

УДК 541.136

ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТА ДИФУЗІЇ ІОНІВ ЛІТІЮ В КАТОДНОМУ МАТЕРІАЛІ НА ОСНОВІ Fe_3O_4

І. М. Гасюк

Кандидат фізико-математичних наук, доцент*

Контактний тел.: (0342) 50-40-22

E-mail: gasuykim@rambler.ru

В. В. Угорчук

Кандидат фізико-математичних наук, викладач*

Контактний тел.: (0347) 52-46-73

E-mail: uhorchuk@rambler.ru

О. М. Угорчук

Контактний тел.: (0347) 52-46-73

Л. С. Кайкан

Кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий

співробітник

Спільна лабораторія фізики магнітних плівок

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України**

Контактний тел.: 068-234-86-59

М. Я. Січка

Аспірант*

Б. Я. Депутат

Аспірант*

*Кафедра матеріалознавства і новітніх технологій**

**Прикарпатський національний університет

ім. Василя Стефаника

вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025

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

Ключові слова: магнетит, імпедансна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія, GITT

Проанализированы современные электроаналитические методы, позволяющие определить скорость диффузии лития в магнетите. Проведены кинетические исследования методами импедансной спектроскопии, ЦВА и GITT; определена концентрационная зависимость коэффициента диффузии лития в магнетите

Ключевые слова: магнетит, импедансная спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, GITT

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

Key words: magnetite, impedance spectroscopy, CVA, GITT

1. Вступ

Створення літій-іонного акумулятора (ЛІА) стимулювало роботи з розробки та дослідження твердофазних речовин, здатних зворотно поглинати катіони літію за електрохімічним механізмом і тому потенціально придатних до використання їх у ролі анодних і катодних матеріалів в літєвих 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 проаналізова-

на у роботі [25]. Зауважимо, що навіть для електродів однакової природи виміряні значення коефіцієнта дифузії літію можуть суттєво відрізнятися 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.

Методи гальваностатичного і потенціостатичного преривчастого титрування полягають у накладанні на електрод невеликих імпульсів струму (потенціалу) з реєстрацією і математичною обробкою транз'єнтів потенціалу (струму). Важливим є умова малого відхилення системи від рівноваги. Тому окремий титруючий імпульс не повинен приводити до значної зміни складу електроду і помітного відхилення потенціалу від вихідного.

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.

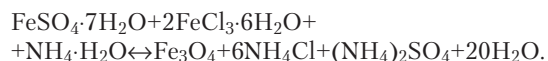
Таким чином, в літературі можна зустріти різні, частіше, суперечливі дані про вплив потенціалу і концентрації літію в катодній речовині на її транспортні характеристики.

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

2. 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 $\text{Cr K}\alpha$ - випромінювання. Розшифрування рентгенограм проводилось за програмним пакетом FullProf 1.10.

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, напресованого 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 досліджувальної речовини і 2% ацетеленової суспензії тефлону у ролі зв'язуючої речовини. Для довготривалих досліджень процесу інтеркаляційного циклювання отриманого матеріалу був вибраний електроліт -1М розчин LiBF_4 в γ -бутиролактоні, завдяки чому забезпечувалась висока оборотність процесів заряду-розряду елемента [26]. Комірки герметизувалися гумовими притертими корками, через які назвні 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 мкА/см^2 до мінімальної напруги 1,5 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 1,50-4,00В за температури 20°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 Гц до 100 кГц. Амплітуда напруги змінного сигналу складала 10 мВ.

Елементи еквівалентної схеми електричної комірки знаходили шляхом мінімізації середньоквадратичного відхилення модуля виміряного 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

лах, а також по мірі циклювання на різних циклах при декількох фіксованих значеннях потенціалу.

3. 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 v , можна розрахувати значення коефіцієнту дифузії частинок за наступним співвідношенням:

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

Де i_p – 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⁻³, розрахована з об'єму елементарної комірки Fe₃O₄), i v – швидкість сканування потенціалу (В·с⁻¹). 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 оборотним, можна записати для температури 25°C:

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

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, географів) імпедансу електрохімічної комірки з наступною їх інтерпретацією з вико-

ристанням 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 (ImZ) можна розрахувати коефіцієнт дифузії літію.

Частотна залежність $Im Z$ виражається співвідношенням:

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

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

$$dQ = dcnF / \rho \quad (5)$$

де ρ – густина катодного матеріалу.

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

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

Поряд з високою інформативністю щодо протікання електрохімічних процесів в літєвих джерелах струму, метод володіє недоліком, що пов'язаний з неоднозначністю інтерпретації результатів, вибору кількості структурних елементів ЕЕС і потребує взаємодоповнюючих та взаємопідтверджуючих методик.

Метод гальваностатичного переривчастого титрування

Найбільш коректним методом визначення E_s – залежності інтеркаляційного електроду – кулонометричне титрування [32].

Фундаментальне рівняння що використовується в ГІТТ є:

$$D_{\text{ГІТТ}} = \frac{4}{\pi} \left(\frac{1}{SFz_A} \right)^2 \left[\frac{I_0 (dE/dc)}{dE/d\sqrt{t}} \right]^2, \quad t \leq \frac{r^2}{D_{\text{ГІТТ}}} \quad (7)$$

Величини z_A , F , і S є, відповідно, заряд іона, стала Фарадея і площа поверхні катода, I_0 , r і E – це, відповідно, гальваностатичний крок струму, розмір частинки і вимірювальне значення напруги. Цей вираз слід використовувати, коли вимірний час є досить короткий, щоб частинка повила себе як у випадку напівнескінченної дифузії. Для малих струмів і коротких часових кроків τ , $dE/d\sqrt{t}$ і dE/dc можна наблизити як:

$$\frac{dE}{d\sqrt{t}} \approx \frac{\Delta E_t}{\sqrt{\tau}} \quad (8)$$

$$\frac{dE}{dc} \approx \frac{\Delta E_s}{\Delta c} \quad (9)$$

Де ΔE_t означає загальну зміну напруги, що відбулася за час τ і ΔE_s відповідає ділянці зі сталою напругою. Із цих відношень і залежностей S , F , z_A і I_0 , рівняння 11 перепишеться в простішому вигляді:

$$D_{\text{ГІТТ}} = \frac{4r^2}{\pi\tau} \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (10)$$

де ΔE_t є загальна зміна напруги комірки при прикладеному струмі за час τ і ΔE_s - це зміна релаксації напруги за цей крок. Причинами виникнення ΔE_s є некомпенсований опір перенесення заряду, опір SEI – пасиваційної плівки. Для кращого розуміння змісту параметрів рівняння (14), на рис. 1 представлено фрагмент кривої титрування, взятої з [3].

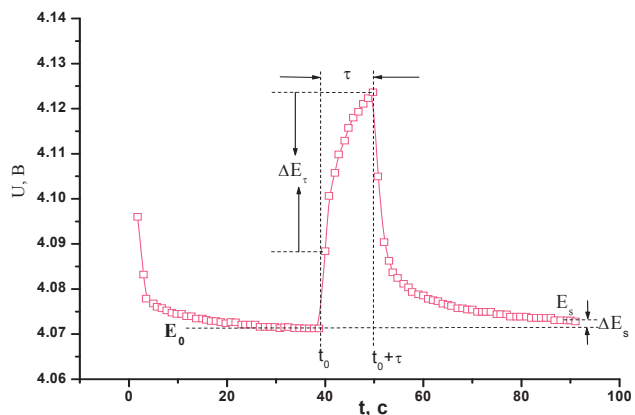


Рис. 1. Демонстрація одного акту титрування під час вимірювання ГІТТ з представленням умовних позначень у рівнянні (10)

4. Результати і обговорення

Рентгенівські дифрактограми зразків показано на рис. 2.

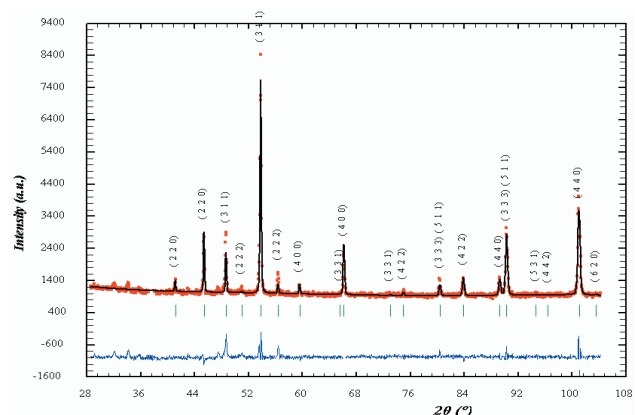
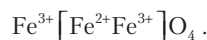


Рис. 2. Експериментально отримана дифрактограма від Fe_3O_4

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



Вимірний параметр ґратки а шпінельної фази узгоджується з даними, представленими Blasse [33], і становить $8,396 \pm 0,001 \text{ nm}$

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 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 потенціалу [34], що

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

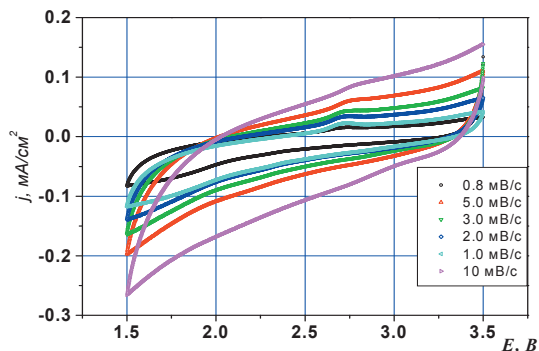


Рис. 3. Циклічні вольтперограми Fe₃O₄ електроду, отримані за різних швидкостей розгортки потенціалу (t=25°C)

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

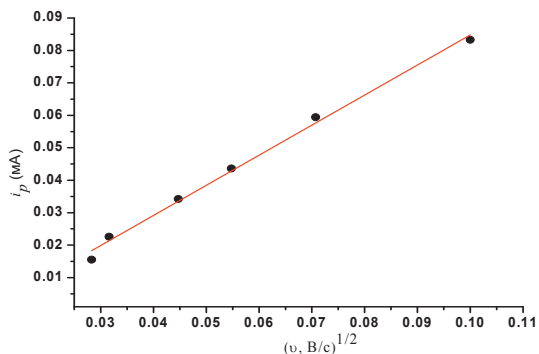


Рис. 4. Залежність анодного струму в піку ЦВА від швидкості розгортки потенціалу. Суцільна крива є лінійною апроксимацією експериментальної залежності

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



На основі рівняння (1) і нахилу залежності i_p від v^{1/2} (рис. 4), розраховано анодний коефіцієнт дифузії (D_{Li⁺}) (А), що становить 2,06·10⁻¹⁴ см²с⁻¹.

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 впродовження.

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=10мкА/см². Катодна крива першого циклу має 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 процеси зміни заряду подвійного електричного шару і повільного відновлення електроліту (імовірно завдяки домішкам в ньому). На другій (похилій) ділянці поряд з відновленням електроліту відбувається інтеркаляція іонів літію.

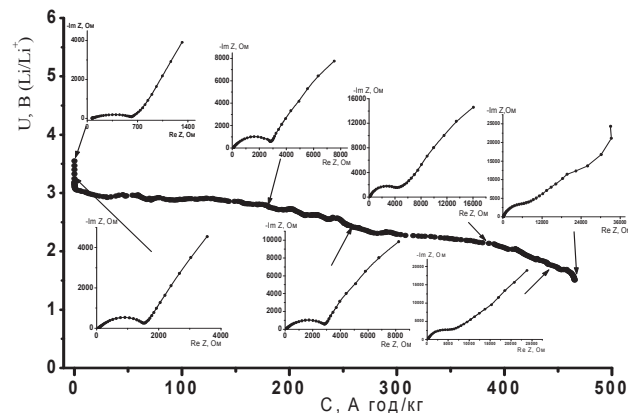


Рис. 5. Розрядна крива, отримана в гальваностатичному режимі, і годографи імпедансу, записаних для різних стадіях інтеркаляції літію у структуру магнетиту

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



При розряді, поверхня граней Fe₃O₄ покривається Li₂O і на поверхні граней Fe₃O₄ відкладаються окремі металічні частинки Fe, подібно як у джерелі струму на CuO [35]. 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 Li₂O. Шляхи можливої міграції іонів літію в структурі катоду відображено наступною структурною схемою [36]:

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-Fe³⁺ одночасно зміщуються до 16c позицій [36].

На рис. 6 у збільшеному масштабі зображено годографи імпедансу, отримані при потенціалах 3,600 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 2,600В, 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.

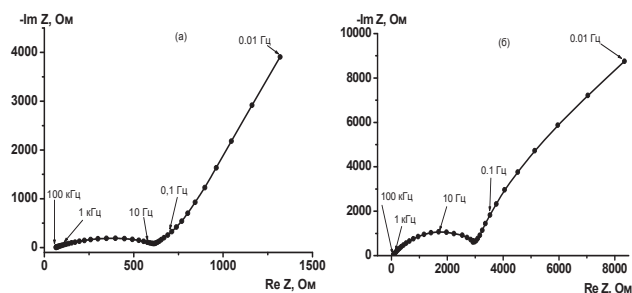


Рис. 6. Годографи імпедансу, отриманих на першому циклі розряду при потенціалах 3,600 (а) і 2,600 В (б).

Точки – експериментальні значення, криві – розрахунок згідно еквівалентної схеми, приведеної на рис. 7

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_e – 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].

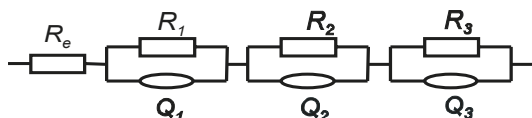


Рис. 7. Еквівалентна електрична схема електрохімічної комірки

Показник степеня n_1 за всіх випадків є близьким до одиниці, тому з достатньо хорошим наближенням CPE Q_1 можна описати деякою сталою ємністю C_1 . В області потенціалів впровадження літію (1,500-3,00 В) ця ємність практично не залежить від потенціалу (зміна знаходиться в межах експериментального розкиду). Його значення становить 15-28 мкФ/см². Можна при-

пустити, 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 CPE 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.

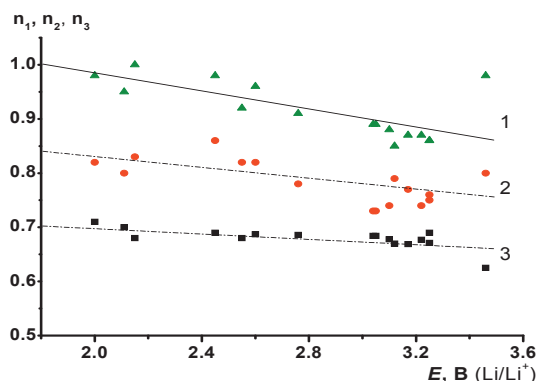


Рис. 8. Обчислені значення показника степеня n_1 , (1) n_2 (2) і n_3 (3) в процесі розряду

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

На рис. 6 наведено експериментальні значення компонентів імпедансу і розраховані значення за еквівалентною схемою, які достатньо добре співпадають із експериментальними.

Якщо припустити, що початкова ділянка 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 враховувати, 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” π -орбітали 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 харак-

терною довжиною дифузії. В такому випадку Q_3 слід розглядати як скінчений елемент з постійним зсувом фаз. Частотна умова переходу від напівнескінченої до скінченої дифузії:

$$f \leq \frac{1}{\pi D} \left(\frac{\sigma(dE/dQ)}{\delta \rho(I_m)} \right)^2 \quad (13)$$

Де σ - питома провідність магнетиту, δ - товщина катоду. Як показує оцінка, яка проведена за формулою (13), перехід до скінченої дифузії може наступити при частотах порядку 0.06 Гц, що узгоджується з даними представленими на рис. 6.

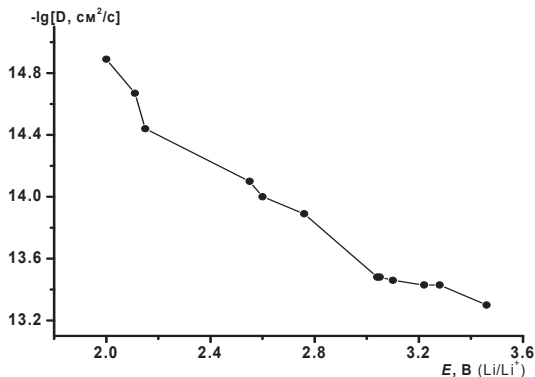


Рис. 9. Залежність хімічного коефіцієнту дифузії літію у магнетиті від потенціалу Li електроду відносно катоду

Однак, як відмічалось вище, визначення коефіцієнта дифузії одним методом є ненадійним, а тому постає потреба у застосуванні додаткових методів досліджень. Такою методикою може служити гальваностатичне переривчасте титрування. Частина такої кривої переривчастого титрування, знятої в катодному напрямі, зображена на рис. 10.

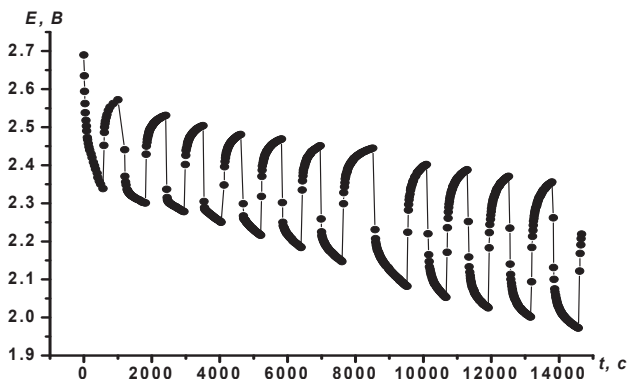


Рис. 10. Фрагмент хронопотенціограми, зафіксований при накладанні серії імпульсів струму, які чергуються безструмовою релаксацією потенціалу

Нове значення рівноважного потенціалу, яке відповідає зміненому після імпульсу складу електроду, можна визначити після завершення релаксаційних процесів. Однак, практика і матеріали великої кількості публікацій показують, що новий рівноважний стан електроду часто не досягається навіть при дуже великому часі спостереження. Потенціал електроду продовжується змінюватися, можливо, частково за ра-

хунок саморозряду при довготривалому експерименті [18]. Тому ми обмежували тривалість одиничного спостереження за відновленням потенціалу інтервалом 400-900 с з наступним прогнозуванням поведінки потенціалу $t \rightarrow \infty$, де t відраховується від моменту переривання струму. Для цього ділянку кривої релаксації потенціалу представляли в координатах напівнескінченної дифузії $E - t^{-1/2}$, спираючись на отриманий на основі попередніх експериментів висновок, що саме такий механізм «розсіювання» заряду реалізується в часовому діапазоні 100-600 с. Екстраполюючи лінійно $E, t^{-1/2}$ - залежність на вісь ординат, визначали потенціал, що встановився, і який відповідає нескінченно великому часу спостереження. Обробляючи подібним чином кожен релаксаційну криву, починаючи від повністю делітійованого стану, для якого приймаємо $c=0$, ми отримуємо набір точок квазірівноважної E, c - залежності (рис. 11).

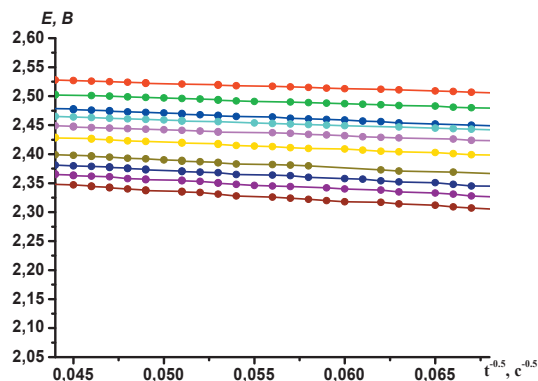


Рис. 11. Побудова рівноважних E, c - залежностей інтеркаляційного електроду побудованих в координатах $E - 1/\sqrt{t}$, що відповідають різним рівноважним концентраціям літію

Враховуючи сталість дифузії в дифундуючих зразках і умови напівнескінченної дифузії, вираз для поверхневої концентрації (а також потенціалу) можна знайти розв'язуючи рівняння Фіка з граничними умовами. Порівнюючи виміряну напругу з даним аналітичним розв'язком, можна отримати коефіцієнт дифузії.

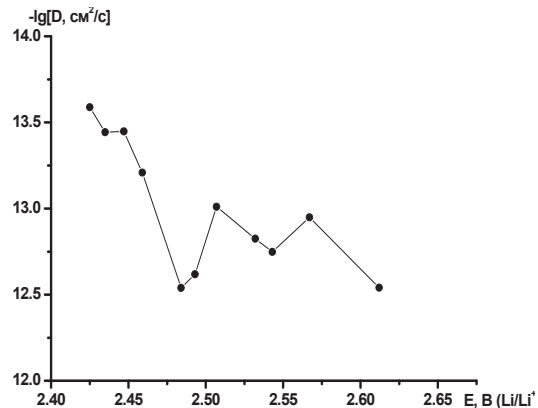


Рис. 12. Залежність хімічного коефіцієнту дифузії літію у магнетиті від потенціалу Li - електроду відносно катоду, визначену методом ГІТТ

Виходячи з отриманих результатів (рис. 12) можна сказати, що значення коефіцієнта дифузії знайденого двома незалежним методами є достатньо близькими. Отже, можна стверджувати про коректність використаних методик та надійність отриманих значень. Разом з тим, якісний хід D , c – залежностей, отриманих методом CEI, повністю аналогічний як і отриманий нами з допомогою GITT. Якщо порівняти числові дані коефіцієнта

дифузії отриманого для магнетиту, з літературними даними для структур шпінельного типу, то знайдені величини є величинами одного порядку. Це дозволяє у майбутньому успішно використовувати магнетит у ролі катодної речовини для літєвих джерел струму.

Робота виконана за підтримки проєктів CRDF/USAID (UKX 2 -9200 – IF - 08) і МОН України (М/130 - 2009).

Література

1. Tang S.B. Study on Li^+ -ion diffusion in nano-crystalline LiMn_2O_4 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*. – 2008. – N.111.– P.1-49–153.
2. Sung-Woo Kim. Analysis of cell impedance measured on the LiMn_2O_4 film electrode by PITT and EIS with Monte Carlo simulation / Sung-Woo Kim, Su-Il Pyun // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2002. – N. 528.– P. 114-120.
3. Rui X.H. Analysis of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material / X.H. Rui, N. Ding, J. Liu, C. Li, C.H. Chen // *Electrochimica Acta*. – 2010. – N.55.– P. 2384–2390.
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*. – 2003. – N.48.– P. 3677-3691.
5. Deiss E. Spurious potential dependence of diffusion coefficients in Li^+ insertion electrodes measured with PITT / E. Deiss // *Electrochimica Acta*. – 2002. – N.47.– P. 4027-4034.
6. Jing-Jun Zhang. Electrochemical kinetics study of Li-ion in Cu_6Sn_5 electrode of lithium batteries by PITT and EIS / Jing-jun Zhang, Ping He, Yong-yao Xia // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2008. – N. 624. – P. 161–166.
7. Придатко К. И. Определение скорости диффузии лития импульсным потенциостатическим методом / К.И. Придатко, А. В. Чуриков, М.А. Волгин // *Электрохимическая энергетика*. – 2003. – Т3, № 4. – С. 184-191.
8. Электрохимический импеданс / [З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В. Елкин] – М.: Наука, 1991. – 331 с.
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*. – 2004. – N.49.– P. 4691-4699.
10. Чуриков А. В. К определению коэффициента диффузии лития в интеркалируемых материалах / А. В. Чуриков // *Электрохимическая энергетика*. – 2003. – Т3, № 3. – С.124-131.
11. Deiss E. Spurious chemical diffusion coefficients of Li^+ in electrode materials evaluated with GITT / E. Deiss // *Electrochimica Acta*. – 2005. –N.50. – P. 2927-2932.
12. F. Varsano F. Decker E. Masetti F. Croce Lithium diffusion in cerium–vanadium mixed oxide thin films: a systematic study. *Electrochimica Acta* 46 (2001) 2069–2075.
13. Xie J. Li-ion diffusion kinetics in LiMn_2O_4 thin films prepared by pulsed laser deposition / J. Xie, K. Kohno, T. Matsumura, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto // *Electrochimica Acta*. –2008. N.54.– P. 376-381.
14. Churikov A.V. Determination of lithium diffusion coefficient in LiFePO_4 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*. – 2010. – N. 55. – P. 2939-2950.
15. Artuso F. Fe-containing CeVO_4 films as Li intercalation transparent counter-electrodes / F. Artuso, G. Picardi, F. Bonino, F. Decker, S. Bencic, A. Surca Vuk, U. Oprara Krasovec, B. Orel // *Electrochimica Acta*. – 2001. –N.46.– P. 2077-2084.
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*. – 2008. –N. 53.-P. 4109-4121.
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. Теруков, О.И. Коньков // *Электрохимия*. – Т.42, № 7. – С. 791-798.
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*. – 2008. – Т. 44, №5. – С. 553-568.
19. Xie J. Li-ion diffusion kinetics in LiMn_2O_4 thin films prepared by pulsed laser deposition / J. Xie, K. Kohno, T. Matsumura, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto // *Electrochimica Acta*. –2008. N. 54. – P. 376-381.
20. Н.В. Коровин. Интеркаляция в катодные материалы. Коэффициент диффузии лития // *Электрохимия*. Т. 35, №6, 1999, с. 738-745.
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*. – 2008. – Т.44, №5. – С. 574-586.

22. Зобенкова В. А. Интеркаляция лития в диоксид титана: исследование электрохимическими и фотоэлектрохимическими методами / В.А. Зобенкова, А.В. Чуриков // Электрохимическая энергетика. – 2004. – Т.4, №1. – С. 29-35.
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. – 2001. – V.148, N7. – P.A737-A741.
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. –1995. –V 54, Issue 2. – P. 428-432.
25. Коровин Н. В. Интеркаляция в катодные материалы. Коэффициент диффузии лития / Н. В. Коровин // Электрохимия. – 1999. – Т. 35, № 6. – 738-746.
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. –2002. –Т.2, №3. С. 111-115.
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. – 2007. – Т. 115, № 3. – С. 8–10.
28. Вариант разработки автоматизированной многоканальной установки циклирования электрохимических ячеек / И. М. Гасюк В.В. Угорчук, Ю. И. Стрелецкий [и др.] // Датчики и системы. – 2007. – Т.97, №6.– С.39–40.
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. Галюс. Теоретические основы электрохимического анализа. – М.: Мир, 1974. – С. 552.
31. Coverdale R.T. An improved model for simulating impedance spectroscopy / R.T. Coverdale, H. M. Jennings , E. J. Garboczi // Computational Materials Science. – 1995. – N 3. – P. 465-474.
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. –2006. – Т. 42, № 7.– С. 791-798.
33. Бляссе Ж. Кристаллохимия феррошпинелей. Пер. с англ. - М Металлургия, 1968. –184с.
34. 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. – 1997. – N101, V23. – P 4641–4647.
35. Ito S. Lithium battery having a large capacity using Fe_3O_4 as a cathode material / S. Ito, K. Nakaoka, M. Kawamura, K. Ui, K. Fujimoto, N. Koura // Journal of Power Sources. – 2005. –N146. – P. 319-322.
36. Islam M. S. Lithium Insertion into Fe_3O_4 / M. S. Islam // Journal of Solid State Chemistry. – 1988. –N7. P. 180-189.