

І.М. Гасюк¹, М.Я. Січка¹, В.В. Угорчук¹, Л.С. Кайкан^{1,2}, П.П. Якубовський¹

Вплив густини струму на розрядні характеристики літєвих джерел струму з катодом на основі MgF_2

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна

²Спільна науково-дослідна лабораторія фізики магнітних плівок Інституту металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: mishasichka@rambler.ru

Досліджено вплив густини розрядного струму на енергетичні характеристики електродів на основі фториду магнію. Проаналізовано теоретичні моделі електрохімічного впровадження літію в структуру катодів літєвих джерел живлення. Із залежності інтеркаляційної ємності від величини розрядного струму розраховано коефіцієнт дифузії літію у MgF_2 .

Ключові слова: фторид магнію, інтеркаляція, розрядний струм.

Стаття поступила до редакції 15.04.2011; прийнята до друку 15.09.2011.

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 літєвих джерелах 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 високорозвинutoю 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 нестабільної 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 результатів яких така система володіє високими значеннями накопиченого питомого заряду (240 А год/кг) за

робочої напруги джерела струму 2,2 В.

Процес інтеркаляції іонів літію визначається, у першу чергу, електростимульованою дифузією літію у тверду фазу катодної речовини, тому надзвичайно важливим стає питання про вплив густини струму на ємнісні та енергетичні характеристики електродів. Окрім цього від густини струму залежить оборотність процесів, пов'язаних з відновленням компонентів електроліту при першій катодній поляризації позитивного електроду. В роботах [5 - 10] показано, що для вуглецевих електродів збільшення густини струму призводить до зменшення зворотної ємності. Припускають [5], що повільна твердофазна дифузія іонів літію лімітує максимально накопичену інтеркаляційну ємність катоду.

У роботі проведено 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 при зміні густини розрядного струму.

I. Методика експерименту

Активний катодний матеріал – високодисперсний фторид магнію (MgF_2) з каналною кристалічною структурою отримували методом хімічного осадження з використанням у ролі прекурсорів плавикової кислоти HF та оксиду магнію MgO [3]. Катодна система формувалася з 88 % мас. активного

матеріалу MgF_2 , 10 % мас. ацетиленової сажі як струмопровідної добавки, і 2 % мас. тефлонової 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 суміш 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 $200^\circ C$. Літійовий 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 за кімнатної температури протягом 24 год. Гальваностатичні криві реєстрували за допомогою спеціально сконструйованого пристрою [11 - 12] при різних значеннях величини розрядного струму (1, 10, 50, 60, 80, 100 мА/г).

II. Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 1 представлені типові розрядні криві першого циклу комірок з катодами на основі фториду магнію при значеннях густини струму в діапазоні (1 - 100 мА/г). Характерно, що підвищення густини струму призводить до: зміни форми розрядної кривої, зменшення максимальної накопиченої розрядної ємності, зниження значення потенціалу

нахилу кривої та її скорочення.

При струмі 1 мА/г розрядна крива має дві горизонтальні ділянки, перша з яких, найімовірніше відповідає процесу відновлення електроліту, а друга відповідає процесу інтеркаляції іонів літію у структуру катода. При підвищенні питомих розрядних струмів перша горизонтальна ділянка спочатку сильно скорочується і різко змінює кут нахилу (10 мА/г), а потім взагалі стає більш крутою і практично зникає, зливаючись з загальною кривою. Друге горизонтальне плато (відповідає за процес інтеркаляції в структуру) для струму 10 мА/г стає менш пологим, а при подальшому збільшенні струму скорочується і сильно змінює кут нахилу.

Максимальна кількість літію, яка може інтеркалюватися в катодний матеріал, повинна визначатися структурою катодної речовини (наявністю вільних порожнин) і не залежати від густини струму. Реальна ж інтеркаляційна ємність залежить від швидкості інтеркаляції, яка визначається швидкістю дифузії літію в структурі катода. Для дослідження цього питання авторами [13] розроблена проста теоретична модель електрохімічного впровадження літію. Процес розряду інтерпретується як заповнення пустот, які існують в структурі матеріалу. Якщо електронна провідність катодної матриці достатньо велика, а це забезпечується струмопровідною добавкою, яку додають при виготовленні катода, то процес інтеркаляції проходить на зовнішній границі матеріалу. Іони літію спочатку накопичуються на поверхні матеріалу, і при досягненні певного значення концентрації дифундують в об'єм. Такий процес є ступінчастим і відповідно розрядна крива не є гладкою. Закінчення процесу розряду

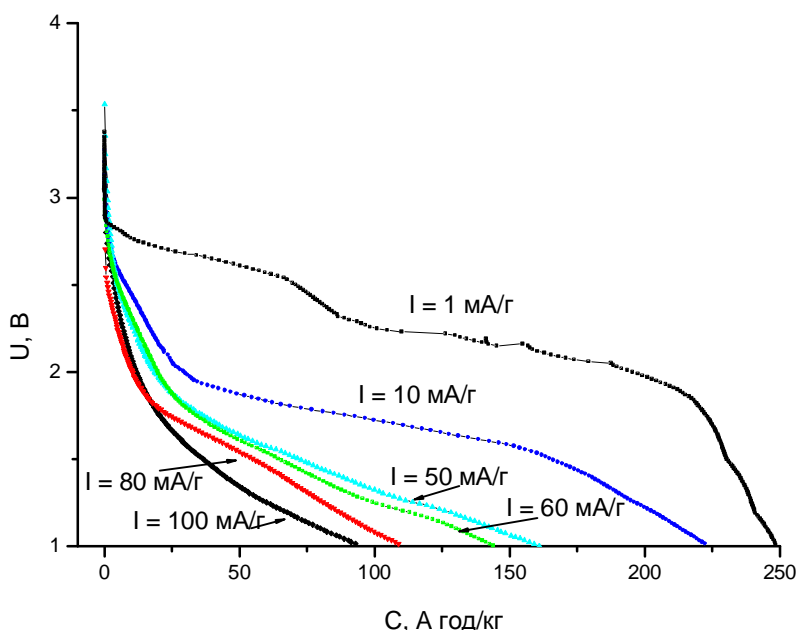


Рис. 1. Розрядні криві MgF_2 -електродів, отримані при різних значеннях густини розрядного струму.

горизонтальної ділянки розрядної кривої, зміни спостерігається коли на границі вже не буде вільних

позицій для літію. Це може відбуватися тоді, коли заповнені всі об'ємні структурні порожнини або коли іони літію не встигають переходити в об'єм катоду. При невеликих густинах струму іони літію впроваджуються на всю глибину частинок фториду магнію. При збільшенні густини струму товщина дифузійного шару до моменту досягнення мінімального потенціалу (в нашому випадку 1 В), коли починається осадження металічного літію (тобто коли час електролізу рівний перехідному часу τ), стає меншим за розмір частинок фториду магнію, і інтеркаляційна ємність зменшується порівняно з максимальною. Подальше збільшення густини струму призводить до зниження перехідного часу і відповідно до зменшення реальної інтеркаляційної ємності. Перехідний час в умовах напівнескінченної дифузії визначається виразом.

$$t = pn^2 F^2 D c_0^2 / 4i^2 \quad (1)$$

де n – число електронів, які беруть участь в реакції розряду і переносяться дифундуючою часткою (для літію $n = 1$), F – константа Фарадея, D – коефіцієнт дифузії дифундуючих часток, c_0 – початкова концентрація інтеркаляційних позицій, i – густина струму.

Товщина дифузійного шару δ пов'язана з перехідним часом співвідношенням

$$d = \sqrt{pDt} = pnFDc_0 / 2i \quad (2)$$

Математична задача для знаходження інтеркаляційної ємності полягає в розв'язанні диференціального рівняння (2-го закону Фіка)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3)$$

з початковими умовами $t = 0; c = c_0$

і граничними умовами, які відповідають гальваностатичному режиму:

$$D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{i}{F} \quad D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=l} = 0$$

тут l – товщина зразка.

При великих струмах розв'язок аналогічний рівнянню Санда [10] для хронопотенціометрії.

$$C = i \cdot t = pn^2 F^2 D c_0^2 / 4i \quad (4)$$

де C – ємність при часі τ , що відповідає закінченню процесу розряду, коли $c|_{x=0} = 0$.

Таким чином, і перехідний час і інтеркаляційна ємність повинні бути обернено пропорційними густині струму. Найімовірніше, таку залежність можна було б очікувати для гомопартикулярних електродів, активний шар яких складається із частинок одного розміру і для яких реалізується наближення плоскої напівнескінченної дифузії. Реальні ж електроди мають досить широкий розподіл частинок за розмірами. В такому випадку при кожній густині струму розмір одних частинок буде менше δ , і літіювання в них буде проходити на всю глибину, а більш великі частинки будуть літіювані тільки частково. Із збільшенням густини струму кількість таких неповністю літіюваних часток

збільшуватиметься і при достатньо великих струмах, коли розміри практично всіх часток будуть більшими ніж δ , повинна виконуватися обернено пропорційна залежність між інтеркаляційною ємністю та величиною струму. Така залежність спостерігається на рис. 2 починаючи із густини струму 50 мА/г.

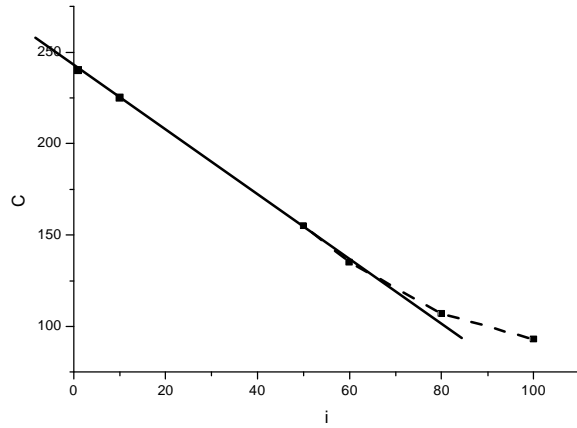


Рис. 2. Залежність питомої ємності електрохімічної комірки з катодом на основі MgF_2 від густини розрядного струму.

Однак для малих значень густини струму така залежність не підходить, оскільки при $i \rightarrow 0$ повинно було б впливати, що інтеркаляційна ємність $C \propto \frac{1}{i}$, але C обмежена кількістю структурних вакансій, тобто максимальною теоретичною ємністю C_{max} . Автори [14] запропонували, що при малих значеннях струму залежність ємності від густини струму є прямолінійною і описується рівнянням.

$$C = C_{max} - \frac{l^2}{3 \cdot D} i \quad (5)$$

де C_{max} – максимальна ємність, яка визначається концентрацією активних вакансій у матеріалі.

Лінійна залежність $C(i)$ (рис. 2) спостерігається для малих густин струмів. Екстрапольоване із даної залежності при $i \rightarrow 0$ значення C_{max} становить

243 мА·год/г, значення коефіцієнту $\frac{l^2}{3 \cdot D} \approx 2$. Звідси

можна оцінити значення коефіцієнту дифузії, який має значення $\approx 10^{-12}$ см²/с (при умові, що інтеркаляція іонів літію відбувається на всю товщину зразка ($l \approx 0.1$ мм), що є співмірним із значеннями отриманими нами в попередній роботі [15] іншими незалежними методами для даних електрохімічних систем. Така кореляція коефіцієнта дифузії є свідченням коректності та достовірності отриманих в роботі даних із застосування запропонованих методик і може бути використана для тестування ЛДС з катодом на основі MgF_2 .

Висновки

Підвищення густини струму призводить до: зміни форми розрядної кривої, зменшення максимальної накопиченої розрядної ємності,

зниження значення потенціалу горизонтальної ділянки розрядної кривої, зміни нахилу кривої та її скорочення.

При малих густинах струму залежність питомої розрядної ємності від величини прикладеного струму має пряmlinійний характер, а при збільшенні густини струму така залежність стає експоненціальною і описується рівнянням Санда.

Обчислене значення коефіцієнту дифузії становить $D \approx 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$.

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

Гасюк І.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Січка М.Я. – старший лаборант кафедри Матеріалознавства і новітніх технологій;

Угорчук В.В. – кандидат фізико-математичних наук, старший лаборант кафедри Матеріалознавства і новітніх технологій;

Кайкан Л.С. – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник;

Якубовський П.П. – аспірант кафедри Матеріалознавства і новітніх технологій;

- [1] Ohzuku T. Nonaques lithium/titanium dioxide cell / Ohzuku T., Takehara Z., Yoshizawa S. // *Electrochim. Acta*. V. **24**. PP. 219-222 (1979).
- [2] В.А. Зобенкова Интеркаляция лития в диоксид титана: исследование электрохимическими и фотохимическими методами / В.А. Зобенкова, А. В. Чуриков // *Электрохимическая энергетика*. **4**(1), сс. 29-35 (2004).
- [3] Пат. 45058 Україна, МПК Н 01 М 4/00. Катодний матеріал літєвого джерела струму / Гасюк І.М., Гамарник А.М., Січка М.Я., Грушевський Т.Б.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № у 2009 04834; заявл. 18.05.09; опубл. 26.10.09, Бюл. № 20.
- [4] И.М. Гасюк 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, с. 871 (2009).
- [5] Л.Т. Кулова. Влияние плотности тока на обратимые и необратимые процессы при интеркаляция лития в графит / Л.Т. Кулова, А. М. Скундин, Е.А. Нижниковский, В.М. Ганшин, А.В. Чебышев, А.В. Фесенко // *Электрохимическая энергетика*. **4**(3), сс. 159-164 (2004).
- [6] J. Drogenika Carbon anodes prepared from graphite particles pretreated in a gelatine solution / J. Drogenika, M. Gabersceka, R. Dominkoa, M. Belea, S. Pejovnik // *Journal of Power Sources*, Volume 124, Issue 2, 24 November, pp. 505-512 (2003).
- [7] K. Zaghbi. Effect of particle morphology on lithium intercalation rates in natural graphite / K. Zaghbi, X. Song, A. Guerfi, R. Kosteci, K. Kinoshita // *Journal of Power Sources*, Volume **124**, Issue 2, 24 November, pp. 505-512 (2003).
- [8] S.S. Zhang. Optimization of the forming conditions of the solid-state interface in the Li-ion batteries / S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow // *Journal of Power Sources*, Volume **130**, Issues 1-2, 3 May, pp. 281-285 (2004).
- [9] M. Herstedt. Rate capability of natural Swedish graphite as anode material in Li-ion batteries / M. Herstedt, L. Fransson, K. Edström // *Journal of Power Sources*, Volume **124**, Issue 1, 1 October, pp. 191-196 (2003).
- [10] H.C. Shin Electrochemical insertion of lithium into multi-walled carbon nanotubes prepared by catalytic decomposition / Heon-Cheol Shin, Meilin Liu, B. Sadanadan, Apparao M Rao // *Journal of Power Sources*, Volume **112**, Issue 1, 24 October, pp. 216-221 (2002).
- [11] И.М. Гасюк. Вариант разработки автоматизированной многоканальной установки циклирования электрохимических ячеек / И. М. Гасюк В.В. Угорчук, Ю. И. Стрелецкий [и др.] // *Датчики и системы*, **97**(6), сс. 39–40 (2007).
- [12] Вариант разработки автоматизированной многоканальной установки циклирования электрохимических ячеек: материалы IX Международной конф. [Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах], (Уфа, 14–18 августа 2006 г.) Российская академия наук, Научный совет РАН по электрохимии (секция “Общие вопросы химических источников тока”). – Уфа: Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, 315с. (2006).
- [13] A.A. Andriiko. Diffusion coefficient of Li+ in solid-state rechargeable battery materials / A.A. Andriiko, P.V. Rudenok, L.I. Nyrkova // *Journal of Power Sources*, **72**(2), p. 146 (1998).
- [14] В. Д. Присяжный. Литированные оксиды марганца как материалы положительного электрода литиего аккумулятора / В. Д. Присяжный, А. А. Андрийко, Н. А. Чмиленко // *Электрохимическая энергетика*. **1**(1, 2), сс. 73-79 (2001).
- [15] І.М. Гасюк. Дослідження дифузійних процесів при інтеркаляції літію у фторид магнію. І.М. Гасюк, І.М. Будзуляк, М.Я. Січка, В.В. Угорчук, Л.С. Кайкан // *Вісник національного технічного університету «ХПИ»* т.**57**, сс. 114-121 (2010).

I.M. Gasyuk¹, M.Ja. Sichka¹, V.V. Ugorchuk¹, L.S. Kaykan^{1,2}, P.P. Yakubovskiy¹

Effect of Discharge Current Density on the Discharge Characteristics of Lithium Power Sources Based on the MgF₂

¹*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

²*A general research laboratory of physics of magnetic tapes of G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. Ukraine and of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, tel. 80-487-662398, Fax: 80-487-659602, E-mail: mishasichka@rambler.ru*

Effect of discharge current density on the energy characteristics of electrodes based on the magnesium fluoride was investigated. Theoretical models of electrochemical intercalation of lithium in the structure of the cathodes of lithium power sources were analyzed. The diffusion coefficient of lithium in the MgF₂ was determined from that the intercalation capacity depends on the discharge current.

Key words: magnesium fluoride, intercalation, discharge current.