

© 2014 р. Н.В. Сташко², В.Д. Федорів¹, І.П. Яремій¹,
В.В. Угорчук³, П.І. Колковський¹

¹ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника", Івано-Франківськ, Україна

²ДВНЗ "Івано-Франківський національний медичний університет", м.Івано-Франківськ, Україна

³Інститут металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ РОЗРЯДУ ЛІТІЄВОГО ДЖЕРЕЛА СТРУМУ З КАТОДОМ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗО-ІТРИЄВОГО ГРАНАТУ

У роботі з використанням методу гальваностатичного розряду та імпедансної спектроскопії досліджено особливості електрохімічного впровадження йонів літію в полікристалічний залізо-ітриєвий гранат, синтезований золь-гель методом. Катодний матеріал на основі гранату показує питому ємність 170 А·год/кг при розряді джерела до 0,5 В. Обчислено коефіцієнт дифузії йонів літію в структуру електродного матеріалу. Показано, що електрохімічна реакція при розряді літійового джерела струму з катодом на основі синтезованого матеріалу має стадійний характер.

Ключові слова: гальваностатичний розряд, імпеданс, електростимульована дифузія, питома ємність.

В работе с использованием метода гальваностатического разряда и импедансной спектроскопии исследованы особенности электрохимического внедрения ионов лития в поликристаллический железо-иттриевый гранат, синтезированный золь-гель методом. Катодный материал на основе граната показывает удельную емкость 170 А·год/кг при разряде источника до 0,5 В. Рассчитан коэффициент диффузии ионов лития в структуру электродного материала. Показано, что электрохимическая реакция при разряде литиевого источника тока с катодом на основе синтезированного материала имеет стадийный характер.

Ключевые слова: гальваностатический разряд, импеданс, электростимулированная диффузия, удельная емкость.

The features of electrochemical insertion of lithium ions into polycrystalline yttrium iron garnet synthesized by sol-gel method are explored by the methods of galvanostatic discharge and impedance spectroscopy. The cathode material on the basis of the yttrium iron garnet demonstrates the specific power capacity of 170 A·h/kg when the discharge of the source is up to 0,5V. The diffusion coefficient of lithium ions in the electrode material structure is calculated. It is shown, that the electrochemical reaction during discharge of lithium power source with synthesized material cathode based has phasic character.

Keywords: galvanostatic discharge, impedance, electrically stimulated diffusion, specific capacity.

Вступ

Створення літій-іонного акумулятора стимулювало наукові роботи з розробки і дослідження різноманітних твердофазних систем, здатних інтеркаляційно поглинати катіони літію за електрохімічним механізмом, а отже потенційно придатних для використання їх в якості електродних матеріалів в літійових джерелах струму. Так як катодні елементи визначають ємнісні характеристики пристроїв генерування електроенергії, основні намагання підвищити питомі показники роботи стосуються саме катодної підсистеми літійових акумуляторів. Проблема пошуку ефек-

тивних катодних матеріалів для літійових джерел струму (ЛДС) в основному вирішується як шляхом синтезу нових, так і модифікацією уже досліджених речовин [1].

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

Процес інтеркаляції іонів літію визначається, у першу чергу, електростимульованою дифузією літію у тверду фазу катодної речовини. Публікації, що стосуються аналізу кінетики інтеркаляції літію, показують, що у випадку використання дрібнодисперсних фракцій катоду важливу роль відіграють поверхневі явища. Тому, важливими є дослідження співвідношення власне інтеркаляції та осідання іонів літію на поверхню катодного матеріалу.

У даній роботі проведено дослідження поведінки розрядних електрохімічних інтеркаляційних параметрів ЛДС з катодом на основі залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ), органічним електролітом (розчином LiBF_4 в γ -бутиролактоні) та металічним літійовим анодом.

Методика експерименту

Синтез. Катодний матеріал – дисперсний ЗІГ – отримували золь-гель методом автогоріння на основі 1М водного розчину кристалогідратів ітрію та заліза, а також лимонної кислоти.

Електрохімічні дослідження. Вимірювання інтеркаляційно-розрядних характеристик електрохімічної системи катоду на основі $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ / електроліт / металічний літій здійснювалося за двоелектродною схемою. Електрохімічна комірка, сформована у герметичному скляному боксі, містила літійовий анод і катод на основі залізо-ітрієвого гранату. Робоча суміш для катоду представляла собою гомогенізовану пульпу із досліджуваної речовини (88 % мас.) з додаванням ацетиленової сажі (10 % мас.) як струмопровідної добавки і 2 % мас. ацетиленової суспензії тефлону у ролі зв'язуючої речовини. В якості електроліту був використаний електроліт – 1 М розчин LiBF_4 в γ -бутиролактоні. Всі технологічні операції з виготовлення комірок здійснювалися в осушеному рукавичному боксі з аргоною атмосферою. Після герметизації джерела струму витримувались за кімнатної температури протягом 24 год. Параметри розряду задавалися з використанням одиниць С, що мають розмірність мА/г. Величина $x\text{C}$ є густиною струму, за якої питома ємність джерела розряджається за $1/x$ годин.

Отримана комірка розряджалась в гальваностатичному режимі струмом 0,1 С. Гальваностатичні заряд-розрядні криві автоматично реєстрували за допомогою багатоканальної комп'ютеризованої установки для циклювання джерел струму [2-4].

Метод спектроскопії електродного імпедансу. Як відомо [5], властивості досить широкого ряду систем, особливо електрохімічних, зручно вивчати за відгуком цієї системи на зовнішній синусоїдальний сигнал. В цьому плані найбільш доцільним для розв'язання вказаної вище задачі є використання методу спектроскопії електродного імпедансу (СЕІ), оскільки він дає можливість проводити дослідження в досить широкому інтервалі частот ($\nu = 10^5 - 10^{-2}$ Гц). Структурне моделювання передбачуваних процесів на базі експериментальних даних, отриманих методом електрохімічної імпедансної спектроскопії, базується на системному підході, при якому досліджуваний об'єкт розглядається як еквівалентна електрична схема, що включає елементи, які характеризують фазову межу розділу електрод/електроліт.

В основі методу СЕІ є реєстрація частотних залежностей (спектрів, годографів) імпедансу електрохімічної комірки з наступною їх інтерпретацією з використанням апарату електричних еквівалентних схем (ЕЕС). Якщо спектр є достатньо складним, то не рідко його можна задовільно описати декількома еквівалентними схемами з різним набором параметрів. Така неоднозначність вважається недоліком методу, оскільки ускладнює перевірку моделі системи. Для мотивованого вибору моделі необхідно дослідити поведінку системи при зміні потенціалу або концентрації. В літературах [6, 7] пропонується велика кількість різних еквівалентних схем, що з достатньо високою точністю моделюють криві годографів. Однак, найбільш цікавою областю дослідження є саме низькочастотна ділянка годографа, яка характеризує кінетичні властивості електрохімічних систем. В області низьких

частот у всіх випадках на спектрі присутня лінійна ділянка, яка проходить під різними кутами або переходить у незавершену дугу, чи у вертикальну (ємнісну) лінію. Ця частина спектру, як правило, ототожнюється з уповільненою дифузією впровадження в об'єм інтеркалату.

З певним наближенням початкову ділянку низькочастотного відрізка годографів можна вважати лінійною. У такому випадку, із вимірних значень дійсної складової імпедансу ($Re Z$) можна розрахувати коефіцієнт дифузії літію. Частотна залежність $Re Z$ виражається співвідношенням:

$$Re Z = \frac{W}{\sqrt{4pf}},$$

де W - константа Варбурга, f - частота змінного струму.

Імпедансні годографи отримані з використанням приладу *Autolab PGSTAT/FRA-2* в інтервалі частот 10^5 – 10^{-2} Гц, амплітуда вхідного гармонічного сигналу визначалася поточною електродною різницею потенціалів досліджуваного джерела. Імпедансні годографи отримувались для різних значень електрохімічного впровадження літію у структуру $Y_3Fe_5O_{12}$, які визначалися часом гальваностатичного розряду ЛДС.

Обговорення результатів

Оскільки СЕІ – метод, який не впливає на стан досліджуваної системи, то його можна застосовувати для визначення швидкості дифузії в широкому розрядному діапазоні без зміни характеристик зразків.

З метою встановлення динаміки зміни значення коефіцієнта дифузії від ступеня гостьового навантаження іонами Li^+ в процесі роботи джерела струму здійснювалась електрохімічна інтеркаляція іонів літію в залізо-ітрієвий гранат зі зняттям спектрів імпедансу в процесі впровадження.

На рис.1 наведено катодну гальваностатичну криву розряду разом із спектрами імпедансу, отриманими при різних накопичених питомих ємностях катоду. Досліджуваний макет ЛДС показав питому розрядну ємність порядку 170 А·год/кг. Розрядна крива має характерний вигляд: різкий спад потенціалу від початкового значення близько 3,1 В до 2,0 В, потім характерне плато на рівні близько 2 В і наступне повільне зменшення потенціалу. Перша ділянка характеризує процес зміни заряду подвійного електричного шару і повільного відновлення електроліту (імовірно завдяки домішкам в ньому). На другій ділянці, очевидно, відбувається накопичення іонів літію на поверхні матеріалу і третя ділянка відповідає інтеркаляції іонів літію в структуру гранату.

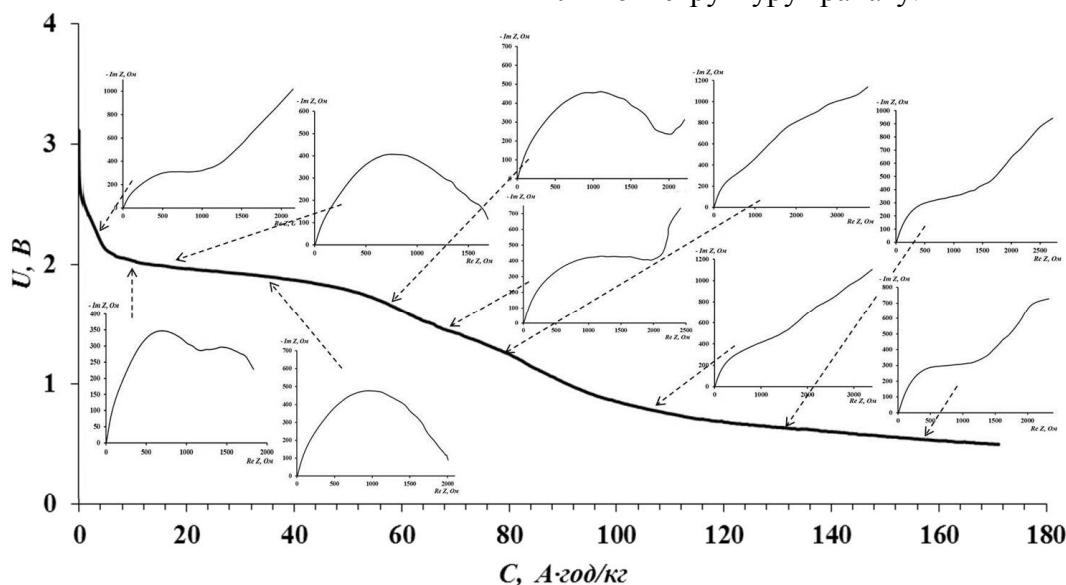


Рис. 1. Розрядна крива, отримана в гальваностатичному режимі, і годографи імпедансу, записаних для різних накопичених питомих ємностей.

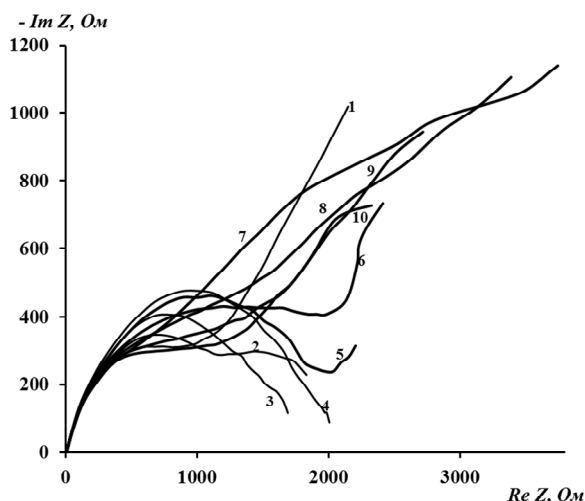


Рис.2. Діаграми Найквіста модельного ЛДС з катодом на основі дрібнодисперсного залізо-ітрієвого гранату, отримані при різній накопиченій питомій ємності: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 35, 5 – 60, 6 – 70, 7 – 80, 8 – 105, 9 – 130, 10 – 160 А·год/кг.

Для зручності аналізу отримані діаграми Найквіста раведені на рис.2. Високочастотна ділянка всіх спектрів є чітко вираженою дугою півкола, якій відповідають фарадеївські процеси переносу йонів літію. При більшій накопиченій ємності з'являється дифузійна вітка, що відповідає проникненню йонів літію вглиб матеріалу.

Електрохімічна реакція за участі йонів літію відбувається поетапно. Спочатку відбувається осідання йонів літію на поверхні інтеркалату та зростання товщини перехідного шару на межі електроліт – катод, що підтверджується зростанням радіуса високочастотного півкола на імпедансних спектрах. Критична концентрація літію в сформованому шарі призводить до дифузії літію вглиб катоду, що підтверджується припиненням зростання опору перехідного шару. Проникнення йонів літію в структуру катодного матеріалу підтверджується також на дифрактограмах, що були отримані до та після процесу інтеркаляції (рис.3). Зміщення піків в сторону менших кутів свідчить про деяке зростання сталої ґратки. Розрахунки показують зміну величини сталої ґратки на 1 %. Очевидно, це зумовлено наявністю йонів літію в структурі катодного матеріалу.

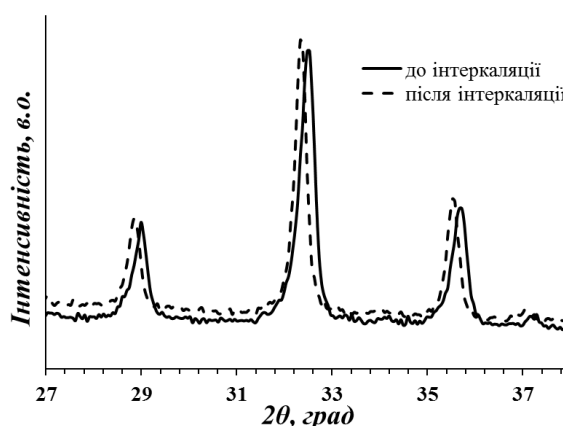


Рис. 3. Фрагмент дифрактограм катодного матеріалу на основі залізо-ітрієвого гранату до та після процесу інтеркаляції (відбивання (400), (420), (422); Cu_{Ka} - випромінювання).

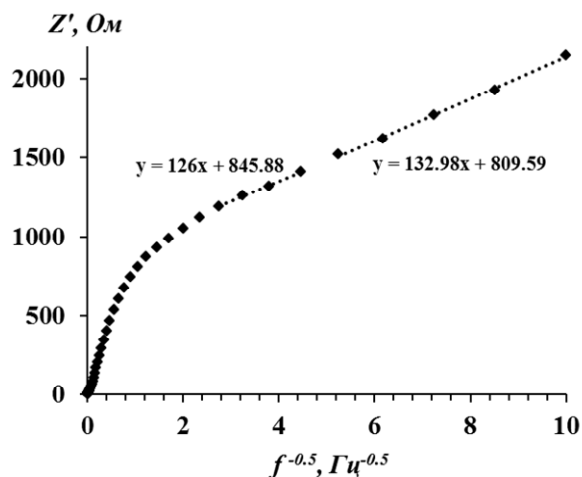


Рис. 4. Залежність дійсної складової імпедансу Z' від частоти $f^{0.5}$ при накопиченій ємності 5 А·год/кг.

Значення коефіцієнта дифузії йонів літію було встановлено, виходячи із взаємозв'язку дійсної складової імпедансу із частотою імпульсу. Таким чином, побудувавши залежність $Re Z (f^{-0.5})$ (рис.4), із нахилу високочастотної ділянки отримуємо значення коефіцієнта Варбурга, що дозволяє обчислити коефіцієнт дифузії за формулою:

$$D_{Li^+} = R^2 T^2 / 2 A^2 n^4 F^4 C^2 W^2,$$

де R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура, A – площа катоду, n – кількість валентних електронів, що беруть участь у реалізації згідно окисно-відновного процесу (для Li^+ $n=1$), F – стала Фарадея, C – концентрація йонів літію, які були перенесені через електроліт, W – стала Варбурга.

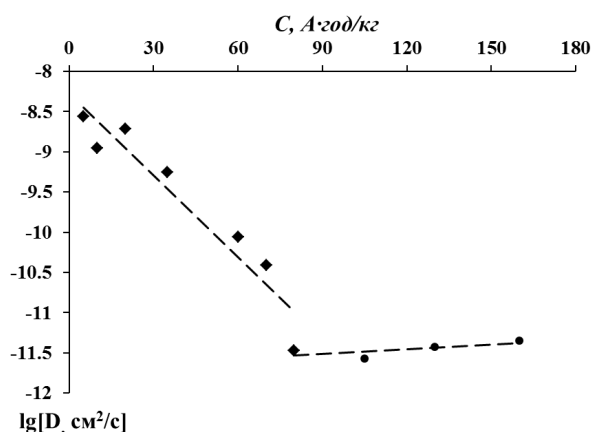


Рис.5. Залежність коефіцієнта дифузії йонів літію від накопиченої ємності ЛДС.

На рис.5 наведено динаміку зміни коефіцієнта дифузії в процесі розряду. Спостерігаємо наявність двох характерних ділянок: на першій ділянці відбувається спад коефіцієнта дифузії в діапазоні 10^{-9} – 10^{-12} см²/с, на другій – невеличке зростання.

Зменшення значення коефіцієнта дифузії на першому етапі пов'язане із накопиченням йонів літію на поверхні катодного матеріалу, що призводить до наростання сил електростатичного відштовхування (ділянка 1 – 0÷80 А·год/кг). На другому етапі (ділянка 2 – 80÷160 А·год/кг) внаслідок активізації процесів дифузійного переносу Li⁺ в об'єм матеріалу коефіцієнт дифузії дещо зростає.

Висновки

Вперше використано дрібнодисперсний залізо-ітрієвий гранат як катодний матеріал для літійового джерела струму.

Встановлено, що макет ЛДС з катодом на основі дрібнодисперсного залізо-ітрієвого гранату володіє питомою розрядною ємністю порядку 170 А·год/кг.

Пояснено стадійний характер зміни ходу розрядної кривої та величини коефіцієнта дифузії йонів літію в катодному матеріалі в процесі розряду.

Виявлено, що інтеркаляція відбувається поетапно з початковим осіданням йонів літію на поверхні катодного матеріалу і подальшим впровадженням його в структуру гранату.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гасюк І.М., Угорчук В.В., Угорчук О.М. та ін. Визначення коефіцієнта дифузії йонів літію в катодному матеріалі на основі Fe₃O₄ // Восточно-Европейский журнал передових технологий. – 2011. – **1/8**(49). – С. 4-12.
2. Гасюк І.М., Угорчук В.В., Стрелецкий Ю.И. и др. Автоматизированная многоканальная установка циклирования электрохимических ячеек // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2007. – **115**(3). – С. 8-10.
3. Гасюк І.М., Угорчук В.В., Стрелецкий Ю.И. и др. Вариант разработки автоматизированной многоканальной установки циклирования электрохимических ячеек // Датчики и системы. – 2007. – **97**(6). – С. 39-40.
4. Стрелецкий Ю.И., Гасюк І.М., Угорчук В.В. Вариант разработки автоматизированной многоканальной установки циклирования электрохимических ячеек // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы IX Международной конференции. Уфа, 14–18 августа 2006 г. – 2006. – С. 315.
5. Coverdale R.T., Jennings H. M., Garboczi E. J. An improved model for simulating impedance spectroscopy // Computational Materials Science. – 1995. – **3**. – P. 465-474.
6. Иванищев А.В. Импедансная спектроскопия литий-углеродных электродов // Электрохимия. – 2008. – **44**(5). – С. 553-568.
7. Кулова Т.Л. Интеркаляция лития в тонкие пленки аморфного кремния: исследование методом спектроскопии электрохимического импеданса // Электрохимия. – 2006. – **42**(7). – С. 791-798.