

© 2009р. Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, П.О. Сулим,
О.В. Морушко, А.М. Гамарник

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ

ЧАСТОТНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПЕРЕХІДНИХ ШАРІВ КАТОД-ЕЛЕКТРОЛІТ ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

Методом імпедансної спектроскопії досліджувався вплив перехідних шарів на межі електрод/електроліт на поведінку електрохімічних літій-іонних комірок з катодами на основі нестехіометричної магній-заміщеної залізо-літійової шпінелі у широкому частотному діапазоні.

Показано, що частотні залежності електрофізичних величин (провідність, діелектрична проникність) виявляють двоступінчастий характер через впливу процесів поляризації на границях зерен.

The impedance spectroscopy method was investigated of influence transient layer of electrode/electrolyte border on behavior electrochemical lithium-ion cell with cathode based on the non-stoichiometric magnesium substituted lithium-iron spinel in widely frequency range by the method of impedance spectroscopy.

The presence of interfacial polarization is responsible for two steps of frequency behavior dielectric constant and conductivity.

Вступ

На межі анод-електроліт або катод-електроліт літійового джерела струму часто виникають перехідні шари зі специфічними електрофізичними властивостями, що відрізняються від властивостей матеріалу катода й анода. Утворення таких шарів може мати значний вплив на кінетику анодних і катодних процесів і значно впливати як на електрофізичні, так й енергетичні характеристики елемента струму як цілого. При утворенні такої колоїдальної системи необхідно враховувати вплив об'ємного іонного заряду, який генерується при протіканні електрохімічного процесу, тобто ефект струму, обмеженого просторовим зарядом [1]. У складній електрохімічній системі, якщо є комбінація взаємодіючих елементів літійовий анод/неводний розчин електроліту/катод процеси інтеркаляції і деінтеркаляції літію зумовлені як транспортними властивостями катодної речовини [2], так і поляризаційними ефектами, які притаманні такій системі [3]. Отже, виникає необхідність дослідження поведінки таких систем у різних частотних діапазонах і з'ясування ролі впливу перехідних шарів на загальні електрофізичні параметри літій-іонних джерел струму. У праці [3] робочою речовиною катода запропоновано використання нестехіометричної системи $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ ($y=0,3$ і $0,8$).

тричної системи $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ ($y=0,3$ і $0,8$).

Електрохімічні комірки з катодом на основі нестехіометричної магній-заміщеної літій-залізної шпінелі виявили сильну залежність властивостей як від вмісту магнію у речовині катода, так і від умов її отримання. Для отримання різних структурних форм частина зразків охолоджувалася повільно разом з пічкою від температури синтезу (зразки 2-3-1 і 2-8-1), а частина піддавалася швидкому охолодженню шляхом гартування їх у воді (зразки 2-3-2 і 2-8-2). Максимальні значення питомої ємності та енергії таких систем спостерігалися для катодної речовини на основі магній-заміщеної літій-залізної шпінелі складу $(\text{Li}_{0,19}\text{Fe}_{0,50}\text{Mg}_{0,31})_T[\text{Fe}_{0,94}\text{Li}_{0,41}\text{Mg}_{0,65}]_O\text{O}_4$ (2-8-1) для зразків, які охолоджені повільно разом з пічкою від температури спікання і складу $(\text{Li}_{0,16}\text{Fe}_{0,58}\text{Mg}_{0,26})(\text{Fe}_{1,18}\text{Li}_{0,31}\text{Mg}_{0,51})\text{O}_{4\pm\delta}$ (2-8-2) для зразків, які піддавалися швидкому охолодженню шляхом гартування їх у воді від температури синтезу. Відповідно мінімальними значеннями характеризуються системи складу $(\text{Li}_{0,16}\text{Fe}_{0,74}\text{Mg}_{0,09})(\text{Fe}_{1,57}\text{Li}_{0,33}\text{Mg}_{0,10})\text{O}_{4\pm\delta}$ (2-3-1) для негартованої і складу $(\text{Li}_{0,13}\text{Fe}_{0,80}\text{Mg}_{0,08})(\text{Fe}_{1,51}\text{Li}_{0,32}\text{Mg}_{0,16})\text{O}_{4\pm\delta}$ (2-3-2) для гартованої серії. Для з'ясування факторів, які впливають на

енергетичні характеристики таких систем проводились імпедансні дослідження для електрохімічних комірок, у яких робочою речовиною катоду служили вищезазначені склади.

Мета даної праці – дослідження методом імпедансної спектроскопії поведінки електрохімічних літій-іонних комірок з катодами на основі нестехіометричної магній-заміщеної залізо-літійової шпінелі в широкому частотному діапазоні.

Експеримент

Полікристалічні зразки $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ ($y=0,3$ і $0,8$) виготовлялися за стандартною керамічною технологією із суміші оксидів Fe_2O_3 і MgO та гідроксиду LiOH марки ЧДА. Детально умови синтезу описані у [3]. Імпедансні дослідження електрохімічної системи катод на основі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ /електроліт/металічний літій здійснювали за триелектродною схемою. Електрохімічна комірка, зібрана у герметичному скляному боксі, містила катод, літійовий анод і аналогічний аноду протиелектрод, або порівняльний електрод. Електрод і протиелектрод виготовляли із металічного літію, напресованого на очищену нікелеву сітку, заповнення комірок якої складало $\sim 50\%$. До сітки попередньо приварювали молибденові стержні діаметром $0,5$ мм, які служили як струмовиводи, так і для вимірювань. При виготовленні катоду використовували ту ж нікелеву сітку із молибденовим електродом, на яку наносили гомогенізовану пульпу із досліджуваної речовини з додаванням 10% ацетиленової сажі, як струмопровідної добавки, і зв'язуючої речовини – 1% ацетонової суспензії тefлону. Електролітом вибрано 1 -молярний розчин LiBF_4 у γ -бутиролактоні. Комірки герметизувалися гумовими притертими корками, через які назовні виводилися молибденові електроди. Всі технологічні операції з виготовлення комірок здійснювалися в осушеному рукавичному боксі з аргонною атмосферою.

Діаграми Нейквіста від систем отримували за допомогою універсального імпедансного спектрометра *AUTOLAB 12 +FRA-2* в діапазоні частот $0,01$ Гц – 100 МГц.

Результати вимірів та їх обговорення

Для всіх спектрів імпедансу (рис. 1) наявний один і той самий набір структурних елементів еквівалентної схеми, наведений на рис 2, який з достатньо високою точністю моделює всі експериментальні спектри.

Кожна частотна ділянка цієї моделі (область) визначається електричними параметрами елементів

електрохімічної системи. Область 1 визначається опором об'єму електроліту R_b , область 2 – парціальним поляризаційним опором високо-частотної ділянки, область 3 – елементом Варбурга, що характеризує дифузійні процеси (цей елемент описується прямолінійною ділянкою з нахилом близько 45°), область 4 – парціальним поляризаційним опором низькочастотної ділянки. Области 2 і 4 являють собою повний поляризаційний опір комірки R_c .

На рис. 3 наведені експериментальні (точки) і змодельовані (суцільна пряма) імпедансні спектри досліджуваних систем. Параметри змодельованих електротехнічних елементів наведені в таблиці 1.

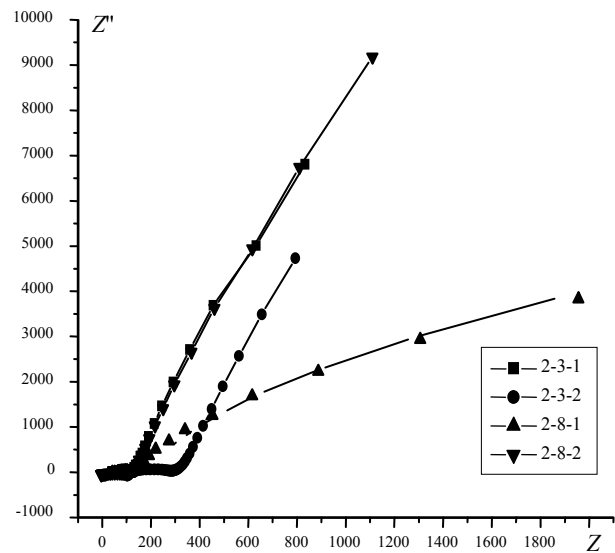


Рис. 1. Діаграми Нейквіста для електрохімічних комірок з робочою речовиною катоду складів $(\text{Li}_{0,16}\text{Fe}_{0,74}\text{Mg}_{0,09})(\text{Fe}_{1,57}\text{Li}_{0,33}\text{Mg}_{0,10})\text{O}_{4\pm\delta}$ (2-3-1), $(\text{Li}_{0,13}\text{Fe}_{0,80}\text{Mg}_{0,08})(\text{Fe}_{1,51}\text{Li}_{0,32}\text{Mg}_{0,16})\text{O}_{4\pm\delta}$ (2-3-2), $(\text{Li}_{0,19}\text{Fe}_{0,50}\text{Mg}_{0,31})\text{[Fe}_{0,94}\text{Li}_{0,41}\text{Mg}_{0,65}]\text{O}_4$ (2-8-1) і $(\text{Li}_{0,16}\text{Fe}_{0,58}\text{Mg}_{0,26})(\text{Fe}_{1,18}\text{Li}_{0,31}\text{Mg}_{0,51})\text{O}_{4\pm\delta}$ (2-8-2)

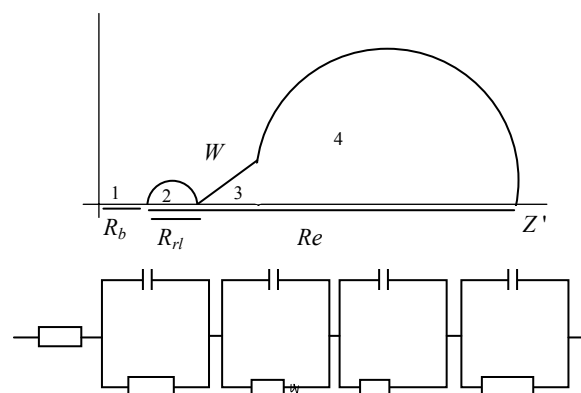


Рис. 2. Узагальнена схема спектрів імпедансу комірки металічний літій/електроліт/катод для зразків 2-3-2; 2-8-1; 2-8-2 (а), та її електрохімічне представлення (б)

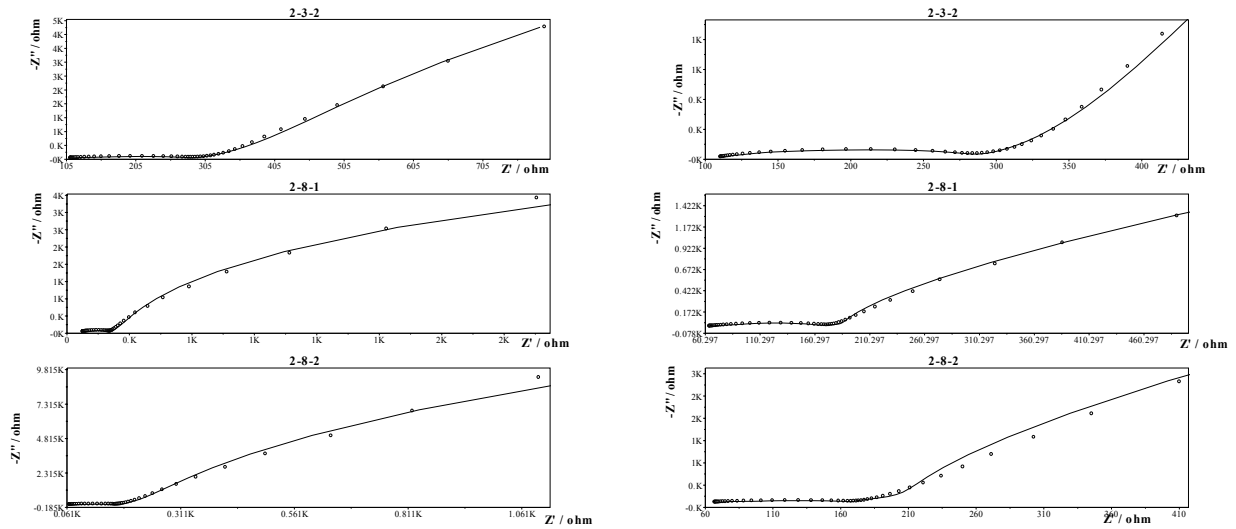


Рис. 3. Експериментальні (точки) та розраховані за еквівалентними схемами (суцільні лінії) частотні залежності дійсної та уявної частини опору (справа виділена височастотна область спектра)

Таблиця 1. Параметри модельного представлення імпедансних вимірювань електрохімічних комірок

Зразок	$R_1, \text{Ом}$	$R_2, \text{Ом}$	$C_1, \text{мкмФ}$	$C_2, \text{мкмФ}$	$R_3, \text{Ом}$	$W \cdot 10^{-2}$	$R_4, \text{Ом}$	$C_3, \text{мкмФ}$	$R_5, \text{кОм}$	$C_4, \text{мФ}$
2-3-2	111,4	59,3	6,84	19,11	95,3	0,9475	12,9	3,46	90,4	3,57
2-8-1	64,2	23,89	6,37	14,14	67,9	1,079	7,57	1,472	9,38	3,69
2-8-2	67,1	25,15	7,24	15,34	63,7	0,927	5,85	2,425	106,4	1,730

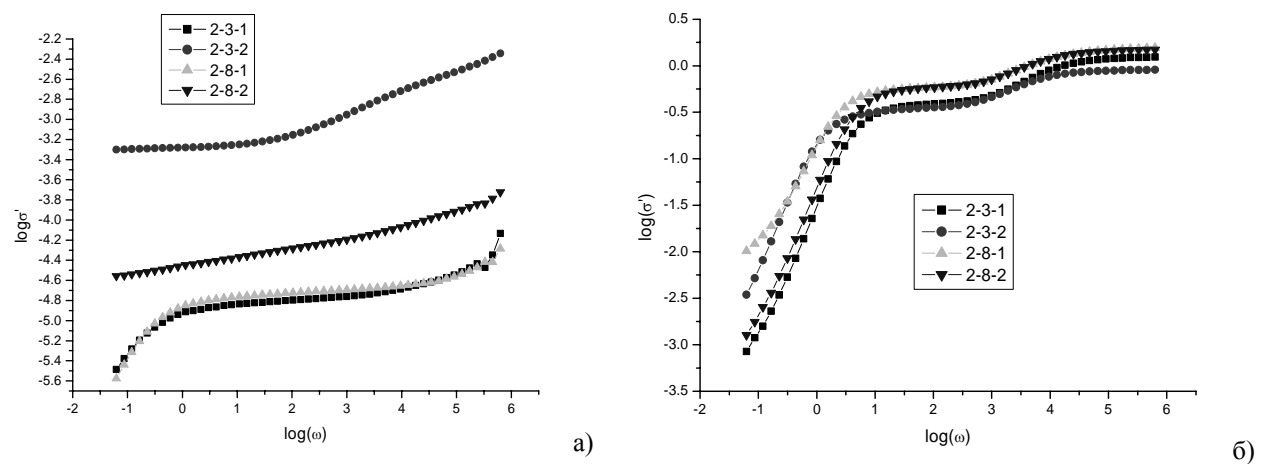


Рис. 4. Частотні залежності дійсної частини провідності: магній-заміщена літій-залізна шпінель (а), електрохімічна комірка із катодом на її основі (б)

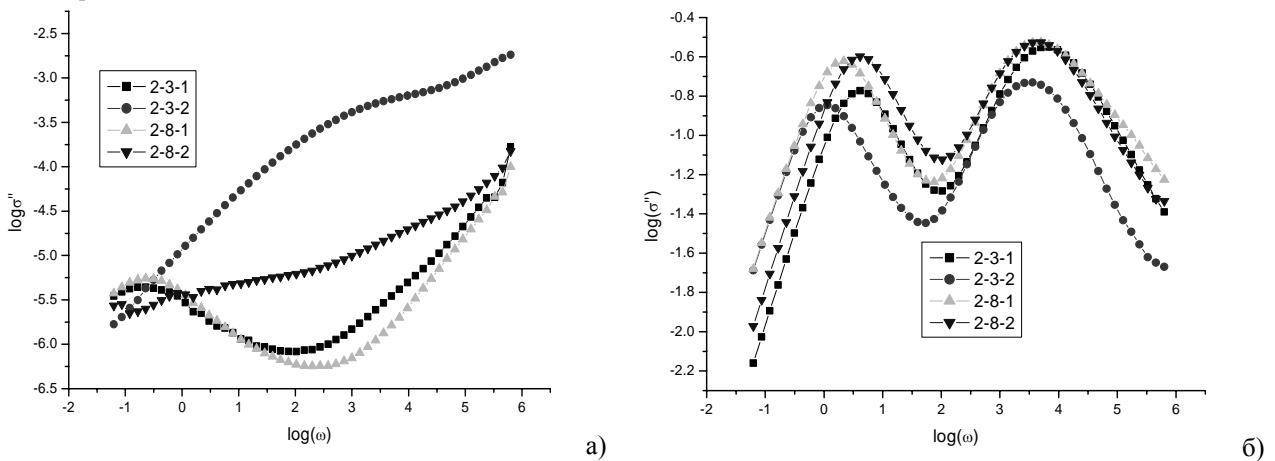


Рис. 5. Частотні залежності уявної частини провідності: магній-заміщена літій-залізна шпінель (а), електрохімічна комірка із катодом на її основі (б)

Можна припустити, що високочастотна ділянка (область 2, рис.2) має відношення до процесів взаємодії між електролітом і поверхнею аноду, через що на поверхні останнього можливе утворення пасиваційної плівки; опір R_2 характеризує опір цього шару. Елемент Варбурга (область 3, рис.2) відповідає дифузії літію з електроліту в катод, а два RC кола низькочастотної області спектру згідно теореми Вагнера-Купса [8] характеризують електрофізичні параметри зерен і границь зерен матеріалу катоду (дефектної шпінелі).

З метою дослідження діелектричних і провідних властивостей електрохімічних комірок на основі експериментальних імпедансних спектрів отримувались частотні залежності провідності, дійсної та уявної частин діелектричної проникності і тангенса кута втрат. Провідність при змінному струмі σ і діелектричні сталі (ϵ' , ϵ'') як функції частоти $f=10^2-10^6$ Гц за кімнатної температури наведені на рис. 4 як для окремо досліджуваного катодного матеріалу (рис.4а), так і для електрохімічної комірки, в якій як катод використовувалися досліджувані системи.

Для частотних залежностей σ' електрохімічних комірок характерне зростання провідності у низькочастотній області (до 10 Гц) і дві майже горизонтальні ділянки, що відповідають частотам $10 \leq f \leq 10^3$ Гц і $f > 10^4$ Гц. Така поведінка провідності зумовлена наявністю електроліту і утворенням на межі розділу анод/електроліт і катод/електроліт тонких перехідних шарів, викликаних взаємодією електродів з електролітом. У результаті такого процесу в низькочастотній області спостерігається зростання провідності внаслідок зростання рухливості носіїв у рідинному середовищі. Два плато у середній і високочастотній областях можна пояснити на основі моделі Купса, згідно якої матеріал катоду є сукупністю зерен і міжзеренних границь катодно-активної речовини, які володіють різними фізичними властивостями. Механізм електропровідності окремо в катоді можна представити як стрибок електрона згідно схеми [6] $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$ або $Mg^{2+} \leftrightarrow Mg^{3+} + e^-$. На основі такого механізму електронне перенесення здійснюється між відповідними октаедричними позиціями у шпінельній ґратці.

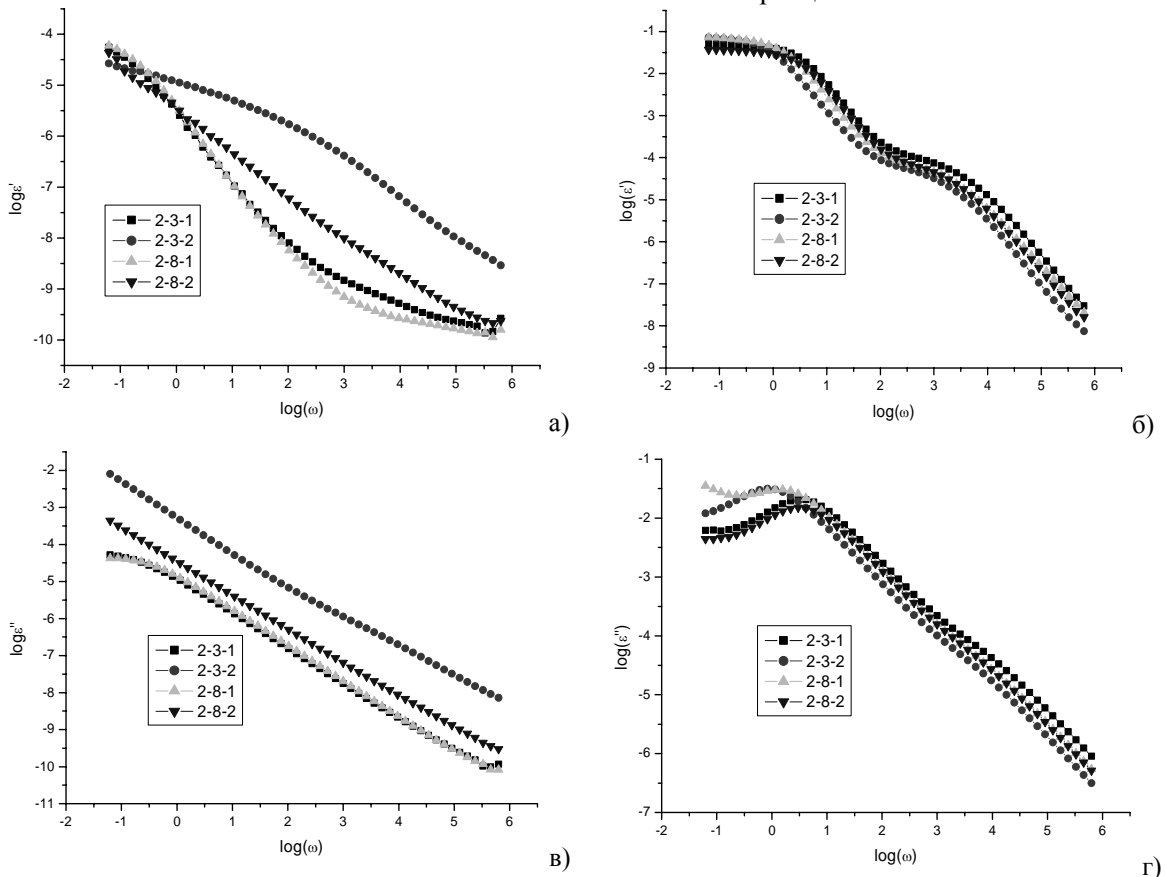


Рис. 6. Частотні залежності дійсної (а, б) та уявної (в, г) частини діелектричної проникності для магній-заміщеної літій-залізної шпінелі (а, в) та електрохімічної комірки із катодом на її основі (б, г)

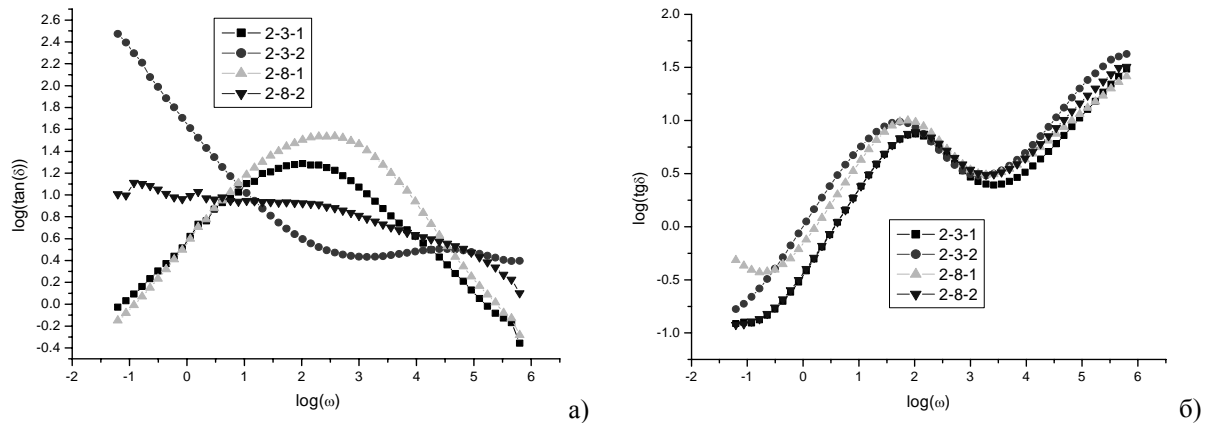


Рис. 7. Частотні залежності тангенса втрат ($\text{tg}\delta$). Магній-заміщена літій-залізна шпінель (а), електрохімічна комірка із катодом на її основі (б)

Залежність ϵ' і ϵ'' від частоти при кімнатній температурі наведені на рис. 6.

Загальною тенденцією для зразків всіх складів є те, що ϵ' і ϵ'' зменшуються зі збільшенням частоти як і для матеріалу, так і для комірок. Така поведінка діелектричної проникності якісно пояснюється на основі поляризаційних процесів. Двоступінчастий характер зменшення дійсної частини діелектричної проникності у випадку електрохімічних комірок пов'язаний з впливом електроліту і наявністю перехідних шарів на межі електрод/електроліт. Поступове зменшення діелектричних проникностей зі збільшенням частоти зумовлене в основному поляризаційними процесами, які в комірці проявляються більш яскраво за рахунок присутності рідинного середовища.

На рис. 7 наведена частотна залежність тангенса втрат $\text{tg}\delta$ для матеріалу катода і для електрохімічної комірки як цілого.

Максимум на частотній залежності $\text{tg}\delta$ спостерігається тоді, коли ϵ' має мінімальне значення, тобто мінімальну акумульовану енергію за даної частоти. Зазначимо, що перехідна область (від першого до другого плато на частотній залежності провідності або зміна характеру спадання у частотних залежностях діелектричної проникності) збігається за частотою з мінімумом на залежності $\text{tg}\delta$. Іншими словами, екстремальні точки на частотній залежності $\text{tg}\delta$ можуть мати відношення до резонансних явищ, а саме, випадку, коли частота перескоку електронів майже рівна частоті прикладеного поля. Другий, низькочастотний мінімум у $\text{tg}\delta$ для електрохімічних комірок може мати відношення до дифузійних процесів, а саме, транспортних властивостей іонів літію.

Висновки

Частотна поведінка електрофізичних параметрів електрохімічних комірок, у яких як катодний матеріал використана магній-заміщена літій-залізна шпінель, значною мірою визначається присутністю електроліту й утворенням перехідних шарів на межі електрод/електроліт. На відміну від частотних залежностей самого матеріалу катода, для комірок характерна присутність в усіх системах елемента Варбурга, що показує на визначальну роль дифузійних механізмів у процесах перенесення заряду. Частотні залежності електрофізичних величин (провідність, діелектрична проникність) мають чітко виражений двоступінчастий характер, що пояснюється збільшенням вкладу іонної складової провідності за рахунок присутності рідинного середовища. Нелінійний характер уявних частин провідності і діелектричної проникності пов'язаний з утворенням перехідних шарів на поверхні електрод/електроліт, які утворюють "запірні шари" стосовно перенесення заряду іонами літію. Отже, для зменшення впливу такого типу утворень на електрохімічні процеси у комірках необхідно використовувати в якості аноду замість металічного літію літійвмісні сполуки, які інертні відносно даного електроліту. Для активізації процесів на катоді сприятливим є використання нестехіометричних однофазних систем, в яких на міжзеренних границях зосереджена значна кількість дефектів як першого, так і другого роду, що понижують енергію активації дифузії і в такий спосіб сприяють процесам переносу іонів літію до зерен, що володіють шпінельною структурою і відіграють роль акумулятора енергії. Отже, для збільшення питомих характеристик електрохімічних комірок бажаною є присутність і взаємодія двох "підсистем", одна з яких здатна

акумулявати енергію (зерна полікристалічного катоду), а інша – полегшувати перенос іонів літій до таких "акумуляторів", тобто володіти високими транспортними властивостями (міжзеренні границі з високою концентрацією дефектів).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ефанова В.В., Михайлова А.М. Исследование то-поэлектрохимических процес сов, протекающих на границе лития с органическим полупроводником, методом гальваностатического включения // Электрохимическая энергетика. – 2006. – 7, №4. – С.202-209.
2. Остафійчук Б.Л., Гасюк І.М., Кайкан Л.С. та ін. Mg-заміщені $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ шпінелі. Електричні та електрохімічні дослідження // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – 7, №2. – С.202-206.
3. Остафійчук Б.К., Кайкан Л.С., Гасюк І.М., Депутат Б.Я. Провідні та діелектричні властивості Mg-заміщених літій-залізних шпінелей // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – 8, №3. – С.471-476.
4. Ольшанская Л.Н. Положительные электроды для литиевых аккумуляторов: проблемы, направления выбора // Электрохимическая энергетика. – 2002. – 2, №2. – С.66 – 78.
5. Бушкова О.В., Андреев О.Л. и др. Химические взаимодействия в катодном полуэлементе литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. – 2005. – 5, №2. – С.74-84.
6. Mansour S.F. Frequency and Composition Dependence on the Dielectric Properties for Mg-Zn Ferrite // Egypt.J.Solids. – 2005. – 28, No 2. – P.263-273.
7. Гасюк І.М., Кайкан Л.С., Грабко Т.В. Вплив заміщення та режимів термообробки на провідні властивості залізо-літійової шпінелі // Фізика і хімія твердого тіла – 2007. – 8, №1. – С. 28-34.
8. Koops C.G. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies // Phys.Rev. – 1951. – 33, No 1. – P.121-124.