % мас. активного матеріалу MgF_2 , 10 % мас. ацетиленової сажі як струмопровідної добавки, і 2 % мас. тefлонової суспензії, що виконує роль зв'язуючої речовини. Гомогенізація суміші здійснювалась шляхом перетирання в агатовій ступці протягом 5÷7 хв, після чого для досягнення пастоподібної консистенції добавлявся ацетон. Одержану пульпу наносили тонким шаром на нікелеву сітку. Після висушування катода просочувалися розчином електроліту ($LiBF_4$ у γ -бутиролактоні) за пониженого тиску в атмосфері аргону. Висушування деталей корпусу проводилося в муфельній печі протягом 1.5 год. за температури 100-120⁰С. Літєвий анод виготовляли шляхом напресування металічного літію на таку ж нікелеву сітку, після чого катод і анод поміщались в корпус з 1 М розчином $LiBF_4$ у γ -бутиролактоні. Після герметизації джерела струму витримувалися при кімнатній температурі протягом 24 год. Гальваностатичні криві реєстрували за допомогою спеціально сконструйованого пристрою при розрядному струмі 10⁻⁶ А. Циклічні вольтамперограми знімали на приладі Autolab PGSTAT/FRA-2 при швидкості лінійної розгортки потенціалу v від 0.1 до 0.5 мВ/с. Імпедансні годографи одержували з використанням приладу Autolab PGSTAT/FRA-2 в інтервалі частот 10⁻²-10⁵ Гц, амплітуда вхідного гармонічного сигналу визначалася поточною електродною різницею потенціалів досліджуваного джерела. Імпедансні годографи отримувалися для різних значень електрохімічного впровадження літію у структуру MgF_2 , які визначалися часом гальваностатичного розряду ЛДС.

Результати та їх обговорення.

За відсутності інтеркаляційно впровадженого літію стаціонарний потенціал MgF_2 -електроду в розчині ГБ достатньо стійкий і знаходиться на рівні 3.3 - 3.5 В (усі потенціали E приведені відносно Li^+ - електроду в тому ж розчині). Після катодного впровадження іонів Li^+ на формульну одиницю MgF_2 утворюється інтеркалат Li_xMgF_2 , який набуває досить стабільного електродного потенціалу у діапазоні 1.8 – 2.4 В [3-4].

На рис.1 показані циклічні вольтамперограми досліджуваного джерела, отримані для трьох різних швидкостей розгортки потенціалу. На кривих спостерігаються катодні та анодні піки струму, які лежать по обидві сторони

від потенціалу $E \sim 2$ В і, відповідно, відносяться до розряду із впровадженням Li^+ в фторидну матрицю та зворотного виходу літію з матеріалу електроду. При потенціалах вище 2.6 В інтеркаляція літію із помітною швидкістю не відбувається.

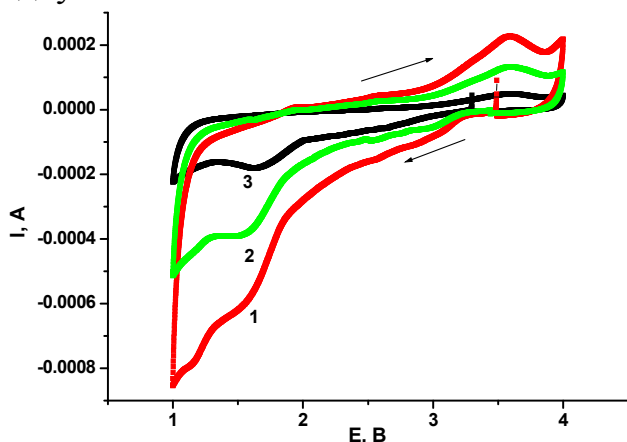


Рис.1. Циклічні вольтамперограми MgF_2 -електроду, 1 - $v = 0.5$ мВ/с, 2 - $v = 0.3$ мВ/с, 3 - $v = 0.1$ мВ/с

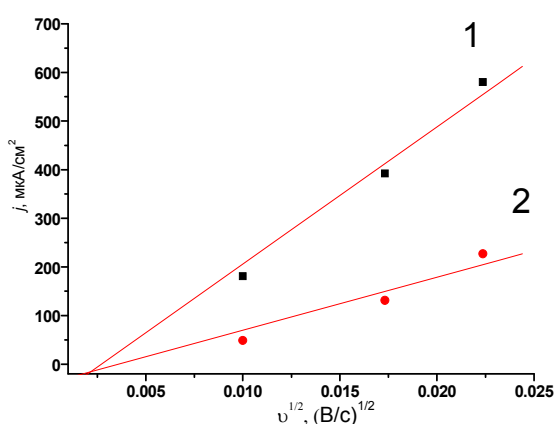


Рис.2. Залежність густини катодного(1) та анодного(2) піків струму ЦВА від швидкості розгортки потенціалу підгоночним параметром z :

$$E = E^0 - \frac{RT}{znF} \ln c, \quad (1)$$

то для оборотного процесу, температури 298К і $n = 1$ можна записати

$$j_p = 2.69 \cdot 10^5 c_0 \sqrt{zDv} \quad (2)$$

де R - газова стала, T - абсолютна температура, n - число електронів, F - стала Фарадея.

Для катодного процесу під c_0 слід розуміти початкову концентрацію вакантних місць в інтеркаляті [7], D - хімічний коефіцієнт дифузії впроваджених часток, c_0 - їх початкова концентрація при анодному процесі.

На рис.3 показаний фрагмент кривої потенціал - склад Li_xMgF_2 - електроду. Він задовільно лінеаризується в координатах $E - \ln(c)$ (імовірність апроксимації $R^2 = 0.95$). Використаний в розрахунках параметр z дорівнює

Судячи із вольтамперограм, процес електрохімічного впровадження літію у фторид магнію починається при катодному зміщенні потенціалу приблизно до 2.5 В і активно протікає при менших додатних потенціалах. При діапазоні сканування E в області 1-4 В (рис.1) отримана закономірна зміна густини максимуму струму j_p із швидкістю розгортки потенціалу v , а саме $j_p \sim \sqrt{v}$, що свідчить про дифузійний характер процесу впровадження літію (рис.2) [2].

Як показано в [7], математичний вираз для струму максимуму ЦВА модернізується в застосуванні до інтеркалатних твердих фаз з урахуванням специфічного зв'язку потенціалу інтеркальованого електроду з концентрацією потенціалвизначаючих часток c . Якщо використовуваний в розрахунку інтервал $E(c)$ кривої може бути описаний виразом, подібним до рівняння Нернста, але з додатково введеним емпіричним

0.025. Тоді визначений за вказаних умов рівнянням (3) коефіцієнт електро-стимульованої дифузії знаходиться в діапазоні $(1..3) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$.

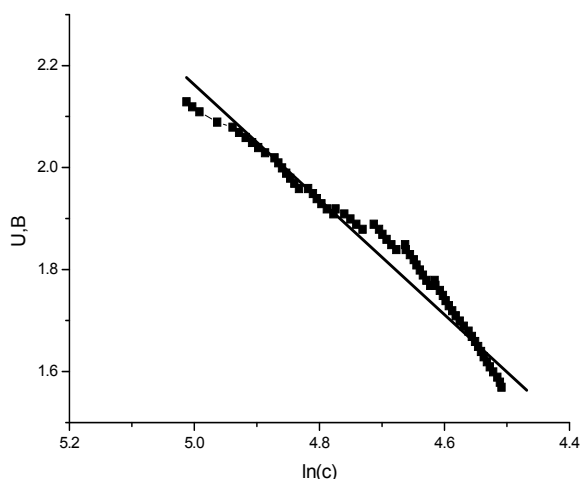


Рис.3. Залежність потенціалу комірки від концентрації літію в MgF_2 електроді при кімнатній температурі

Основні результати, отримані методом CEI, ілюструються на рис.4. Виміри велися в гальваностатичному режимі з покроковим, (крок за питомим накопиченим зарядом 25 А год/кг) зняттям імпедансних спектрів. За виглядом виміряні годографи в усьому розрядному діапазоні подібні і складаються з високочастотної дуги та низькочастотної прямої, яка проходить під близьким до 45° кутом, що відображає існування напівнескінченного дифузійного процесу.

При досягненні значення накопиченого заряду приблизно 175 А год/кг починається невелика трансформація спектрів і низькочастотна пряма стає частиною чітко вираженої дуги, що свідчить про збільшення реактивної складової опору матеріалу катоду, що спричиненого частковим блокуванням структурних каналів проінтеркальованими іонами Li^+ .

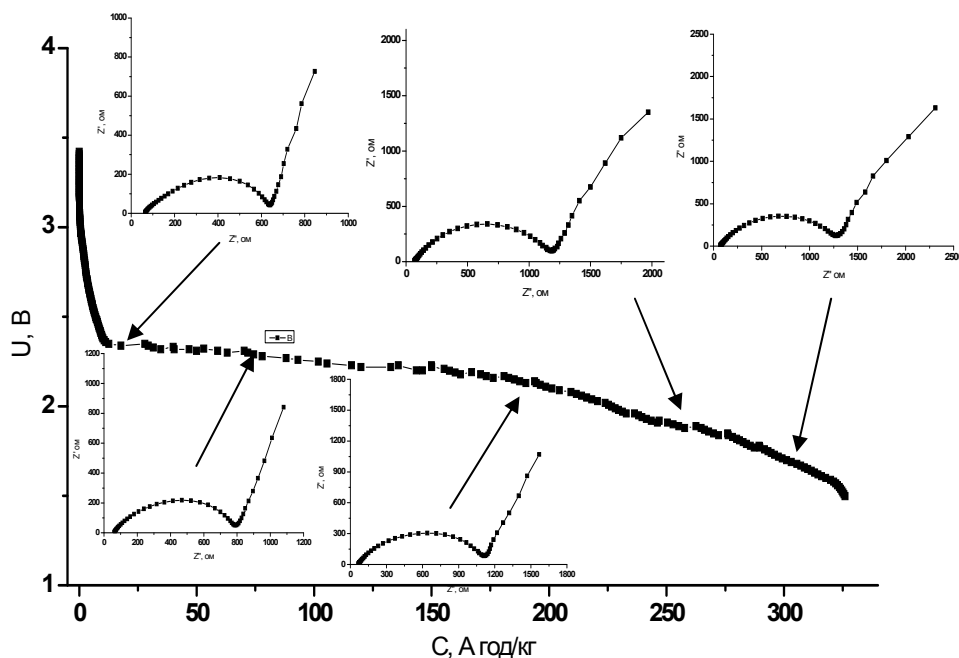


Рис.4. Розрядна гальваностатична крива з годографами імпедансу знятими при різному вмісту літію в катодному матеріалі

Розміри годографа на комплексній площині дещо збільшуються при зростанні розрядної ємності, що пов'язується з збільшення вмісту літію у

структурі матеріалу. Високочастотна вітка R_{e1} на дійсній осі не залежить від складу електроду і цілком визначається опором електроліту та опором підвідних контактів.

Характерні особливості частотних спектрів імпедансу дозволяють надійно ідентифікувати основні транспортні процеси в електроді. Одним із значимих факторів, що визначають властивості електродів літєвих систем, є наявність пасивного поверхневого шару [8]. Цей шар існує не лише на металічному літії і його сплавах: електрохімічне впровадження літію з

розчину в анодні і катодні матеріали також супроводжується утворенням поверхневої пасиваційної плівки.

Ця плівка представляє собою твердий електроліт з провідністю по іонах літію, вона запобігає відновленню електроліту, мало утруднюючи процес інтеркаляції - деінтеркаляції літію [5]. Про пасивацію Li_xMgF_2 - електродів в літературі не повідомляється, проте, імовірно, це явище є спільним для всіх літєвих систем. Отже, першою послідовною стадією є перенесення іонів Li^+ через границю електроліт-електрод (сюди включається також перенесення через поверхневу пасивуючу плівку), що відображається високочастотним півколом. Другою стадією є дифузія впровадженого літію через електродну матрицю, на яку додатково накладається електронний транспорт за рахунок власної провідності матриці.

На рис.6 представлена електрична еквівалентна схема, яка задовільно моделює весь розрядний діапазон спектрів імпедансу MgF_2 - і Li_xMgF_2 -електродів в неводному електроліті.

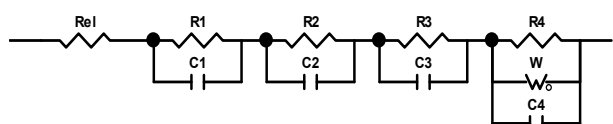


Рис.6. Електрична еквівалентна схема, яка моделює весь розрядний спектр імпедансу MgF_2 і Li_xMgF_2 електродів у неводному електроліті

пасивний шар|інтеркалат.

Проте, оскільки на спектрі не спостерігається виразного розподілу вкладу кожною з ланок в загальний імпеданс, віднесення кожною з ланок до

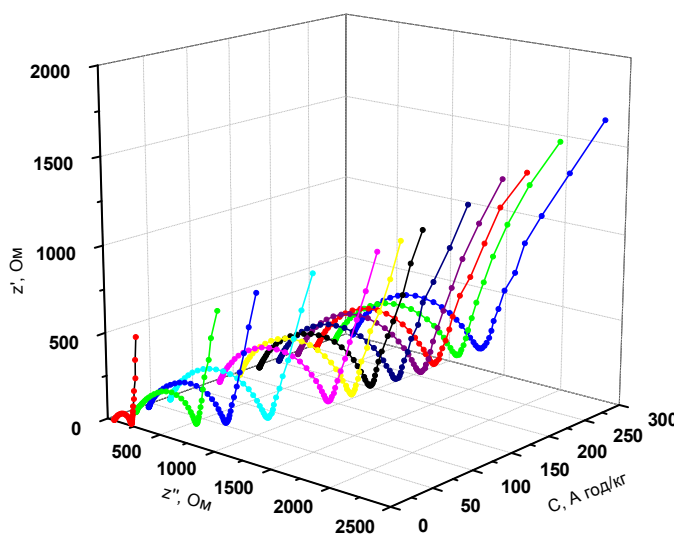


Рис.5. Загальний вигляд імпедансних годографів

Цією схемою вдалося задовільно описати спектри імпедансу в усьому досліджуваному розрядному діапазоні. Серія послідовно включених ланок $R1||C1$, $R2||C2$ і $R3||C3$ відображає перенесення заряду відповідно через границю розчин|пасивний шар, через пасивний шар і через границю

визначеного електрохімічного процесу є значною мірою умовним. Тому є зміст аналізувати тільки вплив зміни кількості впровадженого літію на сумарну величину ($R_1+R_2+R_3$). Ланка $R_4||C_4||W$ пов'язана з перенесенням заряду через шар фториду магнію. Опір R_4 відображає, імовірно, перенесення власних носіїв в об'ємі електроду, тобто обумовлений електронною провідністю матриці. Дифузійний імпеданс W обумовлений концентраційною поляризацією при впровадженні літію в MgF_2 . Нарешті, елемент C_4 представляє собою електричну ємність матриці.

Основні результати застосування цієї схеми для моделювання спектрів імпедансу MgF_2 - і Li_xMgF_2 -електродів, виміряних при різних кількостях впровадженого літію, представлені на рис.7. Збільшення кількості інтеркальованого літію супроводжується зростанням сумарного опору $R_\Sigma=R_4+R_2+R_3$, що відображає, імовірно, процес формування поверхневого пасивуючого шару, який має підвищений опір. Насичення інтеркалата літієм призводить до стабілізації провідних властивостей пасивуючої плівки [2] і, відповідно, стабілізації за рахунок цього загального поверхневого опору. Електронна провідність матриці складним чином залежить від концентрації літію, при включенні на розряд спочатку вона різко спадає, а потім знову дещо збільшується, що відображається зміною опору R_4 .

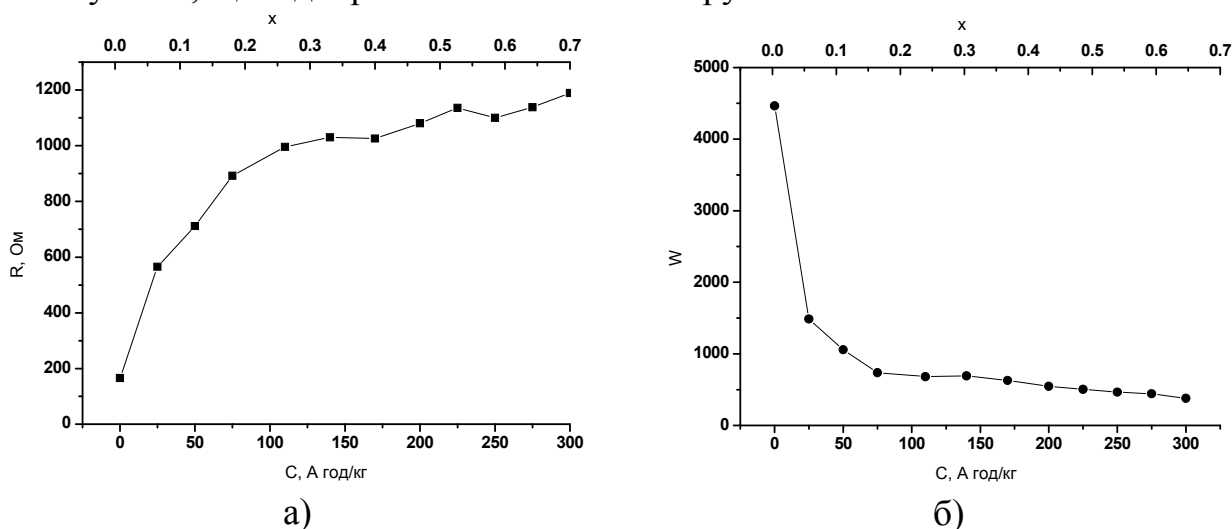


Рис.7. Залежність загального опору R (а) і коефіцієнта Варбурга W (б) від накопиченої розрядної ємності

Початок інтеркаляції літію супроводжується різким зменшенням W (рис.7 б). в інтервалі E від 2.7 до 1.5 В, що пов'язано з зростанням концентрації впровадженого Li^+ відповідно до традиційного визначення постійної Варбурга при напівнескінченній дифузії:

$$W = \frac{RT}{nF^2 c_{Li} \sqrt{2D}} \quad (3)$$

де c_{Li} - об'ємна концентрація літію при заданому електродному потенціалі. Проте в нашому випадку безпосереднє використання формули (3) для обчислення D може викликати заперечення, оскільки вона виведена [7] з використанням рівняння Нернста, не застосовного, взагалі кажучи, до інтеркаляційних електродів.

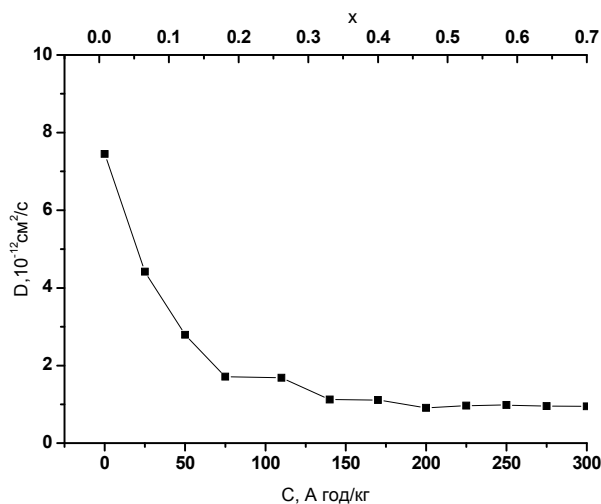


Рис.8. Зміна коефіцієнта дифузії в процесі електрохімічної інтеркаляції літію в структуру MgF_2

Висновки

Таким чином, оцінка коефіцієнта дифузії методами ЦВА і СЕІ дала близькі результати. Метод СЕІ, на відміну від ЦВА, дає змогу проаналізувати динаміку зміни коефіцієнта дифузії у процесі роботи джерела, а також проаналізувати параметри провідності катодної системи. Коефіцієнт дифузії літію у матрицю Li_xMgF_2 залежить від концентрації впровадженого літію на початкових стадіях електрохімічної інтеркаляції і набуває стабільного значення $\sim 10^{-12}$ см²/с при значеннях $x \geq 0.3$.

Робота виконана за підтримки CRDF/USAID (UKX 2 -9200 – IF - 08) та МОН України (М/130 - 2009).

Список літератури: 1. Ohzuku T. Nonaques lithium/titanium dioxide cell / Ohzuku T., Takehara Z., Yoshizawa S. // *Electrochim. Acta*. 1979. V.24. P. 219-222. 2. Зобенкова В.А. Интеркаляция лития в диоксид титана: исследование электрохимическими и фотохимическими методами / В.А. Зобенкова, А. В. Чуриков // *Электрохимическая энергетика*.–2004.– Т.4, № 1.–С. 29–35. 3. Пат. 45058 Україна, МПК Н 01 М 4/00. Катодний матеріал літійового джерела струму / Гасюк І.М., Гамарник А.М., Січка М.Я., Грушевський Т.Б.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № u 2009 04834; заявл. 18.05.09; опубл. 26.10.09, Бюл. № 20. 4. Гасюк І.М. О возможности применения нанодисперсного фторида магния в качестве катодного материала химического источника тока / И.М. Гасюк, М.Я. Сичка, В.В. Угорчук, П.О. Сулим // Третья Всероссийская конференция по наноматериалам. Тезисы докладов. Екатеринбург, 20–24 апреля. 2009 г. – Екатеринбург, 2009. – С.871. 5. Чуриков А.В. К определению коэффициента диффузии лития в интеркалируемых материалах // *Электрохимическая энергетика*. 2003.Т.3,№3.С124. 6. Churikov A.V. Application of pulse methods to the determination of the electrochemical characteristics of lithium intercalates. / A.V. Churikov, A.V. Ivanishev. // *Electrochim. Acta*, 48, pp.3677-3691 (2003). 7. Придатко К.И. Определение скорости диффузии лития импульсным потенциостатическим методом / К.И. Придатко, А.В. Чуриков, М.А. Волгин // *Электрохимическая энергетика*, 2003, т.3, №4, с.184-191. 8. Багоцкий В.С. Проблемы в области литиевых источников тока / В.С. Багоцкий, А.М. Скундин // *Электрохимия*. – М.: МАИК “Наука”,. 1995, т. 31, с 342.

Поступила в редколлегию 01.12.2010