

**ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ
Li/Cu₄Bi₅S₁₀**

Наведено результати дослідження експлуатаційних характеристик електрохімічної системи Li/Cu₄Bi₅S₁₀. Встановлено механізм струмоутворення. Досліджені і проаналізовані імпульсні спектри елементів Li/Cu₄Bi₅S₁₀. Запропоновано модель еквівалентної електричної схеми. Оцінено коефіцієнти, які характеризують електродні реакції та інтерфейси.

The results of investigation of the operating characteristics of the electrochemical system Li/Cu₄Bi₅S₁₀ are presented. The mechanism of the current forming reaction is established. The impedance spectra of Li/Cu₄Bi₅S₁₀ cells are investigated and analyzed. A model of the equivalent electrical circuit is proposed, and the coefficients describing the electrode reactions and interfaces are estimated.

Літєві джерела струму володіють більшою питомою ємністю порівняно з традиційними системами й успішно використовуються в різних портативних електронних приладах. Як показано у [1-4], перспективними активними матеріалами таких елементів є селенід вісмуту Bi₂Se₃ і мідно-вісмутів халькогеніди CuBiSe₂, CuBiSeS, які володіють відносно високими енергетичними характеристиками (таблиця 1).

Попри очевидні переваги літєві системи мають і значний недолік, а саме низькі допустимі струми навантаження. Тому виникає необхідність пошуку нових високопровідних катодних матеріалів. У праці [5] нами показано, що перспективною електродною речовиною півторавольтових джерел струму, що забезпечує відносно високу потужність літєвих джерел струму, є Cu₄Bi₅S₁₀.

Мета даної роботи – дослідження експлуатаційних характеристик елементів Li/Cu₄Bi₅S₁₀, визначення механізму струмотворчої реакції, а також електронних та іонних властивостей сис-

теми з використанням методики електрохімічної імпульсної спектроскопії.

Об'єкти і методи досліджень

Об'єктом дослідження в даній роботі є гальванічна пара Li/Cu₄Bi₅S₁₀. Катодний матеріал одержано шляхом двоетапного синтезу, який здійснювали в запаяних кварцових ампулах, вакуумованих до залишкового тиску ~10⁻⁵ мм рт.ст. Спочатку сплавлялася стехіометрична кількість металічних компонент при температурі 1100±10°C впродовж 3–4 годин. Потім ампула з доданою стехіометричною кількістю сірки поступово (зі швидкістю 10°C/год) нагрівалася до температури 800±10°C і витримувалася при ній не менше трьох години.

Експерименти виконувалися для дискових елементів стандартного типорозміру "2325" (Ø23 мм, h=2,5 мм). Катоди для них виготовляли за порошковою технологією. Після механічного подрібнення матеріал оброблявся в кульковому млині "Санд" для отримання дрібнодисперсного (d≤75 мкм) порошку. Дископодібні електроди

Таблиця 1 Порівняльні характеристики літєвих джерел струму типорозміру "2325"

Електрохімічна система	Вага активного матеріалу, г	Кінцева напруга розряду, В	Розрядний струм, мА	Розрядна ємність, мА-год	Питома розрядна ємність, мА-год/г
Li-CuBiSe ₂	1,204	1,0	1,0	230–240	191–199
			0,1	355–370	295–307
Li-CuBiSeS	1,118	1,0	1,0	220–235	198–210
			0,1	350–360	313–322
Li-Bi ₂ Se ₃ <1% Cu>	1,204	1,0	1,0	250–270	208–224
			0,1	310–330	258–274

діаметром 19,5 та висотою ~1,15 мм формувалися при кімнатній температурі у спеціальній прес-формі під тиском ~10³ кг/см². При цьому механічна міцність таблеток забезпечувалася використанням в'язучої речовини. Для ефективного використання Cu₄Bi₅S₁₀ і протікання струмотворчої реакції у всьому об'ємі до катодної суміші додавався також випаровувач. Після термообробки у вакуумі при температурі 220°C протягом 2-х годин формувалася пориста структура електрода з відносним об'ємом пор близько 20%. Як електролітну систему використовували одномолярний розчин тетрафторборату літію LiBF₄ у γ-бутиролактоні, а як сепаратор – нетканий поліпропілен. Для отримання анода зі смуги металічного літію товщиною 0,80 мм методом висічки вирізалися диски діаметром 18 мм. Це забезпечувало енергоємність від'ємного електрода у ~415 мА·год.

Експлуатаційні характеристики системи визначалися при кімнатній температурі і розряді постійним струмом різної густини (0,1, 0,3, 1 і 2 мА) до кінцевої напруги 1,0 В. Вольт-амперні характеристики фіксувалися в гальванодинамічному режимі при швидкості розгортки 1 мкА/с.

Дифрактограми розрядженого катодного матеріалу отримували у CuK_α-випромінюванні на X-променевому двокристальному дифрактометрі ДРОН-УМ1. Діапазон кутів дифрагованого відбивання складав 10° < 2θ < 60° з кроком сканування 0,05° та експозицією в 5 секунд у кожній точці.

Спектри електрохімічного імпедансу джерела струму Li/Cu₄Bi₅S₁₀ досліджувалися в діапазоні частот 10⁻²–10⁶ Гц на імпеданс-спектрометрі "Solartron 1255", суміщеному з електрохімічним інтерфейсом "Solartron 1286". Амплітуда прикладеної синусоїдальної напруги дорівнювала 5 мВ. Залежність імпедансу від глибини розряду досліджували при кімнатній температурі. Перед початком вимірювання елемент розряджали до заданого рівня й врівноважували систему протягом 24 год. Імпедансні спектри аналізувалися за допомогою стандартної комплексної нелінійної програми ZSimpWin 3.21.

Результати та їх обговорення

Розрядні параметри. Типові розрядні криві елементів Li/Cu₄Bi₅S₁₀ при різній густині струму наведені на рис. 1, а результати для кількох елементів узагальнені в таблиці 2.

Отримана ємність при струмі 1 мА становить ~315 мА·год, а її максимальне значення (при стру

Таблиця 2. Розрядні параметри елементів Li/Cu₄Bi₅S₁₀ типорозміру "2325"

№	Вага активно-го матеріалу, г	Розрядний струм, мА	Ємність, мА·год	Енергія, мВт·год
1	1,032	2	228	343
2	1,032	1	307	446
3	1,032	1	315	454
4	1,032	0,3	330	534
5	1,032	0,1	380	570

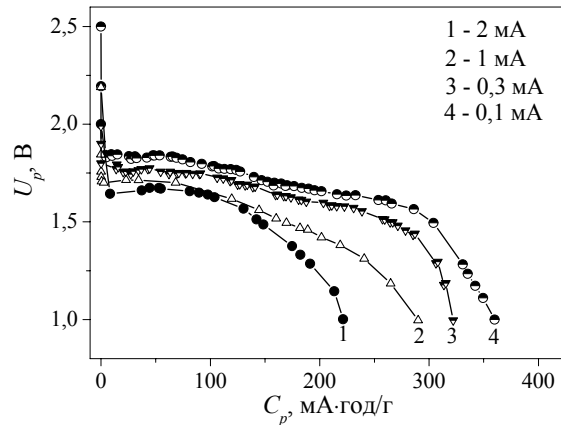


Рис. 1. Розрядні характеристики літійового джерела струму Li/Cu₄Bi₅S₁₀ типорозміру "2325"

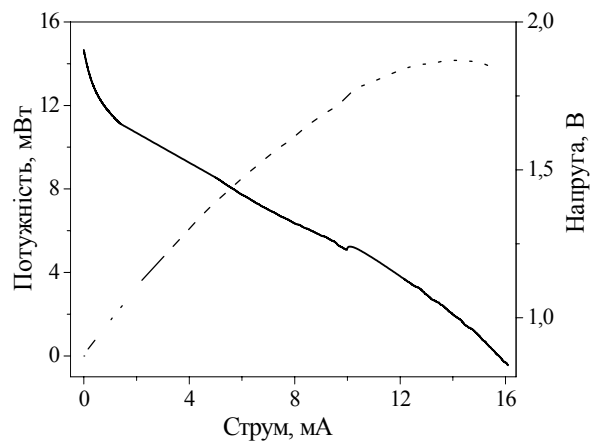


Рис. 2. Вольт-амперна та ампер-ватна характеристики джерела струму Li/Cu₄Bi₅S₁₀

мі 0,1 мА) – ~380 мА·год. Тобто при номінальній напрузі 1,5 В експериментально отримана енергія становить ~570 мВт·год. Відповідна об'ємна енергія дорівнює ~549 Вт·год/дм³, а вагова – ~552 Вт·год/кг. Із ампер-ватної характеристики (рис. 2) випливає, що максимальна потужність елемента складає 14 мВт.

Питомі експлуатаційні параметри джерел струму залежать від їх типорозміру, конструкції, технології виготовлення, режиму розряду тощо, що, у свою чергу, визначаються сферою конкретного практичного застосування. Найбільш близькими до системи Li/Cu₄Bi₅S₁₀ є електрохімічні пари Li/CuBiSe₂, Li-CuBiSeS, Li-Bi₂Se₃.

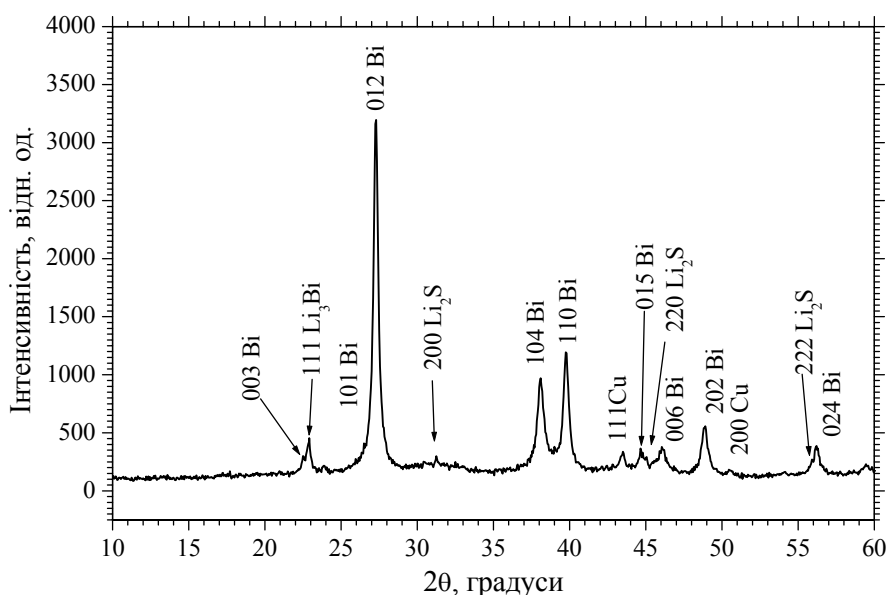
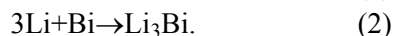
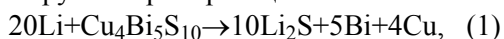


Рис. 3. X-променева дифрактограма катодного матеріалу джерела струму $\text{Li}/\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$ після повного розряду

Порівняння параметрів показує, що джерело струму $\text{Li}/\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$ володіє на 25-35 % вищим значенням розрядної ємності при струмі розряду 1 мА і більшим значенням питомої енергії катодного матеріалу.

Струмоторчі процеси. Для визначення механізму струмоторчих процесів в елементі $\text{Li}/\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$ було здійснено X-променеві дифрактометричні дослідження кристалічної структури розрядженого катодного матеріалу (рис. 3). Порівнюючи спектри дифракційних відбивань із даними таблиць *JCPDS*, визначено такі фази: Bi, Cu, Li_2S , Li_3Bi .

X-променевий фазовий аналіз кінцевих продуктів реакції дозволив запропонувати такий механізм струмоторчої реакції:



Розрахувавши теоретичну ємність елемента за реакцією (1), отримуємо 342 мА·год, що менше, ніж експериментальна величина. Ідентифікування в кінцевих продуктах розряду сполуки Li_3Bi дало змогу припустити, що вісмут, який вивільнився внаслідок хімічної реакції (1), надалі вступає у взаємодію з літієм (реакція 2), що й забезпечує додаткову ємність.

Імпеданс та його моделювання. Для вивчення електронних і йонних властивостей системи $\text{Li}/\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$ здійснювалися дослідження зміни імпедансних спектрів із глибиною розряду. Оскільки типорозмір елементів не відрізнявся від комерційних джерел струму, то введення додаткового електрода порівняння було неможливим. Отже, експерименти виконувалися у двоелектродній схемі.

За такої конфігурації імпедансні спектри відображають джерело струму як ціле, а поділити імпеданс на анодну й катодну складові неможливо, якщо тільки не знехтувати внеском одного із електродів. Тому для адекватної оцінки властивостей окремих електродів у даній роботі виконані додаткові дослідження зміни імпедансних спектрів із часом витримки після припинення розряду.

Розглянемо фізико-хімічні процеси, які протікають на катоді й аноді при розряді системи $\text{Li}/\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$. Літій у контакті з неводним електролітом утворює пасиваційну плівку. З урахуванням літературних даних про інтерфейс анод-розчинник, для нього можна запропонувати кілька ймовірних еквівалентних схем [6-8], що мають один або два RC-елементи. При взаємодії катодного матеріалу з електролітом також відбувається утворення плівки на $\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$, яка на еквівалентній схемі може бути зображена RC-ділянкою. Іони літію, проникаючи через плівку, вступають у взаємодію з катодним матеріалом, який можна змоделювати *C(RW)*-схемою. Хімічна реакція (2) теж вносить додатковий інтерфейс.

На рис. 4 наведені криві Найквіста, виміряні при різній глибині розряду електрохімічної системи. Всі спектри мають одне або два деформованих півкола. Для підгонки імпедансних спектрів використовувалась еквівалентна схема (рис.5). На ній через R_0 позначено омичний опір елемента, який складається з опору електроліта, катода і анода, контактів. У даній роботі у схемах замість ємності використано елемент із постійною фазою Q , що дозволило описати деформувану природу півкіл. Загальний вираз для адмітансного відгуку Q має вигляд [9]

$$Y_Q = Y_0 \omega^n [\cos(n\pi/2) + j \sin(n\pi/2)], \quad (3)$$

де Y_0 та n – параметри підгонки, $\omega = 2\pi f$ – кутова частота змінного зміщення, а $j = \sqrt{-1}$. У залежності від величини n , Q відтворює різний відгук: коли $n=1$, рівняння (3) ідентичне такому для ємності, при $n=0$ – воно відображає опір з величиною $R = Y_0^{-1}$, а для $n=0,5$ – імпеданс Варбурга.

Для моделювання дифузійного перенесення частинок, до схеми вводили елемент Варбурга W . У комплексній площині вираз для імпедансу Варбурга має вигляд

$$Z_W = \sigma(1-j)\omega^{-1/2}, \quad (4)$$

де σ – коефіцієнт Варбурга.

Загальне рівняння для визначення коефіцієнтів дифузії в умовах наших експериментів зводиться до простої форми [9]

$$\sigma = RT / (n^2 F^2 A^{1/2} D^{1/2} C), \quad (5)$$

де R – універсальна газова постійна, T – абсолютна температура, n – кількість перенесених електронів, F – стала Фарадея, A – площа електрода, C – концентрація іонів літію (моль/см³), яка розраховувалася з молярного об'єму $\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$ та кількості літію.

При дослідженні релаксаційного процесу елемента $\text{Li/Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$ після вимкнення розряду спостерігалось збільшення діаметра одного півкола на імпедансних спектрах (рис. 6). Криві Найквіста добре підганяються схемою з рис. 5, а результати комп'ютерного моделювання наведені в таблиці 3. Аналізуючи результати підгонки, бачимо, що з часом опір R_1 збільшується, а R_2 залишається майже постійним. Враховуючи високу активність літію, можна стверджувати, що коло $(R_1 Q_1)$ моделює утворення пасиваційної плівки на аноді.

Аналіз параметрів еквівалентних схем, які моделюють імпедансні спектри при різній глибині розряду (таблиця 4), показує зростання омичного опору впродовж експерименту (рис. 7). Як і очікувалося, величина коефіцієнта дифузії іонів літію значно знижується при розряді (від $1,4 \cdot 10^{-13}$ до $1,98 \cdot 10^{-18}$ см²/с).

При близьких до одиниці значеннях n елемент постійної фази моделює імпедансну поведінку спотвореного ємнісного елемента [10]. Комп'ютерне моделювання для першої $(R_1 Q_1)$ -ланки показало, що при всіх глибинах розряду показник степеня n_1 майже не змінюється й набуває значення, близького до одиниці ($n_1 = 0,727 - 0,993$).

При цьому величина Y_0^1 також зазнає незначних

змін. Відомо, що елемент постійної фази відображає структурні властивості електродів [10]. Значні об'ємні зміни в катоді на основі $\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$, які виникають внаслідок електрохімічної реакції, повинні були б сильно змінити величини n_1 і Y_0^1 , чого ми не спостерігали. Враховуючи це, а також результати дослідження релаксаційного процесу, можна з достатньою впевненістю допустити, що перша $(R_1 Q_1)$ -ланка не належить до катода, а пов'язана з імпедансом пасиваційної плівки на літійовому електроді.

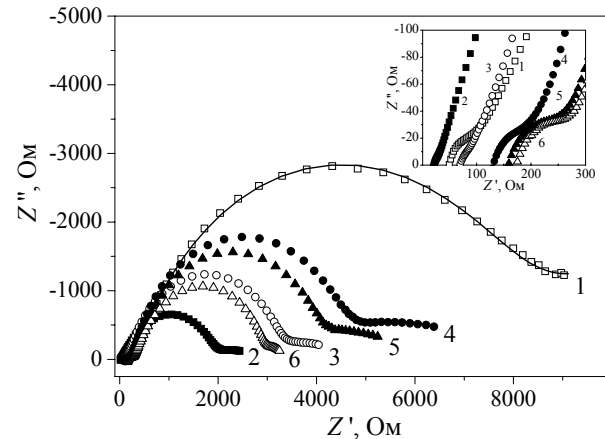


Рис. 4. Криві Найквіста для елемента $\text{Li/Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$ при різній глибині розряду: 0,7 (1), 90 (2), 153 (3), 202 (4), 238 (5), 305 (6) мА·год. Маркери – вимірні спектри. Лінія – спектр, розрахований на основі моделі з рис. 5. На вставці – спектри у височастотній області

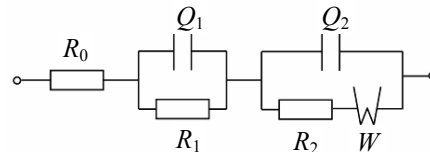


Рис. 5. Еквівалентна схема, яка використовувалася при моделюванні імпедансних спектрів

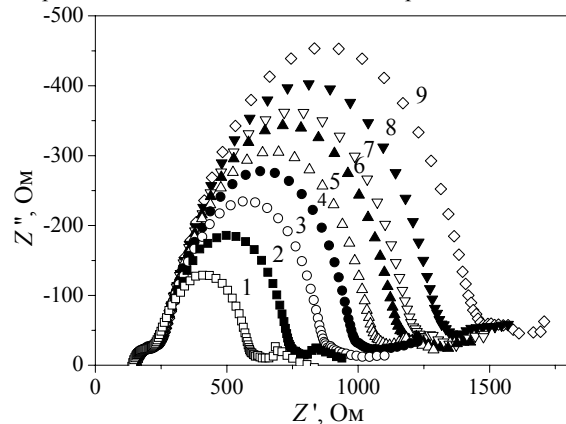


Рис. 6. Зміна кривих Найквіста для елемента $\text{Li/Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$ з часом зберігання після розряду: 0,3 (1), 0,7 (2), 1,1 (3), 1,6 (4), 2,1 (5), 2,5 (6), 3,0 (7), 3,4 (8), 3,9 (9) год

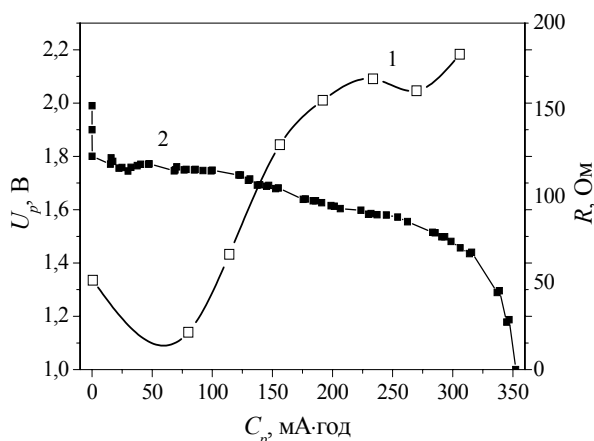


Рис. 7. Зміна активного опору (1) та напруги (2) системи Li/Cu₄Bi₅S₁₀ з глибиною розряду при струмі 0,3 мА

Таблиця 3. Зміна параметрів еквівалентної схеми при релаксації

№	Час, год	R _Ω , Ом·см ²	Q ₁		R ₁ , Ом·см ²	Q ₂		R ₂ , Ом·см ²	W, c ^{1/2} ·Ом ⁻¹ ·см ⁻²
			Y ₀ ¹ , c ⁿ ·Ом ⁻¹ ·см ⁻²	n ₁		Y ₀ ² , c ⁿ ·Ом ⁻¹ ·см ⁻²	n ₂		
1	0,7	352	7,47·10 ⁻⁶	0,974	917	2,58·10 ⁻⁴	0,227	269	0,0084
2	1,1	448	1,39·10 ⁻⁵	0,753	1998	1,07·10 ⁻⁶	0,685	266	0,0124
3	1,6	451	1,31·10 ⁻⁵	0,764	2326	1,32·10 ⁻⁶	0,667	278	0,0103
4	2,1	454	1,30·10 ⁻⁵	0,764	2562	1,37·10 ⁻⁶	0,664	281	0,0106
5	2,5	454	1,28·10 ⁻⁵	0,767	2858	1,55·10 ⁻⁶	0,654	290	0,0095
6	3,0	454	1,27·10 ⁻⁵	0,769	3013	1,62·10 ⁻⁶	0,650	290	0,0086
7	3,4	457	1,21·10 ⁻⁵	0,777	3288	1,94·10 ⁻⁶	0,634	302	0,0082
8	3,9	460	1,17·10 ⁻⁵	0,782	3679	2,20·10 ⁻⁶	0,624	314	0,0086

Таблиця 4. Зміна параметрів еквівалентної схеми елемента з глибиною розряду

№	Глибина розряду, мА·год	R _Ω , Ом·см ²	Q ₁		R ₁ , Ом·см ²	Q ₂		R ₂ , Ом·см ²	W, c ^{1/2} ·Ом ⁻¹ ·см ⁻²	D, см ² ·с ⁻¹
			Y ₀ ¹ , c ⁿ ·Ом ⁻¹ ·см ⁻²	n ₁		Y ₀ ² , c ⁿ ·Ом ⁻¹ ·см ⁻²	n ₂			
1	0,645	155	1,77·10 ⁻⁵	0,795	23031	4,13·10 ⁻⁵	0,0009	1383	0,0009	1,40·10 ⁻¹³
2	114	200	5,73·10 ⁻⁶	0,926	6910	1,21·10 ⁻⁴	0,0098	4995	0,0098	5,33·10 ⁻¹⁵
3	156	388	7,00·10 ⁻⁶	0,816	13971	7,07·10 ⁻⁶	0,0010	356	0,0010	2,96·10 ⁻¹⁷
4	193	463	1,76·10 ⁻⁵	0,815	12219	5,49·10 ⁻⁶	0,0017	454	0,0017	5,59·10 ⁻¹⁷
5	234	502	1,04·10 ⁻⁵	0,727	7946	7,27·10 ⁻⁸	0,0056	490	0,0056	4,13·10 ⁻¹⁶
6	305	543	1,27·10 ⁻⁵	0,763	7793	5,59·10 ⁻⁷	0,0016	693	0,0016	1,98·10 ⁻¹⁸

Висновки

Досліджено експлуатаційні характеристики джерел струму Li/Cu₄Bi₅S₁₀ типорозміру "2325". Показано, що вони володіють високою потужністю, а розрядна ємність при струмі в 1 мА перевищує 300 мА·год.

Встановлено двостадійний механізм струмоторворчої реакції у літєвих елементах, в якому присутнє диспропорціонування активного катодного матеріалу й подальша взаємодія вісмуту з літєм.

З імпедансних досліджень джерел струму при різній глибині розряду визначено еквівалентну

структуру катодного матеріалу внаслідок струмоторворчої реакції руйнується й виникає новий інтерфейс між зовнішньою та внутрішньою областями часток активного матеріалу. При подальшому протіканні реакції катод все більше перетворюється в розупорядковану матрицю, реакційна зона рухається від поверхні у глибину частки, а інтерфейсна межа стає менш виразною. Такі перетворення повинні приводити до зміни характеру імпедансного спектра з ємнісного на резистивний. Це ми спостерігаємо для другої (R₂Q₂)-ланки, і, отже, вона моделює процеси, які відбуваються на катоді.

схему електрохімічної системи й параметри її окремих елементів. Це дозволило охарактеризувати процеси, які відбуваються при розряді.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Патент на винахід №45130А (Україна). Літєвий елемент / Заслонкін А.В., Ковалюк З.Д., Мінтянський І.В., Савицький П.І., Смакоус М.М. // Бюлетень. – 2002. – №3.
2. Patent № 5,368,957 (USA). Energy storage device/ I.D.Kozmik, K.D.Tovstjuk, Z.D.Kovalyuk, I.I.Grigortchak e.a. // 1994.

3. Заслонкін А.В., Ковалюк З.Д., Мінтянський І.В., Савицький П.І. Катодні матеріали для літєвих джерел струму на основі шаруватого селеніду вісмуту // Науковий вісник ЧНУ. Вип. 86: Фізика. Електроніка. – Чернівці: ЧНУ, 2000. – С.92-94.
4. Патент на винахід №77971 (Україна). Літєве джерело струму / Заслонкін А.В., Ковалюк З.Д., Мінтянський І.В., Савицький П.І., Дудяк О.В. // Бюлетень. – 2005. - №11.
5. Патент на винахід №79362 (Україна). Півторавольтовий літєвий елемент / Дудяк О.В., Заслонкін А.В., Ковалюк З.Д., Мінтянський І.В., Савицький П.І., // Бюлетень. – 2006. – №2.
6. Narayanan S.R., Shen D.H., Surampudi S., Attia A.I., Halpert G. Electrochemical impedance spectroscopy of lithium-titanium disulfide rechargeable cells // J. Electrochem. Soc. – 1993. – **140**, No.7. – P.1854-61.
7. Desjardins C.D., MacLean G.K., Sharifian H. Electrochemical passivation of lithium in lithium hexafluoroarsenate/2-methyltetrahydrofuran electrolyte // J. Electrochem. Soc. – 1989. – **136**, No.2. – P.345-349.
8. Takami N., Ohsaki T., Inada K. The impedance of lithium electrodes in LiPF₆ // J. Electrochem. Soc. – 1992. – **139**, No.7. – P.1849-1854.
9. Piao T., Park S.-M., Doh C.-H., Moon S.-I. Intercalation of lithium ions into graphite electrodes studied by AC impedance measurements // J. Electrochem. Soc. – 1999. – **146**, No.8. – P.2794-2798.
10. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б.С., Елкін В.В. Электрохимический импеданс. – М.: Наука, 1991.