

УДК 547.791.8, 546.01.05+541.1363, 548.736:546.34'821'47

ISSN 1729-4428

І.М. Гасюк<sup>1</sup>, В.В. Угорчук<sup>1</sup>, О.М. Угорчук<sup>1</sup>, Л.С. Кайкан<sup>1,2</sup>, М.Я. Січка<sup>1</sup>, Т.В. Грабко<sup>1</sup>

## Визначення коефіцієнта дифузії іонів літію в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> методами циклічної вольтамперометрії та спектроскопії електродного імпедансу

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

<sup>2</sup>Спільна 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: [uhorchuk@rambler.ru](mailto:uhorchuk@rambler.ru)

Проаналізовано сучасні електроаналітичні методи, які дозволяють визначити швидкість дифузії літію в магнетиті. Проведено кінетичні дослідження методами імпедансної спектроскопії, ЦВА та ГІТТ; визначено концентраційну залежність коефіцієнта дифузії літію в магнетиті.

**Ключові слова:** магнетит, імпедансна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія, ГІТТ.

Стаття поступила до редакції 01.09.2010; прийнята до друку 15.12.2010.

### Вступ

Створення літій-іонного акумулятора (ЛІА) стимулювало роботи з розробки та дослідження твердофазних речовин, здатних зворотно поглинати катіони літію за електрохімічним механізмом і тому потенційно придатних до використання їх у ролі анодних і катодних матеріалів в літійових акумуляторах. Застосування таких електродних матеріалів оцінюється за рядом електрохімічних параметрів, таких як питома ємність, оборотність заряд-розрядного циклу, тривалість ефективного циклювання і ін. Оскільки всі ці параметри залежать від швидкості розряду і заряду електроду, виникає задача надійного вимірювання швидкості дифузії літію в матеріалі-матриці.

Інформацію про протікання дифузійних процесів в інтеркаляційних матеріалах найчастіше отримують, застосовуючи методи потенціостатичного переривчастого титрування (potentiostatic intermittent titration technique (PITT))[1-9], гальваностатичного переривчастого титрування (galvanostatic intermittent titration technique (GITT))[10-15], імпедансної спектроскопії [16-20], циклічної вольтамперометрії (ЦВА) за малих швидкостей розгортки [21-22], а також класичні методи спаду потенціалу [23] і спаду струму [24]. Раціональність застосування незалежних методів проаналізована у роботі [25]. Зауважимо, що навіть для електродів однакової природи виміряні значення коефіцієнта дифузії літію можуть суттєво відрізнитись на декілька порядків в залежності від застосованих технологій синтезу, розміру частинок,

електрохімічних методів дослідження. В зв'язку з цим цінними є такі дослідження, в яких використовується комплекс електроаналітичних методів, серед яких перевагу слід віддати малоамплітудним методикам, які не викликають значних концентраційних змін в сполуках впровадження.

Метод ЦВА дозволяє визначити швидкість дифузії тільки за визначених значень потенціалу електроду, які відповідають положенню максимуму струму на циклічній вольтамперограмі. Найсуттєвішим недоліком методу є проблема забезпечення умови малої зміни концентрації. Зміщення положення піків на шкалі потенціалів при збільшенні швидкості сканування, спостерігається для ультратонких електродів за мінімальних швидкостей розгортки, означає відхилення від початкового складу і надає знайденим параметрам змісту ефективних.

Дані про швидкість дифузії можна також отримати імпедансним методом шляхом аналізу параметрів вибраної електричної еквівалентної схеми, що моделює електрохімічну систему. Недоліком методу є неоднозначність інтерпретації його результатів: імпедансний відгук складної системи часто вдається задовільно описати декількома різними еквівалентними схемами. Наявність великої кількості змінних параметрів робить обчислені значення коефіцієнтів дифузії недостатньо надійними.

Тому методи циклічної вольтамперометрії і імпедансної спектроскопії слід застосовувати в ролі

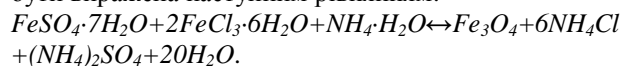
додаткових до імпульсних. В зв'язку з цим цінними є такі дослідження, в яких використовується комплекс електроаналітичних методів, серед яких перевагу слід віддати малоамплітудним методикам, які не викликають значних концентраційних змін в сполуках впровадження.

Таким чином, в літературі можна зустріти різні, частіше, суперечливі дані про вплив потенціалу і концентрації літію в катодній речовині на її транспортні характеристики.

В даній роботі ставилась задача визначення коефіцієнта дифузії іонів літію в каналну структуру магнетиту із застосуванням різних сучасних електрохімічних методів аналізу (ЦВА і спектроскопії електродного імпедансу) та проведення порівняльного аналізу отриманих результатів.

## I. Методика експерименту

*Синтез катодного матеріалу.* Синтез магнетиту здійснювався методом хімічного осадження із суміші водних розчинів сульфату заліза (II), хлориду заліза (III) шляхом додавання отриманої суміші до водного розчину із надлишком аміаку. Хімічна реакція може бути виражена наступним рівнянням:



Формування фази магнетиту контролювали рентгенофазовим аналізом. Дифрактограму отримували з використанням установки ДРОН-3М в автоматичному прецизійному режимі методом порошку в геометрії Бреґга-Брентано із застосуванням  $Cr K_{\alpha}$  - випромінювання. Розшифрування рентгенограм проводилось за програмним пакетом *FullProf 1.10*.

Мессбауерівські спектри  $Fe^{57}$  знімалися на спектрометрі MS1104-Em при температурі 300K. Значення ізомерного зсуву визначалися відносно  $\alpha$ -Fe з використанням джерела  $\gamma$ -квантів  $Co^{57}$  у матриці Cr. Математична процедура розділення спектрів та обчислення їх параметрів проводилася з використанням універсальної комп'ютерної програми Univem MS-2,07.

*Електрохімічні дослідження.* Вимірювання інтеркаляційно-розрядних характеристик електрохімічної системи катоду на основі  $Fe_3O_4$  / електроліт / металічний літій здійснювався за двоелектродною схемою. Електрохімічна комірка, сформована у герметичному скляному боксі, містила літєвий анод і катод. Анод виготовляли із металічного літію, напесованого на очищену нікелеву сітку. До сітки попередньо приварювали молібденові стержні діаметром 0,5мм, які служили струмовиводами. При виготовленні катоду використовували ту ж нікелеву сітку із молібденовим електродом, на яку наносили гомогенізовану пульпу із досліджуваної речовини і 2% ацетеленової суспензії тefлону у ролі зв'язуючої речовини. Для довготривалих досліджень процесу інтеркаляційного циклювання отриманого матеріалу був вибраний електроліт -1M розчин  $LiBF_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоні, завдяки чому забезпечувалась висока

оборотність процесів заряду-розряду елементу [26]. Комірки герметизувалися гумовими притертими корками, через які назовні виводилися молібденові електроди. Всі технологічні операції з виготовлення комірок здійснювалися в осушеному рукавичному боксі з аргоною атмосферою. Після герметизації джерела струму витримувалися при кімнатній температурі протягом 24 год., а тоді розряджались в гальваностатичному режимі з густиною струму  $10 \text{ мкА/см}^2$  до мінімальної напруги  $1,5 \text{ В}$ . Гальваностатичні заряд-розрядні криві автоматично реєстрували за допомогою багатоканальної комп'ютеризованої установки для циклювання. Особливості будови приладу та принцип його роботи детально описані в роботах [27-29]. Макети циклювали в інтервалі потенціалів електродів  $1,50$ - $4,00\text{В}$  за температури  $20^\circ\text{C}$ .

Імпедансні вимірювання виконані за допомогою електрохімічного комплексу AUTOLAB PGSTAT 30 з модулем FRA 2 з потенціостатичною поляризацією робочого електроду в частотному діапазоні від  $0,01 \text{ Гц}$  до  $100 \text{ кГц}$ . Амплітуда напруги змінного сигналу складала  $10 \text{ мВ}$ .

Елементи еквівалентної схеми електричної комірки знаходили шляхом мінімізації середньквадратичного відхилення модуля вимірюваного імпедансу від модуля імпедансу, обчисленого для запропонованої еквівалентної схеми, з використанням комп'ютерної програми Zview 2.2 (Scribner Associates Inc., USA).

Спектри імпедансу реєстрували на першому і другому розрядно-зарядних циклах при різних потенціалах, а також по мірі циклювання на різних циклах при декількох фіксованих значеннях потенціалу.

## II. Короткі теоретичні основи методів аналізу

*Метод ЦВА.*

У випадку інтеркаляційних сполук метод використовується в основному для швидкої оцінки оборотності процесу інтеркаляції/деінтеркаляції, хоча його часто застосовують і для демонстрації ступінчатого характеру процесу впровадження гостьових частинок, які супроводжуються міжфазними переходами. Характеристичною величиною методу потенціометрії є положення піку струму [30]. Провівши дослідження за різних швидкостей розгортки і отримавши лінійну залежність струму піку  $i_p$  від кореня квадратного швидкості розгортки потенціалу  $u$ , можна розрахувати значення коефіцієнту дифузії частинок за наступним співвідношенням:

$$i_p = \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{3/2} T^{1/2}} D^{1/2} A c_{Ox} u^{1/2} \quad (1)$$

де  $i_p$  є пік струму,  $R$  – універсальна газова стала,  $T$  – абсолютна температура,  $n$  – число носіїв заряду,  $A$  –

площа контакту між катодом і електролітом (тут це є геометрична площа електроду),  $c_{Li}$  – концентрація іонів літію в катоді ( $0,024$  моль·см<sup>-3</sup>, розрахована з об'єму елементарної комірки Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), і  $u$  – швидкість сканування потенціалу (В·с<sup>-1</sup>). Зміст початкової концентрації  $c_0$  є різним для різних півциклів. Для катодного процесу  $c_0$  – початкова концентрація вакантних місць в інтеркалаті. При анодному струмі  $c_0$  – вихідна концентрація літію в інтеркалаті.

Вважаючи процес оборотнім, можна записати для температури 25°C:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_{Li}^{1/2} C_{Li} u^{1/2} \quad (2)$$

Метод ЦВА не дозволяє встановити концентраційну залежність коефіцієнта дифузії, а дає деяке усереднене значення  $D$ . В такому випадку слід застосовувати інші методи дослідження.

*Метод спектроскопії електродного імпедансу.*

Як відомо [31], властивості досить широкого ряду систем, особливо електрохімічних, зручно вивчати за відгуком цієї системи на зовнішній синусоїдальний сигнал. В цьому плані найбільш доцільним є використання методу імпедансної спектроскопії для розв'язання вказаної вище задачі, 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 схемами з різним набором параметрів. Така неоднозначність вважається недоліком методу, оскільки ускладнює перевірку моделі системи, таким чином, надає параметрам ЕЕС певного визначеного фізичного змісту. Не слід вважати, що велика кількість параметрів є кращою, оскільки модель стає надійнішою при мінімізації кількості елементів ЕЕС. Для мотивованого вибору моделі необхідно дослідити поведінку системи при зміні потенціалу або концентрації. В літературах [18, 32] 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. В такому випадку, із вимірних значень уявної складової імпедансу ( $\text{Im}Z$ ) можна розрахувати коефіцієнт дифузії літію.

Частотна залежність  $\text{Im} Z$  виражається співвідношенням:

$$-\text{Im} Z = \frac{W}{\sqrt{4\pi f}}, \quad (3)$$

де  $W$  – константа Варбурга,  $f$  – частота змінного струму.

Константа Варбурга, в свою чергу, пов'язана із залежністю рівноважного потенціалу  $E$  від концентрації дифундуючої частинки (в нашому випадку літію)  $c$ :

$$W = \frac{-dE/dc}{F\sqrt{D}}, \quad (4)$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії літію в катоді.

Зв'язок між  $E$  і  $c$  визначається із квазірівноважної розрядної кривої (тобто залежності  $E$  від пропущеного заряду  $Q$ ).

Очевидно, що

$$dQ = dc n F / r \quad (5)$$

де  $r$  – густина катодного матеріалу.

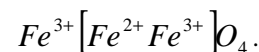
Комбінація рівнянь (3)-(5) дає наступний вираз для коефіцієнта дифузії:

$$D = \frac{(dE/dQ)^2}{2r^2 W^2} = \frac{(dE/dQ)^2}{4\pi f r^2 (\text{Im})^2} \quad (6)$$

### III. Результати експерименту та їх обговорення

Рентгенівські дифрактограми зразків показано на рис. 1.

Синтезована речовина є високодефектною фазою зі структурою шпінелі (просторова група Fd3m). Із повнопрофільного аналізу Рітвельда обчислено наступний найбільш імовірний розподіл катіонів за тетраедричними (А) та октаедричними (В) позиціями структури типу шпінелі



Вимірний параметр ґратки  $a$  шпінельної фази узгоджується з даними, представленими Blasse [33] і становить  $8,396 \pm 0,001$  нм

На рис. 2 наведено мессбауерівський спектр від  $\text{Fe}^{57}$  знятий при кімнатній температурі. Результати розшифрування представлені в табл. 1. Спектр

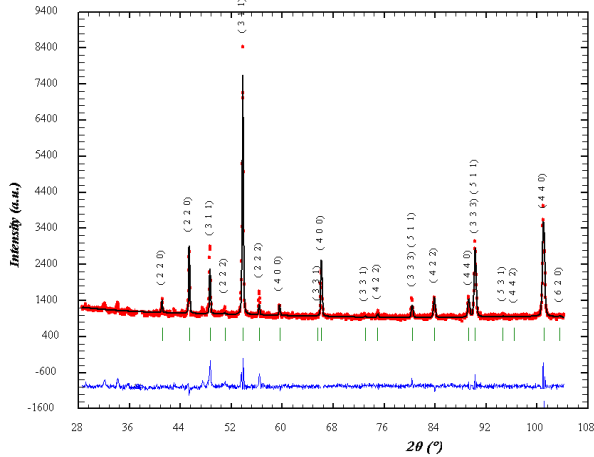


Рис. 1. Експериментальна дифрактограма від  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

складеться з чотирьох магнітних підспектрів і одного парамагнітного дублету. Секстиплети із значеннями магнітних полів  $H_1=491$  кЕ і  $H_2=463$  кЕ відповідають октаедричному та тетраедричному оточенню  $\text{Fe}^{57}$  в об'ємі матеріалу. Ці значення досить добре узгоджуються з результатами досліджень [34] проведених для шпінельних структур. Деяко менші значення магнітних полів  $H_3=485$  кЕ  $H_4=450$  кЕ, очевидно відповідають тетра і окта оточенню заліза що знаходяться на поверхні кристалітів. Наявність обірваних надобмінних зв'язків є причиною зменшення значень магнітних полів в цих

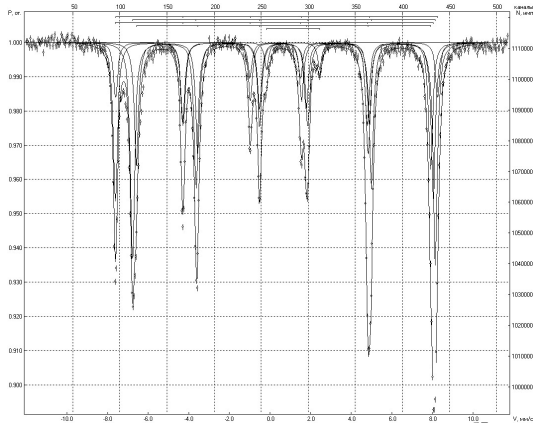


Рис. 2. Мессбауерівський спектр від  $\text{Fe}^{57}$  при кімнатній температурі.

положеннях. Парамагнітний дублет з великим квадруполем є атрибутом стану залізу  $\text{Fe}^{2+}$ , що зазвичай є присутній у магнетиті. Такий характерний вигляд мессбауерівських спектрів є свідченням малих розмірів зерен синтезованого матеріалу.

На рис. 3 наведені циклічні вольтамперограми комірки з катодом на основі магнетиту при різних швидкостях розгортки потенціалу. Криві отримані на

1-му і наступних циклах, таким чином, вони

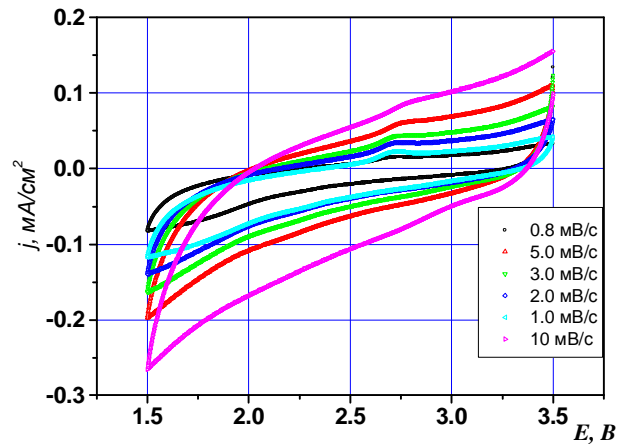


Рис. 3. Циклічні вольтамперограми  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  електроду, отримані за різних швидкостей розгортки потенціалу ( $t=25^\circ\text{C}$ ).

відображають процес інтеркаляції-деінтеркаляції літію в магнетит після формування на катоді пасивуючої плівки. Катодна частина кривої відноситься до процесу інтеркаляції літію, анодна – відображає процес електрично-стимульованої екстракції літію із магнетиту. Як видно з рисунка, із збільшення швидкості сканування висота і площа редокс піка збільшується внаслідок того, що площа піка, поділена на швидкість сканування дає ємність джерела струму, а вона повинна бути сталою. Більше того, анодний пік зсувається в область вищих потенціалів, а відповідний катодний – до нижчих значень. Це означає, що незворотність процесу зростає, і більше проявляється при високих швидкостях сканування. Це є наслідком того, що іони літію не можуть повністю видалитись/впровадитись з/в електроду в процесі часового інтервалу при високих швидкостях сканування. Із наведених даних випливає, що необоротність, швидше за все, пов'язана з обмеженнями дифузії іонів літію в твердій фазі шпінелі. Однак кількісний аналіз коефіцієнта дифузії є ускладнений в зв'язку із проблемою забезпечення умов малої зміни концентрації. Зміщення положення піків на шкалі потенціалів при збільшенні швидкості сканування спостерігається навіть для ультратонких електродів за мінімальних швидкостей розгортки

Таблиця  
Параметри мессбауерівських спектрів від  $\text{Fe}^{57}$  при кімнатній температурі

Ім'я	$I_s$ , мм/с	$Q_s$ , мм/с	H, кЕ	S відн.,%	G, мм/с
Sextet_1	0.2808	0.0460	491.23	13.79	0.1746
Sextet_2	0.6928	0.0260	463.29	38.91	0.3472
Sextet_3	0.2236	0.0087	485.43	19.56	0.2171
Sextet_4	0.6419	0.0023	449.90	25.57	0.3839
Doublet_1	1.1434	2.6113	–	2.17	0.2452

потенціалу [35], що означає відхилення від початкового складу електроду і надає обчисленим параметрам змісту ефективних. Швидкість розгортки потенціалу,  $\sim 0,8$  мВ/с є надто високою і не дає можливості виділити катодний пік як окремих, оскільки він є надто уширеним.

З ретельного аналізу рис. 3, проглядається малоінтенсивний, але чітко окреслений анодний пік. Як показано на рис. 4., пік струму ( $i_p$ ) має лінійну залежність від кореня квадратного швидкості сканування  $u^{1/2}$ , що є типовим для рівноважної залежності інтеркаляційного типу електродів.

Якщо перенесення заряду через границю є доволі швидким і обмеження швидкості викликане дифузією літію в електроді, залежність між піком струму і швидкістю розгортки потенціалу визначається виразом (2).

На основі рівняння (1) і нахилу залежності  $i_p$  від  $u^{1/2}$  (рис.4), розраховано анодний коефіцієнт дифузії ( $D_{Li^+}$ ) (А), що становлять  $2,06 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>.

Цікавим є встановлення динаміки зміни значення коефіцієнта дифузії від ступеня гостьового навантаження іонами  $Li^+$  в процесі роботи джерела струму. З цією метою здійснювалась електрохімічна інтеркаляція іонів літію в магнетит зі зняттям спектрів імпедансу в процесі впровадження.

На рис.5 наведено катодну гальваностатичну криву розряду першого циклу разом із спектрами

імпедансу, отриманими в різних її точках. Для досягнення квазірівноважного процесу вибрано оптимальну густину розрядного струму  $j = 10$  мкА/см<sup>2</sup>. Катодна крива першого циклу має

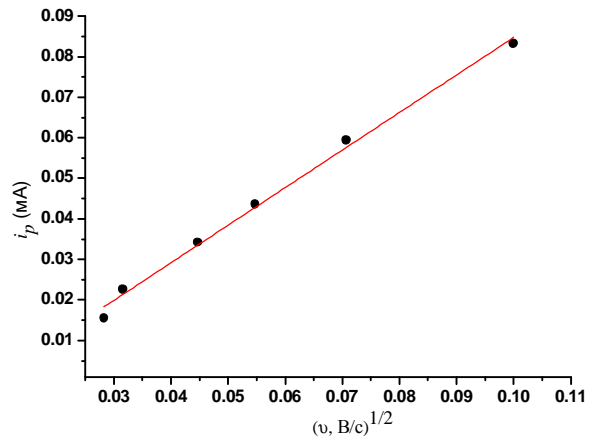


Рис. 4. Залежність анодного струму в піку ЦВА від швидкості розгортки потенціалу. Суцільна крива є лінійною апроксимацією експериментальної залежності.

характерний вигляд: різкий спад потенціалу від початкового значення близько 3.6 В до 3.0 В, потім незначне зростання потенціалу і наступне повільне зміщення в негативну сторону. Перша ділянка характеризує процес зміни заряду подвійного електричного шару і повільного відновлення

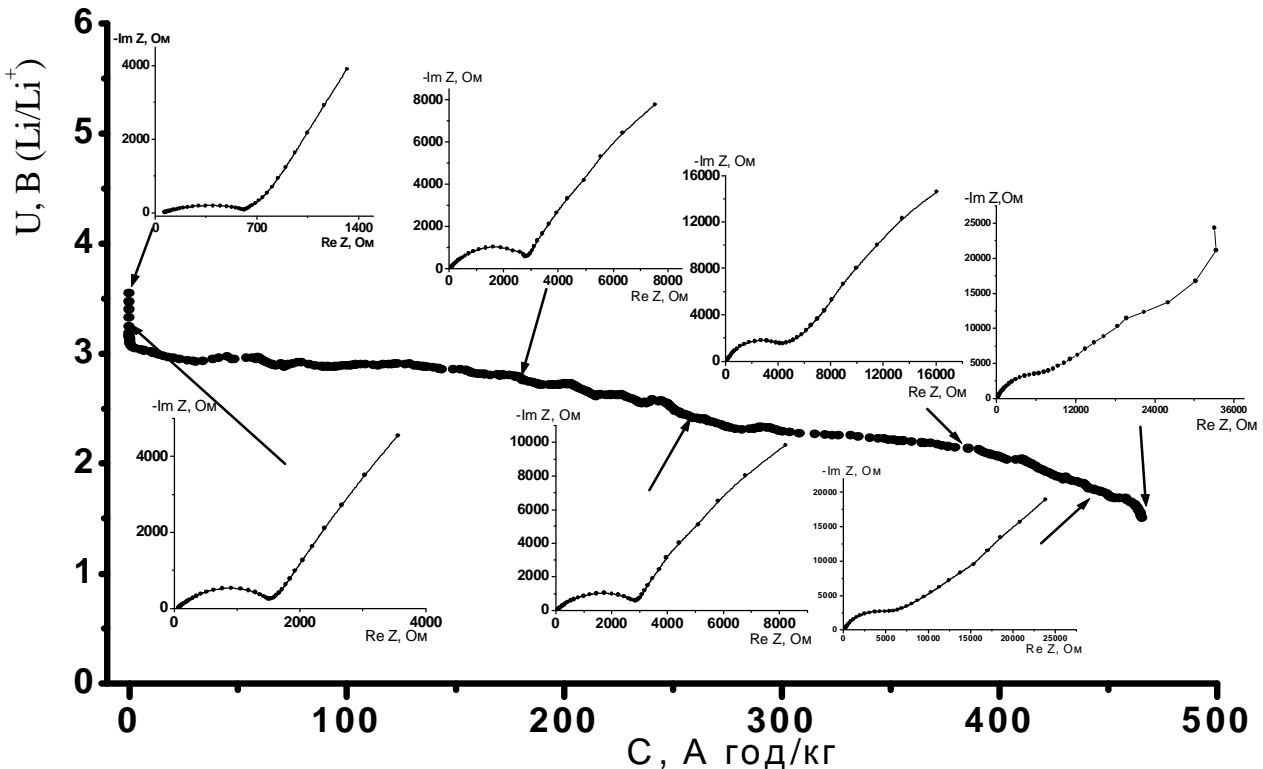
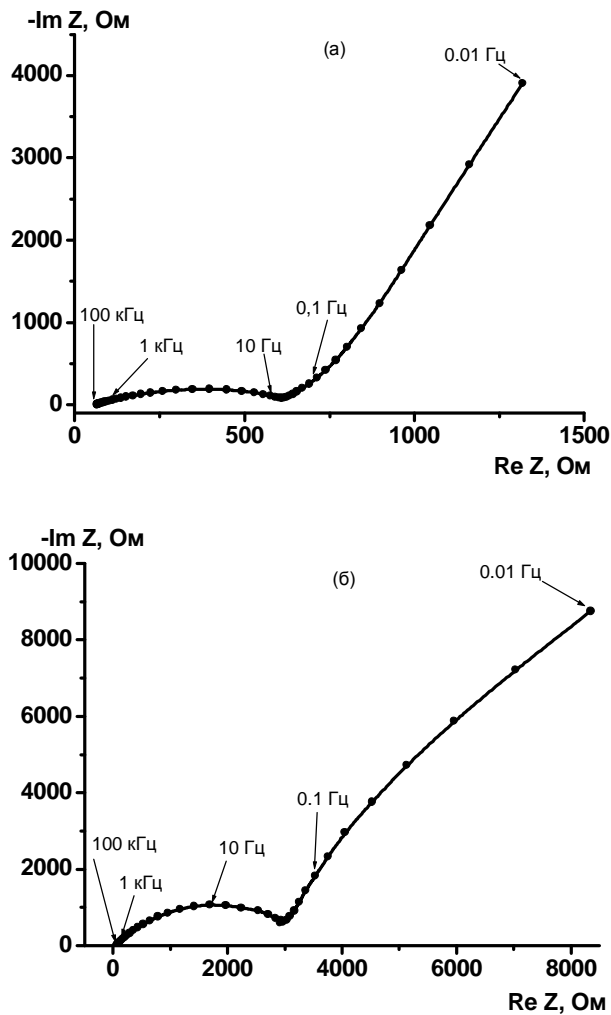


Рис. 5. Розрядна крива, отримана в гальваностатичному режимі, і годографи імпедансу, записаних для різних стадіях інтеркаляції літію у структуру магнетиту.



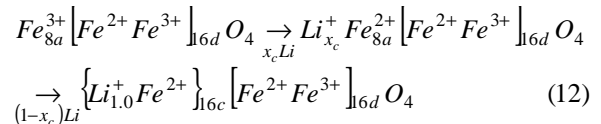
**Рис. 6.** Годографи імпедансу, отриманих на першому циклі розряду при потенціалах 3,600 (а) і 2,600 В (б). Точки – експериментальні значення, криві – розрахунок згідно еквівалентної схеми, приведеної на рис. 7.

електроліту (імовірно завдяки домішкам в ньому). На другій (похилій) ділянці поряд з відновленням електроліту відбувається інтеркаляція іонів літію.

Процес електрохімічної інтеркаляції іонів літію в магнетит проходить за наступною окисно-відновлювальною реакцією:



При розряді, поверхня граней  $Fe_3O_4$  покривається  $Li_2O$  і на поверхні граней  $Fe_3O_4$  відкладаються окремі металічні частинки  $Fe$ , подібно як у джерелі струму на  $CuO$  [36]. Виміряна напруга відкритого кола становить близько 3,0 В, що є відносно високою і співмірною до потенціалу окислення  $Li$ . Отже, відносно високий потенціал такого джерела струму є наслідком окислення літію до форми  $Li_2O$ . Шляхи можливої міграції іонів літію в структурі катоду відображено наступною структурною схемою [37]:



Слід зауважити, що шпінельна фаза трансформується у фазу типу кам'яної солі після додавання одного атома літію на формульну одиницю шпінелі. При критичній концентрації  $x_c$ , яка була виявлена при малих значеннях ( $<0.1$ ), іони  $8a-Fe^{3+}$  одночасно зміщуються до  $16c$  позицій [36].

На рис 6 у збільшеному масштабі зображено годографи імпедансу, отримані при потенціалах 3,500 і 2,600 В. В обох випадках високочастотна область годографа являє собою спотворене півколо, центр якого розміщений нижче осі абсцис.

Низькочастотна частина годографа, отримана при потенціалі 3.600 В, близька до лінійної з кутом нахилу  $\sim 47^\circ$ . Низькочастотну частину годографа, отриману при потенціалі 2,600 В, тобто в умовах можливого протікання процесу впровадження літію, можна представити дугою кола великого радіусу. Відзначимо, що в процесі інтеркаляції “високочастотне півколо” спотворюється настільки, що його можна розглядати як суперпозицію двох півкіл, центри яких не співпадають. Діаметр першого (найбільш високочастотного) півкола є суттєво меншим за діаметр другого півкола. Поява додаткового кола, найімовірніше, викликана насиченням катоду літієм з утворенням взаємного чергування областей з різним значенням провідності.

Вигляд годографів імпедансу, які відносяться до різних потенціалів на різних стадіях циклювання, дозволив запропонувати узагальнену еквівалентну схему (рис.7.) що описувала б всі отримані годографи імпедансу, яка складається із чотирьох послідовних ланок. Перша ланка еквівалентної схеми  $R$  – опір електроліту та інші омичні опори, що не входять у подвійний електричний шар і дифузійну область. Друга ланка еквівалентної схеми – паралельна комбінація опору  $R_1$  і елемента з постійним зсувом фази (CPE – constant phase element)  $Q_1$ . Третя ланка відповідає високочастотній комбінації опору  $R_2$  і CPE  $Q_2$ . Четверта ланка еквівалентної схеми є паралельною комбінацією  $R_3$  і CPE  $Q_3$ . Ця ланка відповідає низькочастотній частині годографа імпедансу. Кожний елемент CPE характеризується показником степеня, відповідно  $n_1$ ,  $n_2$  і  $n_3$ . Про фізичний зміст трьох послідовних ланок можна судити за залежностями елементів еквівалентної схеми від потенціалу [32].

Показник степеня  $n_i$  за всіх випадків є близьким до одиниці, тому з достатньо хорошим наближенням CPE  $Q_i$  можна описати деякою сталою ємністю  $C_i$ . В області потенціалів впровадження літію (1,500-3,00



**Рис. 7.** Еквівалентна електрична схема електрохімічної комірки.



В) ця ємність практично не залежить від потенціалу (зміна знаходиться в межах експериментального розкиду). Його значення становить 15-28 мкФ/см<sup>2</sup>. Можна припустити, що це – ємність подвійного електричного шару на межі магнетиту і пасивуючої плівки, яка володіє властивостями твердого електроліту. Тоді опір  $R_1$  – опір перенесення заряду на вказаних границях при інтеркаляції.

Третій ланці еквівалентної схеми можна приписати проходження заряду через пасивуючу плівку. Елемент СРЕ  $Q_2$  характеризується показником  $n_2$ , зі значенням 0.69-0.86. Зміна показників степеня  $n_1$ ,  $n_2$  і  $n_3$  в процесі розряду представлено на рис. 8.

Нарешті, остання, четверта ланка еквівалентної схеми швидше за все відображає твердофазну дифузію літію в магнетиті. Елемент СРЕ  $Q_3$  в більшості випадків характеризується показником степеня  $n_3$ , близьким до 0.7.

На рис. 5 наведено експериментальні значення компонентів імпедансу і розраховані значення за еквівалентною схемою, які достатньо добре співпадають із експериментальними.

Якщо припустити, що початкова ділянка

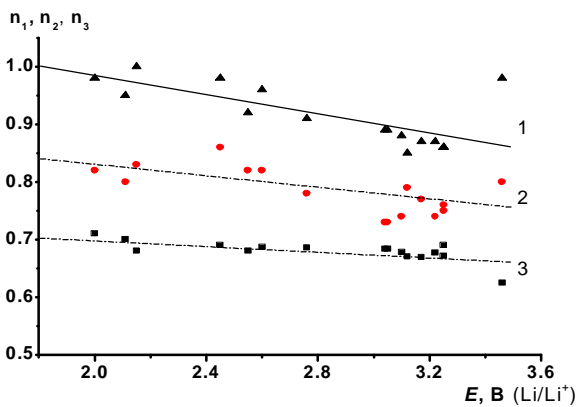


Рис. 8. Обчислені значення показника степеня  $n_1$ , (1)  $n_2$  (2) і  $n_3$  (3) в процесі розряду.

низькочастотного відрізка годографів є лінійною, то використовуючи вираз (6) можна розрахувати коефіцієнт дифузії літію. Розрахований коефіцієнт дифузії при фіксованому значенні потенціалу 3.14 В складає  $(3-4) \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ . Слід врахувати, що коефіцієнт дифузії літію в магнетит, як і у інші оксидні матеріали, очевидно, залежить від потенціалу, тобто від ступеня літіювання (рис.9). Залежність  $D(x)$  від концентрації літію можна пояснити з наступних міркувань: із збільшенням концентрації літію в матеріалі зростає ступінь делокалізації мобільних носіїв за рахунок зниження ефективної маси заряджених частинок і активаційного бар'єру провідності, що полегшує процес. При подальшому зростанні концентрації впровадженого реагенту і зсуву рівня Фермі в матеріалі в бік зони провідності, відбувається заповнення "розрихленої"  $\pi$ -орбіталі у відповідності із діаграмою хімічних зв'язків в оксиді. При цьому зростає електронна провідність, але знижується швидкість дифузійного масопереносу.

Крайня, низькочастотна частина годографів відхиляється від прямої, яка відповідає імпедансу Варбурга за умови напівнескінченної дифузії. Таке відхилення може бути пов'язано із тим, що при низьких частотах умова напівнескінченної дифузії вже не виконується, оскільки товщина катоду стає співмірною із характерною довжиною дифузії. В такому випадку  $Q_3$  слід розглядати як скінченний

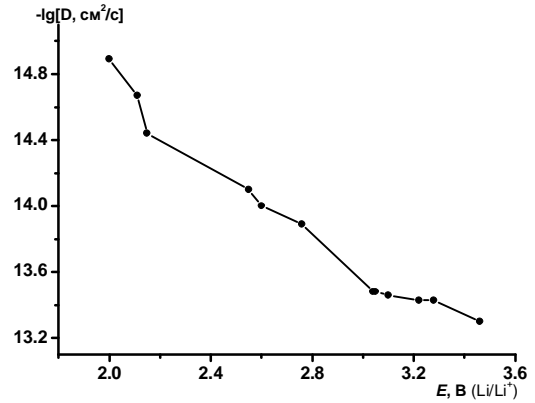


Рис. 9. Залежність хімічного коефіцієнту дифузії літію у магнетиті від потенціалу  $Li$  електроду відносно катоду.

елемент з постійним зсувом фаз. Частотна умова переходу від напівнескінченної до скінченної дифузії:

$$f \leq \frac{1}{pD} \left( \frac{s(dE/dQ)}{dr(\text{Im})} \right)^2 \quad (13)$$

Де  $\sigma$  – питома провідність магнетиту,  $\delta$  – товщина катоду. Як показує оцінка, яка проведена за формулою (13), перехід до скінченної дифузії може наступити при частотах порядку 0.06 Гц, що узгоджується з даними представленими на рис.6.

Коефіцієнт дифузії іонів літію в магнетит визначений за допомогою двох незалежних методик, свідчить що, його значення визначене в зворотньому процесі інтеркаляції (деінтеркаляція) є на порядок нижчим і може бути пов'язане із необоротністю заряд-розрядного циклу.

## Висновки

На основі потенціодинамічних вимірювань за різних швидкостей розгортки потенціалу, а також методом імпедансної спектроскопії визначено коефіцієнт дифузії іонів літію у магнетиті  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  що складає  $2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$  і  $4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$  для обох методів, відповідно, що цілком узгоджуються за порядком величини з літературними даними для структур шпінельного типу. Значення коефіцієнту дифузії, визначеного потенціодинамічним методом у випадку деінтеркаляції літію приблизно на порядок менший, ніж для процесу інтеркаляції, що може бути свідченням деякої втрати ємності при циклічному режимі роботи. Однак, близькість отриманих значень свідчить про коректність використаних методик та

надійність результату. Незначні відмінності у значеннях коефіцієнту дифузії при розряді електрохімічної комірки говорить про можливість використання магнетиту у ролі електродної речовини перезаряджувальних хімічних джерел струму.

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;

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

**Угорчук О.М.** – здобувач кафедри Матеріалознавства і новітніх технологій;

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

**Січка М.Я.** – аспірант кафедри Матеріалознавства і новітніх технологій;

**Грабо Т.В.** – аспірант кафедри Матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] Tang S.B. Study on Li<sup>+</sup>-ion diffusion in nano-crystalline LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin film cathode grown by pulsed laser deposition using CV, EIS and PITT techniques / S.B. Tang, M.O. Lai, L. Lu. // *Materials Chemistry and Physics*, 111, pp. 149-153 (2008).
- [2] Sung-Woo Kim. Analysis of cell impedance measured on the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> film electrode by PITT and EIS with Monte Carlo simulation / Sung-Woo Kim, Su-II Pyun // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 528, pp. 114-120 (2002).
- [3] Rui X.H. Analysis of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> cathode material / X.H. Rui, N. Ding, J. Liu, C. Li, C.H. Chen // *Electrochimica Acta.*, 55, pp. 2384-2390 (2010).
- [4] Churikov A.V. Application of pulse methods to the determination of the electrochemical characteristics of lithium intercalates / A.V. Churikov, A.V. Ivanishev // *Electrochimica Acta.*, 48, pp. 3677-3691 (2003).
- [5] Deiss E. Spurious potential dependence of diffusion coefficients in Li<sup>+</sup> insertion electrodes measured with PITT / E. Deiss // *Electrochimica Acta*, 47, pp. 4027-4034 (2002).
- [6] Jing-Jun Zhang. Electrochemical kinetics study of Li-ion in Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> electrode of lithium batteries by PITT and EIS / Jing-jun Zhang, Ping He, Yong-yao Xia // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 624, pp. 161-166 (2008).
- [7] Придатко К. И. Определение скорости диффузии лития импульсным потенциостатическим методом / К.И. Придатко, А.В. Чуриков, М.А. Волгин // *Электрохимическая энергетика*, 3(4), сс. 184-191 (2003).
- [8] Электрохимический импеданс / [З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В. Елкин] – Наука, М. 331 с. (1991).
- [9] Han B. C. Electrochemical modeling of intercalation processes with phase field models / B. C. Han, A. Van der Ven, D. Morgan, G. Ceder // *Electrochimica Acta.*, 49, pp. 4691-4699 (2004).
- [10] Чуриков А.В. К определению коэффициента диффузии лития в интеркалируемых материалах / А. В. Чуриков // *Электрохимическая энергетика*, 3(3), сс.124-131 (2003).
- [11] Deiss E. Spurious chemical diffusion coefficients of Li<sup>+</sup> in electrode materials evaluated with GITT / E. Deiss // *Electrochimica Acta.*, 50, pp. 2927-2932 (2005).
- [12] F. Varsano F. Decker E. Masetti F. Croce Lithium diffusion in cerium–vanadium mixed oxide thin films: a systematic study // *Electrochimica Acta.*, 46, 2069-2075 (2001).
- [13] Xie J. Li-ion diffusion kinetics in LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films prepared by pulsed laser deposition / J. Xie, K. Kohno, T. Matsumura, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto // *Electrochimica Acta.*, 54, pp. 376-381 (2008).
- [14] Churikov A.V. Determination of lithium diffusion coefficient in LiFePO<sub>4</sub> electrode by galvanostatic and potentiostatic intermittent titration techniques / A.V. Churikov, A.V. Ivanishev, I.A. Ivanisheva, V.O. Sycheva, N.R. Khasanova, E.V. Antipov // *Electrochimica Acta.*, 55, pp. 2939-2950 (2010).
- [15] Artuso F. Fe-containing CeVO<sub>4</sub> films as Li intercalation transparent counter-electrodes / F. Artuso, G. Picardi, F. Bonino, F. Decker, S. Bencic, A. Surca Vuk, U. Opara Krasovec, B. Orel // *Electrochimica Acta.*, 46, pp. 2077-2084 (2001).
- [16] Fabio La Mantia. Impedance spectroscopy on porous materials: A general model and application to graphite electrodes of lithium-ion batteries / Fabio La Mantia, Jens Vetter, Petr Novak // *Electrochimica Acta.*, 53, pp. 4109-4121 (2008).
- [17] Кулова Т. Л. Интеркаляция лития в тонкие пленки аморфного кремния: исследование методом спектроскопии электрохимического импеданса / Т. Л. Кулова, Ю.В. Плесков, А.М. Скундин, Е.И. Торуков, О.И. Коньков // *Электрохимия*, 42(7), сс. 791-798 (2008).
- [18] Иванищев А.В. Импедансная спектроскопия литий-углеродных электродов / А. В. Иванищев, А. В. Чуриков, И. А. Иванищева, К. В. Запис, И. М Гамаюнова // *Электрохимия*, 44(5), сс. 553-568 (2008).
- [19] Xie J. Li-ion diffusion kinetics in LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films prepared by pulsed laser deposition / J. Xie, K. Kohno, T. Matsumura, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto // *Electrochimica Acta.*, 54, pp. 376-381 (2008).
- [20] Н.В. Корвин. Интеркаляция в катодные материалы. Коэффициент диффузии лития // *Электрохимия*, 35(6), сс. 738-745 (1999).



- [21] Чуриков А. В. Кинетика электрохимического внедрения лития в тонкие слои оксида вольфрама (VI) / А. В. Чуриков, А.В. Иванищев, И.А. Иванищева, К.В. Запис, И.М. Гамаюнова, В.О. Сычева // *Электрохимия*, 4(5), сс. 574-586 (2008).
- [22] Зобенкова В.А. Интеркаляция лития в диоксид титана: исследование электрохимическими и фотоэлектрохимическими методами / В.А. Зобенкова, А.В. Чуриков // *Электрохимическая энергетика*, 4(1), сс. 29-35 (2004).
- [23] Wang Q. Determination of chemical diffusion coefficient of lithium ion in graphitized mesocarbon microbeads with potential relaxation technique / Q. Wang, H. Li, X. Huang, L. Chen // *J. Electrochem: Soc.*, 148(7), pp. A737-A741 (2001).
- [24] Machill S. In situ electrochemical characterization of lithium-alloying materials for rechargeable anodes in lithium batteries / S. Machill, D. Rahner // *Journal of Power Sources*, 54(2), pp. 428-432 (1995).
- [25] Коровин Н.В. Интеркаляция в катодные материалы. Коэффициент диффузии лития / Н. В. Коровин // *Электрохимия*, 35(6), 738-746 (1999).
- [26] Дубасова В.С. Исследование поведения литий-марганцевых шпинелей в качестве материала литий-ионных аккумуляторов / В.С. Дубасова, Е.В. Махонина, В.С. Первов и др. // *Электрохимическая энергетика*, 2(3), сс. 111-115 (2002).
- [27] Гасюк И.М. Автоматизированная многоканальная установка циклирования электрохимических ячеек / И. М. Гасюк, В. В. Угорчук, Ю. И. Стрелецкий [и др.] // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, 115(3), сс. 8-10 (2007).
- [28] 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).
- [29] 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, 2006. –315с.
- [30] Галос. Теоретические основы электрохимического анализа. Мир, М. 552 с. (1974)
- [31] Coverdale R.T. An improved model for simulating impedance spectroscopy / R.T. Coverdale, H. M. Jennings, E. J. Garboczi // *Computational Materials Science*, 3, pp. 465-474 (1995).
- [32] Кулова Т.Л. Интеркаляция лития в тонкие пленки аморфного кремния: исследование методом спектроскопии электрохимического импеданса / Т. Л. Кулова, Ю. В. Плесков, А. М. Скундин, Е. И. Теруков, О. И. Коньков // *Электрохимия*, 42(7), сс. 791-798 (2006).
- [33] Бляссе Ж. *Кристаллохимия феррошпинелей*. Пер. с англ. Металлургия, М. 184с. (1968).
- [34] Николаев В.И. Об оценке размеров наночастиц с помощью эффекта Мессбауэра / В.И. Николаев, А.М. Шипилин, И.Н. Захарова // *Физика твердого тела*, 43 (8), сс. 1455-1457 (2001).
- [35] Levi M. D. Diffusion Coefficients of Lithium Ions during Intercalation into Graphite Derived from the Simultaneous Measurements and Modeling of Electrochemical Impedance and Potentiostatic Intermittent Titration Characteristics of Thin Graphite Electrodes / M. D. Levi and D. Aurbach // *J. Phys. Chem. B.*, 101(23), pp. 4641-4647 (1997).
- [36] Ito S. Lithium battery having a large capacity using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as a cathode material / S. Ito, K. Nakaoka, M. Kawamura, K. Ui, K. Fujimoto, N. Koura // *Journal of Power Sources*, 146, pp. 319-322 (2005).
- [37] Islam M. S. Lithium Insertion into Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / M. S. Islam // *Journal of Solid State Chemistry*, 7, pp. 180-189 (1988).

I.M. Gasyuk<sup>1</sup>, V.V. Ugorchuk<sup>1</sup>, O.M. Ugorchuk<sup>1</sup>, L.S. Kaykan<sup>1,2</sup>, M.J. Sichka<sup>1</sup>,  
T.V. Hrabko<sup>1</sup>

## Determination of Coefficient of Lithium Ions Diffusion in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by the Methods of Cyclic Voltamperometry and Spectroscopy of Electrode Impedance

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

<sup>2</sup>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: [uhorchuk@rambler.ru](mailto:uhorchuk@rambler.ru)

The modern electroanalytical methods, which allow to determine the rate of lithium diffusion in magnetite, are analyzed. The kinetic researches by the methods of impedance spectroscopy, CVA and GITT are carried out, concentration dependency of diffusion coefficient of lithium in magnetite is determined.