

І.М. Гасюк, В.М. Пилипів, А.М. Бойчук, П.О. Сулим, С.В. Войтків, Т.Я. Бойчук

## Електростимульована дифузія іонів літію в нанорозмірні фракції модифікованої літій-марганцевої шпінелі

*ДВНЗ «Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка, 57, м.Івано-Франківськ, email: bojchukam@rambler.ru*

В роботі досліджено кінетику електростимульованої дифузії іонів літію в нанорозмірні частинки модифікованої залізом літій-марганцевої шпінелі. Показано, що електрохімічна реакція при розряді літєвих джерел струму з катодами на основі синтезованих матеріалів має кілька етапів. На основі імпедансних досліджень встановлено вплив площі поверхні на співвідношення адсорбції іонів літію поверхнею шпінелі та власне впровадженням гостей іонів в структуру катодно-активного матеріалу при розряді літєвих джерел струму.

**Ключові слова:** нанорозмірна шпінель, питома поверхня, імпеданс, електростимульована дифузія

*Стаття поступила до редакції 07.03.2014; прийнята до друку 15.06.2014.*

### Вступ

Технологічні підходи до удосконалення літєвих джерел струму циклічного типу роботи стосуються не лише їх конструкції, а й модифікації матеріалів електродів, що використовуються в них. Так як катодні елементи визначають ємнісні характеристики пристроїв генерування електроенергії, основні намагання підвищити питомі показники роботи стосуються саме катодної підсистеми літєвих акумуляторів. Сучасні споживачі енергії портативних джерел енергії вимагають високої потужності роботи, що забезпечується високими струмами обміну та можливістю роботи в умовах великої кількості циклів. Тому важливо отримати катодний матеріал з оптимальними структурними та морфологічними характеристиками.

Літій-марганцева оксидна шпінель використовується як основа катодної композиції вторинних джерел струму [1-3]. Тому важливо забезпечити стабільність структури цього матеріалу та виключити можливість незворотних фазових переходів, що можуть виникати при ступенях гостьового навантаження літєм  $x=1$  на формульну одиницю шпінелі. Катіонні заміщення в шпінельній матриці частково усувають ефект структурних спотворень при інтеркаляції літію [4-9]. Разом з тим, велика розвинута поверхня та висока дисперсність катодно-активного матеріалу дозволяють використовувати ЛДС в умовах великих струмів заряд-розряду, що важливо для роботи електромобілів [10, 11]. Публікації, що стосуються аналізу кінетики інтеркаляції літію, показують, що у

випадку використання нанорозмірних фракцій катоду важливу роль відіграють поверхневі явища. Тому важливими є дослідження співвідношення власне інтеркаляції та осідання іонів літію на поверхню шпінелі.

В роботі проведені дослідження закономірностей електростимульованої дифузії іонів літію в нанорозмірні фракції шпінелі  $\text{LiMn}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$  та встановлений вплив поверхні на процеси перенесення заряду в макетах літєвих джерел струму

### I. Методика проведення досліджень

Золь-гель синтез нанодисперсних порошоків  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$  відбувався за наступною процедурою. Спочатку отримувались 0,2М розчини прекурсорів  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , розрахованих в стехіометричному співвідношенні, в дистильованій воді при температурі  $60^\circ\text{C}$ . Розчини змішувались шляхом покрпельного додавання з одночасним перемішуванням в магнітній мішалці. До отриманого колоїду додавався аміак для досягнення рівня  $\text{pH} = 4$ , після чого його поміщали в термостат для висушування і формування золю, а потім гелю при температурі  $60^\circ\text{C}$ . Далі проводився відпал останнього при температурах  $600^\circ\text{C}$  та  $800^\circ\text{C}$ .

Для визначення структури та фазового складу отримані зразки досліджувались рентгенівським дифракційним методом при кімнатній температурі з допомогою дифрактометра ДРОН 3 (мідне випромінювання) в діапазоні кутів  $15 < 2\theta < 65$ . Обробка рентгенівських дифрактограм

здійснювалася за допомогою комп'ютерної програми FullProf

Визначення структурно-адсорбційних характеристик проводилося шляхом аналізу ізотерм сорбції азоту при температурі  $T = 77 \text{ K}$  на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Зразки заздалегідь дегазували у вакуумній камері із залишковим тиском  $\sim 1,3 \text{ Па}$  при температурі  $373 \text{ K}$  протягом 2 годин.

Електрохімічні комірки збирались в герметичному скляному боксі. Анод виготовляли напресуванням металічного літію на нікелеву сітку. Катоди формувались у вигляді прямокутника з нікелевої сітки, на яку наносився пастоподібний катодно-активний колоїд із досліджуваного катодного матеріалу на 88 %, струмопровідної добавки та 2 % мас. зв'язуючого агента – тefлонового порошку, розчиненого в ацетоні. Після висушування катоди просочувалися органічним електролітом (розчин солі  $\text{LiBF}_4$  у  $\gamma$ -бутиролактоні) за пониженого тиску в атмосфері аргону. Висушування деталей корпусу проводилося в муфельній печі протягом 1,5 години за температури  $100\text{-}120^\circ\text{C}$ . Герметизовані джерела струму витримувалися при кімнатній температурі протягом 24 год для реалізації процесів релаксації. Діаграми Найквіста електрохімічних комірок одержували з використанням приладу Autolab PGSTAT/FRA-2 в інтервалі частот  $10^{-2}\text{-}10^5$  Гц. Імпедансні дослідження електрохімічних комірок проводились на першому циклі розряду.

## II. Результати досліджень та їх обговорення

Золь-гель синтез нанодисперсних порошоків шпінелі проводився з різною кінцевою температурою відпалу, що дозволило встановити вплив температурного фактору на структурні параметри отриманих матеріалів. Вибір температури відпалу проводився після аналізу дериватограм, зображених на рис. 1.

Достатньо велика маса зразка втрачається в діапазоні температур  $150\text{-}200^\circ\text{C}$ , а також в межах  $350\text{-}400^\circ\text{C}$ . Піки на горивих ДТА вказують на перебіг двох екзотермічних реакцій в цих температурних межах. Можна припустити, що перша втрата маси і виділення теплоти пов'язане з втратою значної кількості води з висушеного гелю, інша – з вигоранням залишків нітратів, що супроводжується і різким запахом при спостереженні за процесом термічної обробки.

Рентгенограми зразка з заміщенням залізом величиною  $y = 0,05$  представлені на рис. 2. Відпал при температурах  $600^\circ\text{C}$  і  $800^\circ\text{C}$  приводить до утворення однофазних шпінельних сполук, причому підвищення температури впливає на ширину рефлексів на дифрактограмах, причина чого буде пояснена нижче.

В таблиці 1 представлені параметри уточнення

структури для всіх досліджуваних систем. В ній подані очікувані склади відповідно до шихти та розрахований за повнопрофільним аналізом Рітвелда реальний вміст катіонів в межах підґраток

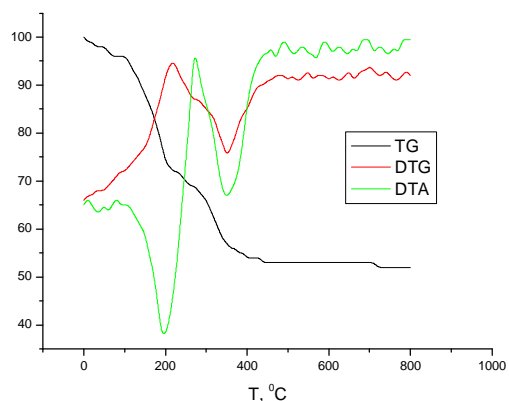


Рис. 1. Криві ТГ, ДТГ та ДТА золь-гель синтезованих зразків.

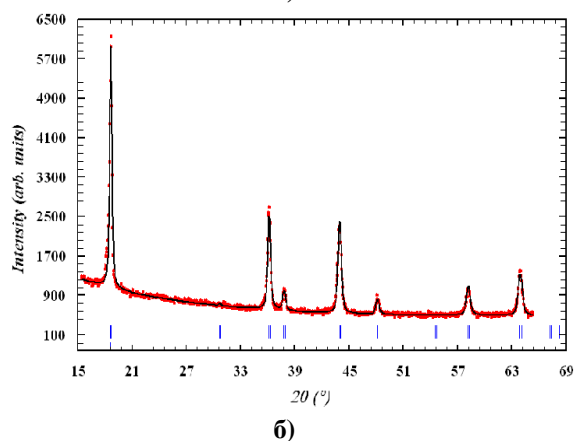
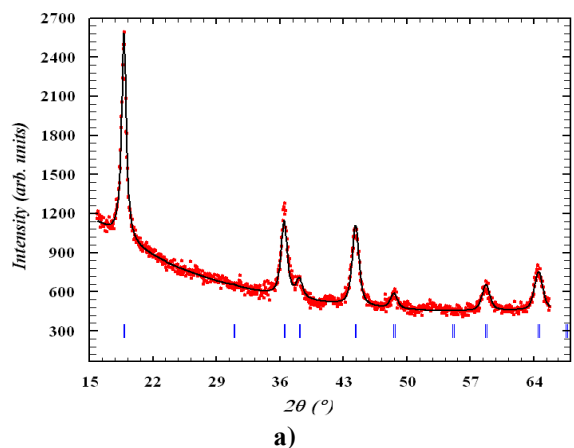


Рис. 2. Дифрактограми зразка  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$  при температурі відпалу  $600^\circ\text{C}$  (а) та  $800^\circ\text{C}$  (б).

Таблиця 1

Параметри уточнення структури зразків

Температура відпалу	Става ґратки	Розподіл катіонів
600	8.1689	$(\text{LiFe}_{0.04})_{\text{A}}[\text{Fe}_{0.02}\text{Mn}_{1.94}]_{\text{B}}\text{O}_{3.96}$
800	8.2354	$(\text{LiFe}_{0.04})_{\text{A}}[\text{Fe}_{0.02}\text{Mn}_{1.94}]_{\text{B}}\text{O}_{3.99}$

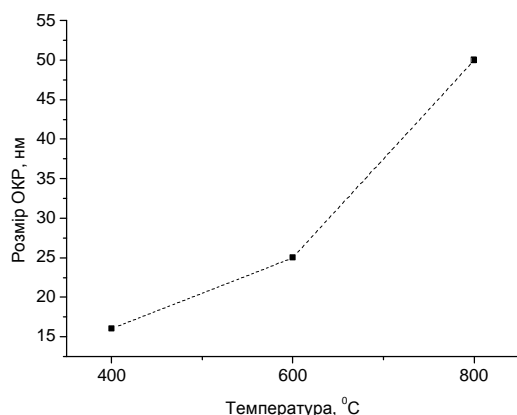


Рис. 3. Залежність розмірів ОКР від температури спікання шпінелі.

Таблиця 2

Величина питомої поверхні шпінелі при різних температурах відпалу

Температура відпалу	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г
600 °C	16
800 °C	4

шпінельної фази.

Очікуваний вміст катіонів дещо відрізняється від отриманого внаслідок наближення експериментальних дифрактограм до теоретичних профілів фаз, присутніх в наших системах. Стала ґратки зростає при збільшенні вмісту заліза для кожної з температур відпалу і в загальному є вищими для систем, відпалених при температурі 800 °C. Властивості полікристалічного матеріалу або порошку з кристалічних зерен суттєво залежить від розмірів. Для нанорозмірних кристалітів (менше 100 нм) має місце відбивання не тільки під кутом Бреґґа. Тому на дифрактограмах спостерігається уширення дифракційних ліній, яке буде тим більше чим менший розмір кристалітів.

Золь-гель синтез був використаний нами для того, щоб отримати дрібнодисперсні матеріали, що дає певні переваги при використанні їх в ролі катодно-активного елемента ЛДС. Тому встановлення залежності параметрів полікристалів шпінелі від умов синтезу є дуже важливим.

На рис. 3 показана залежність розмірів областей когерентного розсіювання (ОКР) рентгенівських променів від температури відпалу.

Такі дані свідчать про те, що зростання температури відпалу закономірно приводить до агломерації кристалітів та утворення частинок відносно великих розмірів. Іншим критерієм вибору умов синтезу є величина питомої поверхні кінцевого продукту, яка у нас визначалася методом ВЕТ.

В таблиці 2 представлена залежність питомої площі поверхні від температури відпалу шпінелі.

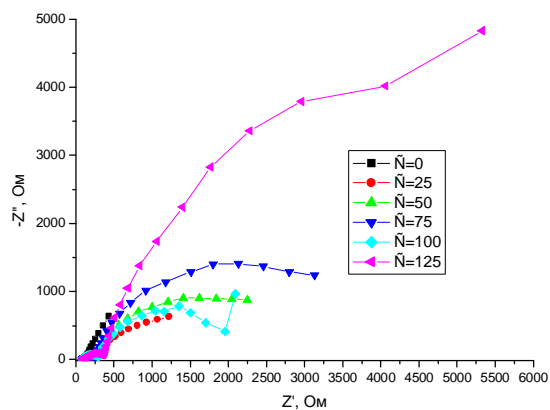
Враховуючи складність процесів, що протікають в електрохімічних системах, найбільш інформативним методом дослідження є імпедансна

спектроскопія. З експериментальних імпедансних спектрів можна отримати комплексну інформацію як про перенесення електронів, так і про кінетику фарадеївських процесів, а також вивчати їх протягом роботи джерела струму.

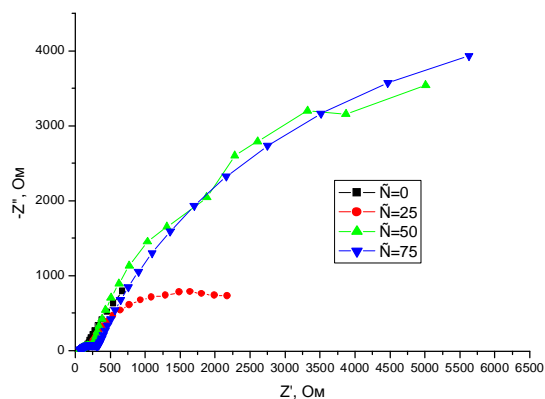
Враховуючи складність процесів, що протікають в електрохімічних системах, найбільш інформативним методом дослідження є імпедансна спектроскопія. З експериментальних імпедансних спектрів можна отримати комплексну інформацію як про перенесення електронів, так і про кінетику фарадеївських процесів, а також вивчати їх протягом роботи джерела струму.

Гальваностатичний розряд проводився при різних величинах струмів для встановлення впливу швидкості розряду на параметри імпедансних спектрів в процесі інтеркаляції літію. Зростання розрядного струму в 2 рази приводить до спаду питомої ємності від величини 140 Агод/кг (струм 0.15 С) до 80 Агод/кг (струм 0.3 С). На рисунку 4 наведені експериментальні діаграми Найквіста макетів джерел струму на основі  $LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$  при різних питомих накопичених ємностях катодів.

Високочастотна ділянка всіх спектрів є чітко вираженою дугою півкола, радіус якої зростає при збільшенні концентрації літію в катоді (рис. 5). За



а



б

Рис. 4. Діаграми Найквіста електрохімічної комірки при різних струмах розряду (а – 0,15 С, б- 0,3 С).

низьких частот годограф переходить у поляризаційну вітку, яка нахилена під різними кутами в залежності від ступеня літіювання. Зростання високочастотного півкола є найбільшим на початку розряду. При ємностях порядку 50 - 75 Агод/кг зростання відсутнє, а на кінцевому етапі розряду радіус півкола знову зростає.

Всі спектри моделюються одною схемою (рис. 6), яка складається з омичного опору та двох послідовних ланок з паралельними комбінаціями опору та елемента зсуву фази (CPE). Елемент постійного зсуву фази, який має різний фізичний зміст в залежності від коефіцієнта фрактальної розмірності, був обраний нами для гнучкості фізичної моделі перебігу електрохімічної реакції впровадження літію в катодну матрицю при розряді джерела струму. Значення елементів змодельованої схеми представлені в таблиці 3.

Про фізичний зміст кожного з цих елементів можна судити, в тому числі, по зміні їхньої величини в процесі розряду електрохімічної комірки.

Опір  $R_0$  є опором підвідних контактів та всіх інших

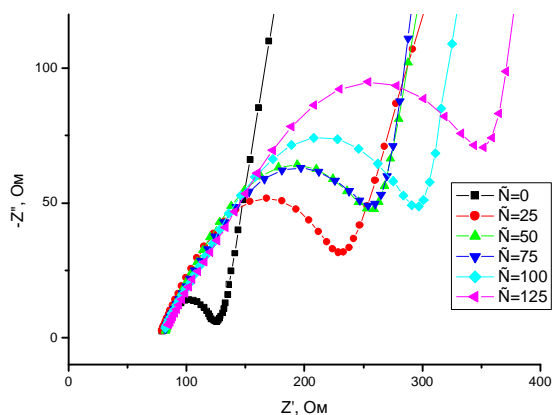


Рис. 5. Високочастотна ділянка імпедансного спектру при різних накопичених ємностях.

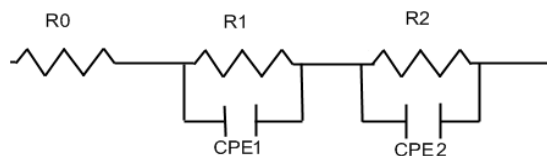


Рис. 6. Еквівалентна схема, що моделює імпедансні спектри електрохімічної комірки.

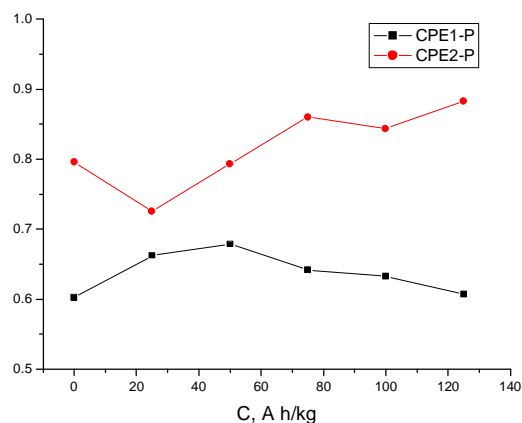
омічних елементів, що не входять до подвійних електричних шарів і дифузійних областей. Це підтверджує і той факт, що протягом розряду величина  $R_0$  змінюється в незначних межах (в таблиці на представлено). Друга ланка є суперпозицією опорів, що відповідають за перенесення заряду через границю електроліт/пасивний шар, через пасивний шар і через границю пасивний шар/шпінель. Остання, низькочастотна ланка, пов'язана з перенесенням заряду всередині катодного матеріалу, тобто власне інтеркаляцію літію.

Зростання опору  $R_1$  пов'язане з накопиченням іонів літію на поверхні катоду та зростанням при

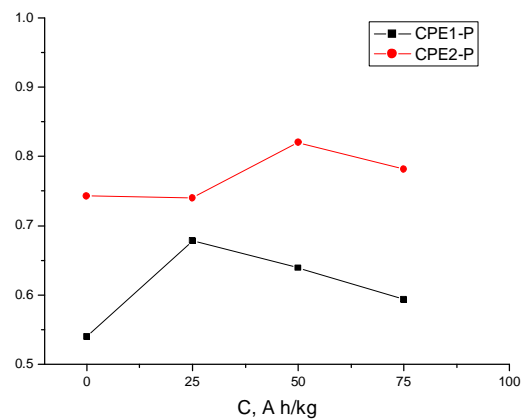
цьому товщини перехідного шару на межі електроліт-електрод. При ємностях порядку 75 Агод/кг зростання опору  $R_1$  приймається. Це можна пояснити початком інтенсифікації електростимульованої дифузії іонів літію в матрицю катоду, відповідно зменшенням кількості іонів літію, що залишається в межах перехідного шару.

В такому випадку варто аналізувати також зміни коефіцієнтів фрактальної розмірності для випадку різних величин розрядних струмів. На рисунку 6 представлена залежність параметрів CPE-T та CPE-P, отриманих шляхом моделювання імпедансних годографів комірок в процесі розряду при різних величинах розрядного струму.

Це підтверджує наші припущення про те, що в умовах великих струмів розряду інтеркаляція літію власне в катодну матрицю відбувається не відразу і не на велику глибину, що зумовлено блокуванням гостьових позицій при великому потоці іонів літію. Можна припустити також, що електрохімічна реакція за участі іонів літію відбувається поетапно. Спочатку відбувається осідання іонів літію на поверхні інтеркалату та зростання товщини перехідного шару на межі електроліт – катод, що підтверджується зростанням радіуса високочастотного півкола на



а



б

Рис. 7. Значення елементів CPE-P для комірок при розряді різними струмами (а – 0,15 С, б- 0,3 С).

Значення елементів електричної еквівалентної схеми (струм 0.15С)

C	R <sub>1</sub>	CPE1-T	CPE1-P	R <sub>2</sub>	CPE2-T	CPE2-P
0	51,94	0,000125	0,6023	5010	0,0125	0,7954
25	161,1	0,000086	0,6623	1807	0,0037	0,7253
50	182,4	0,000072	0,6786	2582	0,0014	0,7934
75	192,4	0,000088	0,6416	3534	0,0012	0,8602
100	230,2	0,000088	0,6327	2001	0,0017	0,8437
125	299,8	0,000093	0,6067	11006	0,0011	0,8830

імпедансних спектрах. Критична концентрація літію в сформованому шарі приводить до дифузії літію вглиб катоду, що підтверджується припиненням росту опору R<sub>1</sub> та екстремумами функцій CPE-P. На завершальному етапі розряду комірки відбувається знову накопичення літію в межах перехідного шару.

## Висновки

Синтезована золь-гель методом літій-марганцева шпінель, заміщена іонами заліза, використана як основа катодної композиції літєвих джерел струму. На основі результатів рентгенівської дифрактометрії встановлено, що отримані зразки є однофазними з локалізацією іонів заліза в обох підгратках. Встановлено, що макети ЛДС з катодом на основі синтезованих сполук володіють максимальною питомою розрядною ємністю порядку 140 А·год/кг (0,15 С) та 90 А·год/кг (0,3С). Встановлено, що

інтеркаляція відбувається поетапно з початковим осіданням іонів літію на поверхні, інтеркаляцію літію, і осіданням на поверхні внаслідок неможливості впровадження в заблоковані канали шпінелі

*Гасюк І.М.* – д.ф.-м.н., професор, декан фізико-технічного факультету;

*Пилипів В.М.* – д.ф.-м.н., професор, декан факультету математики та інформатики;

*Бойчук А.М.* – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

*Сулим П.О.* – науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

*Войтків С.В.* – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

*Бойчук Т.Я.* – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] I.M. Gasjuk, Fizika i himija tverdogo tila 12(2), 275 (2011).
- [2] V.O. Sycheva, A.V. Churikov, Jelektrohimicheskaja jenergetika 9(4), 175 (2009).
- [3] M.M. Thackeray, Y. Shao-Hom, A.J. Kahaian, K.D. Kepler, E. Skinner, J.T. Vaughey, S.A. Hack, Electrochemical and Solid State Letters 1, 7-9 (1998).
- [4] Min-Woo Jang, Hun-Gi Jung, Bruno Scrosati, Yang-Kook Sun, J. of Power Sources. 220, 354 (2012).
- [5] J. Molenda, J. Marzec, K. S. Wierczek, D. Pal Cubiak, W. Ojczyk, M. Ziemnicki, Solid State Ionics. 175, 297 (2004).
- [6] Fabio A. Amaral, Nerilso Bocchi, Ricardo F. Brocenschi, Sonia R. Biaggio, Romeu C. Rocha-Filho, Journal of Power Sources 195, 3293 (2010).
- [7] Tsutomu Ohzuku, Kingo Ariyoshi, Sachio Takeda, Yoichi Sakai, Electrochimica Acta. 46, 2327 (2001).
- [8] Tao Li, Weihua Qiu, Hailei Zhao, and Jingjing Liu, Journal of University of Science and Technology Beijing 15, 187 (2008).
- [9] J.L. Wang, Z.H. Li, J. Yang, J.J. Tang, J.J. Yu, W.B. Nie, G.T. Lei, Q.Z. Xiao, Electrochimica Acta 75, 115 (2012).
- [10] Hong-Wei Chan, Jenq-Gong Duh, Shyang-Roeng Sheen, Su-Yueh Tsai, Chi-Rung Lee, Surface & Coatings Technology 200, 1330 (2005).
- [11] Won-Hee Ryu, Ji-Yong Eom, Ri-Zhu Yin, Dong-Wook Han, Won-Keun Kim and Hyuk-Sang Kwon, J. Mater. Chem., 21, 15337 (2011).

I.M. Gasyuk, V.M. Pylypiv, A.M. Boychuk, P.O. Sulym, S.V. Voytkiv, T.Ya. Boychuk

## **Electrically Stimulated Diffusion of Lithium Ions in Nanoscale Fraction of Modified Lithium Manganese Spinel**

*SHEE «Vasyl Stefanyk Precarpathian National University», 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine  
email: [boychukam@rambler.ru](mailto:boychukam@rambler.ru)*

The kinetics of the electrically stimulated diffusion of lithium ions in iron modified lithium manganese spinel nanoscale particles have been investigated. It is shown, that the electrochemical reaction during discharge of lithium batteries with synthesized materials cathodes based has several steps. The influence of surface area on the ratio of lithium ions adsorption on the spinel surface and actual intercalation of "guest" ions in the structure of the cathode active material during discharge of lithium power sources based on impedance investigations has been studied.

**Keywords:** nanosized spinel, the specific surface, impedance, electrically stimulated diffusion.