

Зміна електрохімічних параметрів та провідних властивостей комірки з катодом на основі MgF_2 у процесі циклювання

І.М. Гасюк¹ М.Я. Січка^{1,*}, В.В. Угорчук¹ Л.С. Кайкан^{1,2} А.М. Бойчук¹

¹ Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника,
вул. Шевченка, 57, 76025, Івано-Франківськ, Україна

² Спільна науково-дослідна лабораторія фізики магнітних плівок Інституту металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету
ім. Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, 76025, Івано-Франківськ, Україна

(Одержано 16.01.2012, опубліковано online 08.05.2012)

У роботі розглядаються особливості поведінки катодів літєвих джерел струму, виготовлених на основі MgF_2 . Дослідження проводилися із застосуванням взаємоконтролюючих електрохімічних методів – гальваностатичного циклювання, циклічної вольтамперометрії, спектроскопії електрохімічного імпедансу. Багато уваги приділено вивченню зміни у процесі циклювання електрохімічних параметрів (питомої розрядної ємності, кулонівської ефективності, коефіцієнту електростимульованої дифузії). Вивчено динаміку зміни провідних характеристик катодного матеріалу у процесі циклювання макетів електрохімічних комірок.

Ключові слова: Електрохімія, циклювання, інтеркаляція, вольтамперометрія, імпеданс, дифузія, опір.

PACS numbers: 65.40.gk, 82.45.– h

1. ВСТУП

Перспектива використання літєвих та літій-іонних акумуляторів у найближчому майбутньому залежить в основному від їх потужності, безпечності і вартості. Зусилля дослідників у цьому напрямі спрямовані на вдосконалення літій-іонних технологій та пошук нових альтернативних електродних матеріалів. Перспективним катодним матеріалом для первинних джерел струму виявився флуорид магнію (MgF_2) із рутильною структурою [1-3]. Його електродні характеристики (питома ємність $C = 250$ А·год/кг, питома енергія $E = 550$ Вт·год/кг), дешевизна і доступність сировинної бази, висока стійкість рутильної структури до електрохімічної інтеркаляції літію дозволяють виготовляти на основі MgF_2 вторинне джерело струму (акумулятор) з високими експлуатаційними параметрами.

Для будь-якого електродного матеріалу у перезаряджуваних джерелах живлення (акумуляторах) найважливішою проблемою є стабільність розрядних характеристик при циклюванні. Для ефективного використання флуориду магнію в літєвих акумуляторах необхідно дослідити процеси і механізми масопереносу, транспорту зарядів у електродах і між ними, ідентифікувати основні фактори, які впливають на електрохімічні процеси при циклюванні. Досить суттєвим параметром є, поряд з іншими, провідність електрохімічної системи. Зокрема, від провідності суттєво залежать дифузійні Li^+ процеси в електродах.

У пропонуваній роботі досліджується зміна питомих параметрів електрохімічної комірки на основі MgF_2 при циклюванні, а також проаналізовано зміну провідних властивостей комірки, оцінено швидкість дифузійних процесів у електродах.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Активний катодний матеріал – високодисперсний флуорид магнію з каналною кристалічною структу-

рою, – отримували методом хімічного осадження з використанням у ролі прекурсорів плавикової кислоти HF та оксиду магнію MgO [1]. Катодна система складається з 88 % мас. активного матеріалу MgF_2 , 10 % мас. ацетиленової сажі як струмопровідної добавки, і 2 % мас. тефлонової суспензії, що виконує роль зв'язуючої речовини. Гомогенізація суміші здійснювалась шляхом перетирання в агатовій ступці протягом 5-7 хв., після чого для досягнення пастоподібної консистенції добавлявся ацетон. Одержану пульпу наносили тонким шаром на нікелеву сітку. Після висушування катода просочувалися розчином електроліту ($LiBF_4$ у γ -бутиролактоні) за пониженого тиску в атмосфері аргону. Висушування деталей корпусу проводилося в муфельній печі протягом 1,5 год. за температури 100-120 °С. Літєвий анод виготовляли шляхом напрусування металічного літію на таку ж нікелеву сітку, після чого катод і анод поміщались в корпус з 1 М розчином $LiBF_4$ у γ -бутиролактоні Герметизовані джерела струму витримувалися при кімнатній температурі протягом 24 год. Гальваностатичні розрядні криві реєстрували з допомогою спеціально сконструйованого пристрою за значення питомого струму 10 А/кг. Циклічні вольтамперограми отримували на приладі Autolab PGSTAT/FRA-2 при швидкості лінійної розгортки потенціалу $v = 10^{-4}$ В/с. Імпедансні годографи одержували з використанням приладу Autolab PGSTAT/FRA-2 в інтервалі частот 10^{-2} - 10^5 Гц, амплітуда вхідного гармонічного сигналу визначалася поточною електродною різницею потенціалів досліджуваного джерела. Імпедансні годографи отримувалися після кожного циклу розряд-заряду.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Гальваностатичне циклювання.

На рис. 1 представлені розрядні криві електрохімічної комірки перших чотирьох циклів, знятих за

* mishasichka@rambler.ru

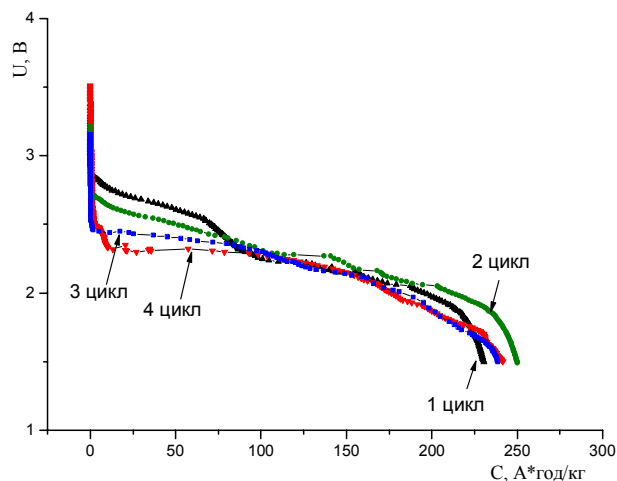


Рис. 1 – Розрядні криві перших циклів експериментального макету ЛДС з катодом із флуориду магнію.

кімнатної температури. Всі ці криві мають практично однаковий характер. Їх можна умовно розбити на 3 ділянки.

Перша ділянка від початкової катод-анодної різниці потенціалів до значення $\sim 2,8$ В для першого циклу, 2,27 В для другого, 2,25 В для третього і 2,245 В для четвертого, найімовірніше, пов'язана із впливом внутрішнього опору джерела (опір електроліту та інші омичні опори, які не входять у подвійні електричні шари, пасивуючі плівки на електродах та дифузійні області). Різне падіння потенціалу спричинене збідненням розчину електроліту (на початку інтеркаляції в катод впроваджуються іони літію саме з електроліту). Деяко більше зниження кінцевого потенціалу цієї ділянки при наступних циклах, очевидно, пов'язане із збільшенням опору електроліту внаслідок утворення на електродах пасивуючої плівки, яка перешкоджає відновленню електроліту при деінтеркаляції.

Наступна ділянка – це горизонтальне плато, чітко виражене у першому розрядному процесі, знаходиться в діапазоні потенціалів 2,8-2,6 В. Воно відповідає проходженню відновних реакцій у електроліті, утворенню пасивуючої плівки на електроді та переорієнтації структурних порожнин та каналів у катодно-активній речовині. Така переорієнтація структури має наступне пояснення [4-5]: іони літію в структурі MgF_2 утворюють тісно зв'язані гентелевидні пари, які можуть дифундувати в об'єм структури [4]. В рутильній структурі діоксиду титану [5] сусідні іони Ті рухаються протилежно від іонів літію із повертанням сусідніх іонів кисню, яке супроводжує рух іонів титану. Аналогічні процеси, очевидно, притаманні і флуориду магнію: внаслідок руху іонів Mg^{2+} відбувається повертання іонів фтору, в результаті чого відбувається переорієнтація структури. На наступних циклах ця площадка стає більш пологою, опускається в бік нижчих потенціалів і, вже з четвертого розрядного циклу практично переходить у горизонтальну площадку на розрядній кривій (третя ділянка), яка відповідає вже власне за інтеркаляцію у структурні порожнини флуориду магнію. Дана ділянка на всіх розрядних кривих знаходиться при потенціалах 2-2,3 В.

Максимальна накопичена розрядна ємність першого циклу становить приблизно 240 А·год/кг, і вже на наступному етапі розряду зростає до значення

250 А·год/кг, що, можливо, спричинено структуризацією каналів у ґратці MgF_2 і створенням доступу впроваджуваним часткам до тих структурних порожнин, які були заблоковані при першому циклі розряду. Далі питомая ємність стабілізується на наступних циклах із значенням $C \approx 245$ А·год/кг.

3.2 Циклічна вольтамперометрія.

Метод ЦВА використовують не тільки для оцінки коефіцієнту дифузії при електрохімічному впровадженні літію у катод ЛДС [8], але й для швидкої оцінки оборотності інтеркаляційно-деінтеркаляційного процесу [6].

На рис. 2 наведені циклічні вольтамперограми перших 20 розряд-зарядних циклів експериментального макету електрохімічної комірки з катодом на основі флуориду магнію. Криві отримані за кімнатної температури і відносно малій швидкості розгортки потенціалу – 10^{-4} В/с.

Катодні частини кривих ЦВА достатньо добре корелюють з гальваностатичними розрядними кривими. Так, для першого циклу спостерігається 2 піки, які відповідають горизонтальним ділянкам кривих на рис. 1. При подальшому циклюванні спостерігається розширення і розмивання максимумів струму (перший максимум при потенціалі 2,8 В взагалі стає частиною горизонтального плато). Причина цього – зниження ступеня кристалічності (аморфізація) катодного матеріалу при багаторазовому впровадженні і видаленні іонів літію [7].

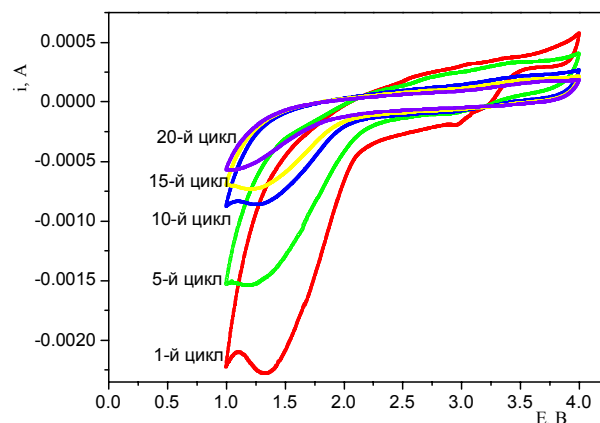


Рис. 2 - Циклічні вольтамперограми електрохімічної комірки на основі MgF_2

На першому циклі питомий заряд анодного півциклу Q^- дещо перевищує відповідне значення Q^+ для катодного півциклу. Це спричинено утворенням нерозчинної пасивуючої плівки на електродах, яка формується головним чином у перших двох-трьох циклах. При подальшому циклюванні анодна і катодна криві зближуються, Q^- і Q^+ стають практично однакові, а відношення між ними – кулонівська ефективність – набуває стабільного значення $\sim 90\%$ аж до 20-го циклу (рис. 3).

На рис. 4 представлено зміну величини пікового значення катодного струму в головних максимумах циклічних вольтамперограм. Помітно, що спочатку пікове значення струму дещо зменшується, а приблизно з 5-6 циклу стабілізується і залишається практично незмінним.

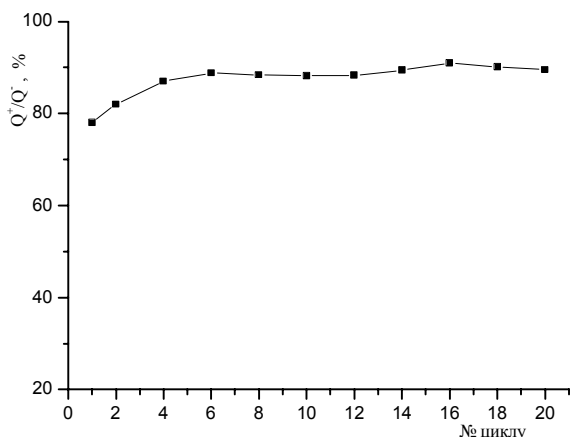


Рис. 3 – Зміна кулонівської ефективності електрохімічної комірки з катодом на основі флуориду магнію у процесі потенціодинамічного циклювання

Вважаючи, що рівноважна залежність електродів інтеркаляційного типу зберігається для одної швидкості розгортки [8], що визначає дифузійний характер процесу інтеркаляції, можна за рівнянням (1) [9] визначити зміну коефіцієнта дифузії іонів літію у структуру катоду в процесі циклювання.

$$D_{Li} = [i_p / (2.69 \cdot 10^5) A C_{Li} v^{0.5}]^2 \quad (1),$$

де D_{Li} - коефіцієнт дифузії іонів літію, i_p - пікове значення сили струму, A – площа поверхні катоду, C_{Li} – концентрація іонів літію, $v^{0.5}$ – швидкість розгортки потенціалу.

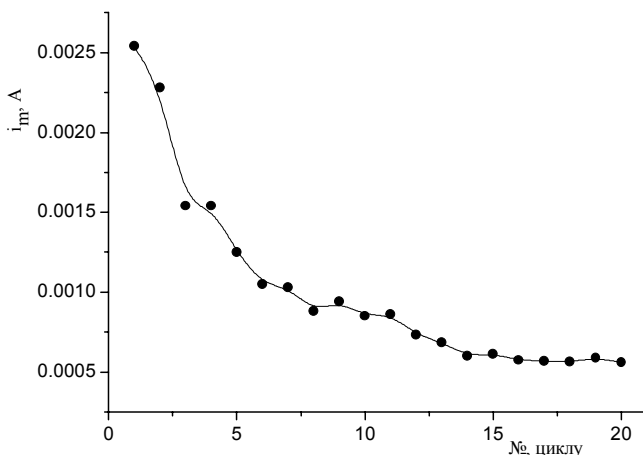


Рис. 4 – Зміна пікового значення сили струму в максимумах катодних кривих на протязі перших 20 півциклів

Залежність коефіцієнту дифузії D від кількості циклів (рис. 9) має подібний характер із залежністю пікового значення струму на рис. 4. Коефіцієнт дифузії на перших циклах різко зменшується на порядок від значення $6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ і з 5-6 циклу стабілізується при значенні $(3\text{-}4) \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$.

3.3 Метод спектроскопії електрохімічного імпедансу (SEI)

Перед кожним потенціодинамічним циклом проводились дослідження комірки методом електрохімічного імпедансу. Загальний вигляд імпедансних

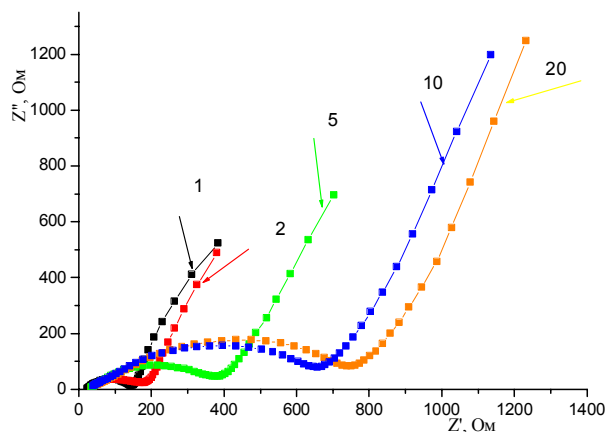


Рис. 5 – Загальний вигляд імпедансних годографів при циклюванні

годографів представлений на рис. 5. Спектри імпедансу представлені у координатах Найквіста $Z' - Z''$ (Z' і Z'' – дійсна і уявна складові імпедансу відповідно). Високочастотна ділянка всіх спектрів являє собою чітко виражену дугу півкола, радіус якої збільшується із циклюванням. Це може означати, що концентрація не деінтеркальованого літію в структурі катоду зростає, і на 20 циклі ця дуга стає за величиною рівною аналогічній дузі, яка відповідає концентрації літію в катоді 25 А-год/кг [8]. Звідси можна зробити висновок, що значення незворотної ємності протягом 20 перших циклів встановлюється на рівні 10 %.

За низьких частот годограф імпедансу має вигляд прямої лінії, розміщеної під кутом, $\sim 45^\circ$ до осі абсцис – так звана дифузійна вітка, яка чітко виражена у всіх спектрах. Отже можна вважати, що модель електрохімічної комірки у процесі циклювання трансформується із збереженням всіх основних структурних елементів (рис. 6) [10]:

- 1) R_{el} - опір об'єму електроліту (спектри не починаються від нуля);
- 2) парціальний опір високочастотної ділянки (дуга півкола);
- 3) елемент Варбурга, який характеризує дифузію, на годографі – високочастотна прямолінійна вітка під кутом близьким до 45° .

Враховуючи всі ці моменти, всі спектри вдалося добре змоделювати тією ж еквівалентною схемою, яка моделювала розрядний спектр годографів, знятих на першому циклі (рис. 6) [8].

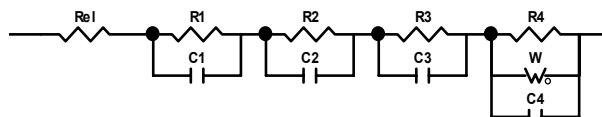


Рис. 6 – Електрична еквівалентна схема, яка моделює спектр імпедансу MgF_2 і Li_xMgF_2 електродів у неводному електроліті у процесі циклювання [10]

Високочастотна ділянка R_{el} на дійсній осі визначається як сума опорів електроліту та інших омичних опорів, які не входять у подвійні електричні шари та дифузійні області. На рис. 7а) представлено зміну величини опору R_{el} , в залежності від номера циклу. Цей опір на перших кількох циклах

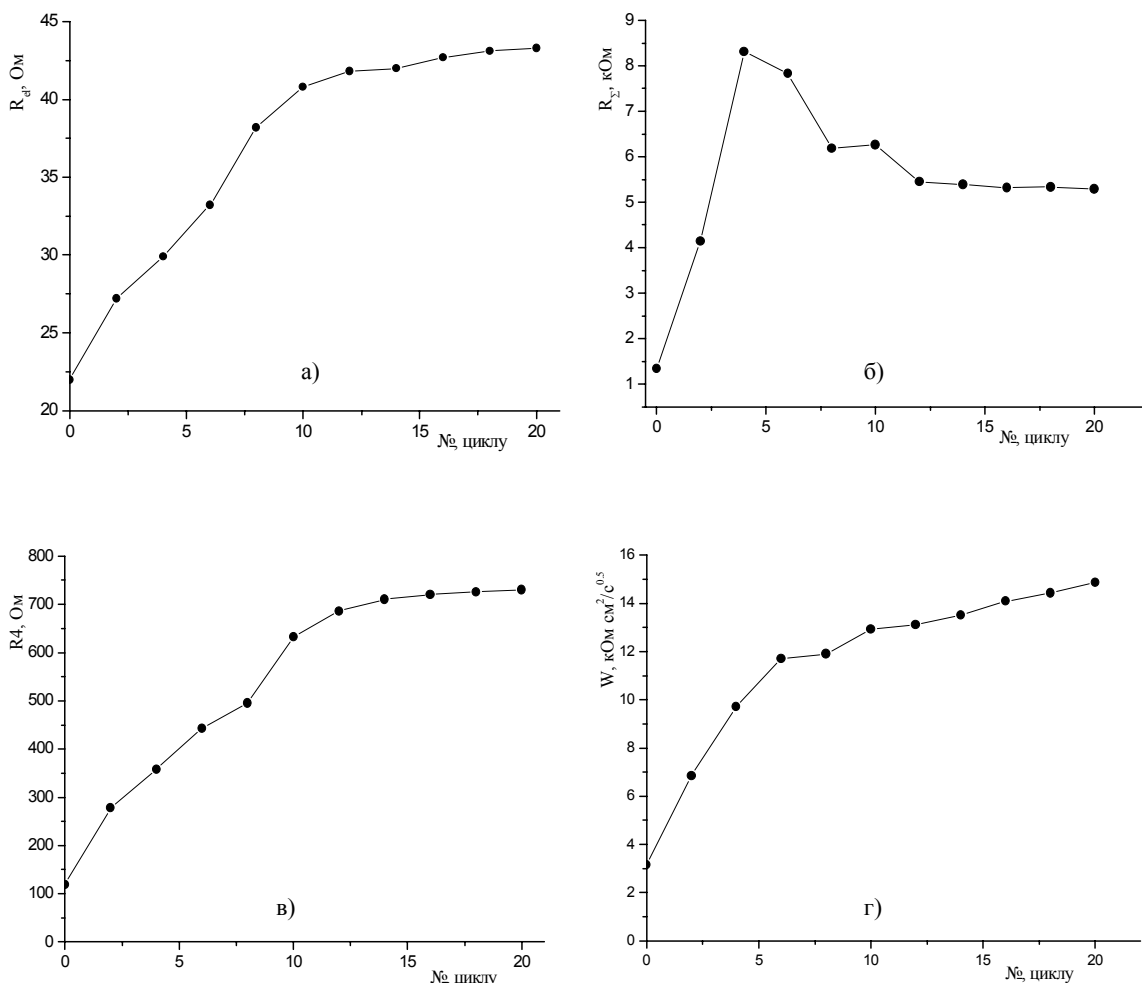


Рис. 7 – Зміна основних параметрів моделювання при циклюванні: а) опір об'єму електроліту, б) опір перенесення заряду через пасивуючу плівку, в) опір зумовлений провідністю електронної матриці матеріалу, г) коефіцієнт Варбурга

зростає від значення ~ 22 Ом, і приблизно з 8 циклу починає стабілізуватися на значенні ~ 43 Ом.

Збільшення R_{el} пояснює зниження кінцевого потенціалу початкової ділянки гальваностатичної кривої (різке падіння потенціалу при включенні розрядного струму) на перших циклах, а його подальша стабілізація повинна означати, що горизонтальна ділянка на гальваностатичних кривих буде знаходитися в однаковому діапазоні напруг при збільшенні кількості циклів (рис. 7 а).

Високочастотна ділянка спектру – чітка дуга моделюється за допомогою трьох RC-ланок. Серія послідовно включених ланок $R_1||C_1$, $R_2||C_2$ і $R_3||C_3$ відображає перенесення заряду відповідно через границю розчин | пасивний шар, через пасивний шар і через границю пасивний шар | інтеркалат. Проте, оскільки на спектрі не спостерігається виразного розподілу вкладу кожною з ланок в загальний імпеданс, віднесення кожною з ланок до визначеного електрохімічного процесу є значною мірою умовним, тому є зміст аналізувати тільки вплив зміни кількості впровадженого літію на сумарну величину $R_{\Sigma} = (R_1 + R_2 + R_3)$. Збільшення кількості проведених циклів супроводжується спочатку зростанням сума-

рного опору R_{Σ} , що відображає, імовірно, процес формування поверхневої пасивуючої плівки, яка має підвищений опір. Починаючи з 4 циклу R_{Σ} дещо зменшується і десь починаючи з 8 циклу стабілізується (рис. 7,б), а це означає що протягом перших циклів пасивуюча плівка остаточно сформувалася, і її провідні характеристики дещо покращилися.

І нарешті низькочастотна ланка $R_4||C_4$ W пов'язана з перенесенням заряду через шар флуориду магнію. Опір R_4 відображає, імовірно, перенесення власних носіїв в об'ємі електроду, тобто обумовлений електронною провідністю матриці. Елемент C_4 представляє собою електричну ємність матриці. Дифузійний імпеданс W обумовлений концентраційною поляризацією при впровадженні літію в MgF_2 .

На рис. 7 в, г представлено зміну R_4 та W . Стабілізація цих параметрів означає, що на початкових циклах відбувається переорієнтація структурних порожнин і каналів катоду вздовж осі (у рутильній структурі це вісь c) [5], яка співпадає з напрямом впровадження іонів літію, а отже полегшується процес перенесення заряду – покращується провідність матриці і збільшується швидкість дифузійного масопереносу.

Деяке збільшення W , відповідно до традиційного визначення постійної Варбурга при напівнескінченній дифузії, дозволяє за рівнянням (2) оцінити зміну коефіцієнта дифузії у процесі циклювання.

$$W = \frac{RT}{nF^2 C_{Li} \sqrt{2D}}, \quad (2)$$

де R - універсальна газова стала, F - стала Фарадея, n - число електронів, T - температура.

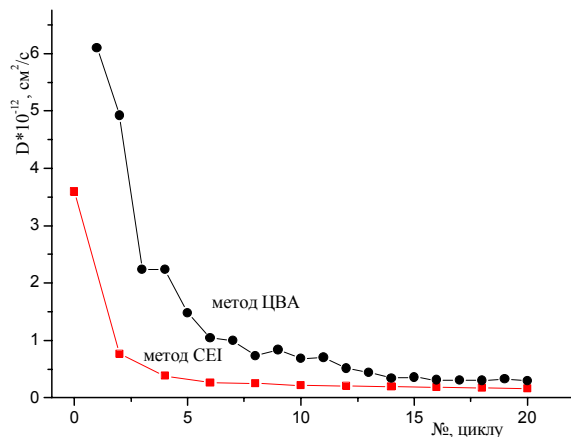


Рис. 8 – Зміна коефіцієнта дифузії іонів літію у структурі флуориду магнію у процесі циклювання, визначена двома незалежними методами

Початкове значення коефіцієнта дифузії становить $4 \cdot 10^{-12}$ см²/с, яке співпадає із значенням отриманим у роботі [8]. Подальший характер зміни D у процесі циклювання визначений методом спектроскопії електрохімічного імпедансу має такий самий характер, який визначений із залежностей ЦВА, і

практично співпадає за абсолютним значенням, стабілізуючись в межах $(1-2) \cdot 10^{-13}$ см²/с (рис. 8).

Таким чином ми показали, що електрохімічні комірки з катодами на основі MgF_2 придатні до тривалого циклювання і їх основні електрохімічні параметри стабілізуються після перших 5-8 циклів, що робить можливим створення стабільних літєвих акумуляторів на основі флуориду магнію.

ВИСНОВКИ

1. На першому розрядному циклі максимальна накопичена розрядна ємність комірки струму з катодом на основі флуориду магнію становить приблизно 240 А-год/кг. При подальшому циклюванні значення розрядної ємності дещо збільшується і стабілізується на значенні 245 А-год/кг.
2. Кулонівська ефективність досліджуваного джерела набуває стабільного значення $\sim 90\%$ для перших 20 циклів.
3. При циклюванні концентрація не деінтеркальованого літію в структурі катоду зростає дуже мало і на 20 циклі це значення відповідає накопиченому заряду 25 А-год/кг.
4. Провідні властивості приповерхневого пасивуючого шару та внутрішнього об'єму катодного матеріалу стабілізуються десь із 8-го заряд-розрядного циклу.
5. Коефіцієнт дифузії іонів літію у флуориді магнію D , визначений двома незалежними методами (СЕІ і ЦВА), при циклюванні спочатку зменшується від початкового значення $(4-6) \cdot 10^{-12}$ см²/с і стабілізується в межах $(1-2) \cdot 10^{-13}$ см²/с.

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

Изменение электрохимических параметров и проводимых свойств ячейки с катодом на основе MgF_2 при циклировании

И.М. Гасюк¹ М.Я. Сичка¹, В.В. Угорчук¹ Л.С. Кайкан^{1,2} А.М. Бойчук¹

¹ Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаника, ул. Шевченко, 57, 76025, Ивано-Франковск, Украина

² Совместная научно-исследовательская лаборатория физики магнитных пленок Института металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины та Прикарпатского национального университета им. В. Стефаника, ул. Шевченко, 57, 76025, Ивано-Франковск, Украина

В работе рассматриваются особенности поведения катодов литиевых источников тока изготовленных на основе MgF_2 . Исследования проводились с использованием взаимоконтролирующих электрохимических методов гальваностатического циклирования, циклической вольтамперометрии, спектроскопии электрохимического импеданса. Значительное внимание приделено изучению изменения электрохимических параметров (удельной разрядной емкости, кулоновской эффективности, коэффициента электростимулированной диффузии). Изучено динамику изменения проводимых характеристик катодного материала в процессе циклирования макетов электрохимических ячеек.

Ключевые слова: Электрохимия, Циклирование, Интеркаляция, Вольтамперометрия, Импеданс, Диффузия, Сопротивление.

Change in the Electrochemical Parameters and Material Conductivity During Cycling of Electrochemical Cells with Cathodes Based on MgF₂

I.M. Gasyuk¹, M.Ja. Sichka¹, V.V. Ugorchuk¹, L.S. Kaykan^{1,2}, A.M. Bojchuk¹

¹ *Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University Shevchenko Str. 57, 76025 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

² *Joint Research Laboratory of Physics of Magnetic Films Institute of Metals Physics, Ukrainian National Academy of Sciences and Precarpathian National University*

The paper deals with the properties of the lithium power source cathodes made on the basis of MgF₂. Researches were conducted using the following electrochemical methods: galvanostatic cycling, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy. Much attention has been attracted to changing the electrochemical parameters (specific discharge capacity, Coulomb efficiency, coefficient of electrostimulated diffusion). We have studied the dynamics of the leading characteristics of the cathode material during cycling of electrochemical cell models.

Keywords: Electrochemistry, Cycling, Intercalation, Voltammetry, Impedance, Diffusion, Resistance.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. I.M. Гасюк, А.М. Гамарник, М.Я. Січка, Т.Б. Грушевський; Пат. 45058, Україна, МПК Н 01 М 4/00 – № у 2009 04834; опубл. 26.10.09, Бюл. № 20.
2. I.M. Гасюк, М.Я. Січка, В.В. Угорчук, П.О. Сулим *Третья Всероссийская конференция по наноматериалам*, 871 (Екатеринбург: 2009).
3. I.M. Гасюк, М.Я. Січка, В.В. Угорчук, С.В. Войтків, *Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах*. 37, (Новочеркасск: 2010).
4. J. Toulouse, D.E. Cox, *Phys. Rev. B* **36**, 6657 (1987).
5. M.V. Koudriachova, N.M. Harrison, S.W. de Leeuw, *Phys. Rev. B* **65**, 235423 (2002).
6. Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, *Электрохимия* **42**, 292 (2006).
7. А.В. Чуриков, К.В. Запис, А.В. Иванищев, И.А. Иванищева, И.М. Гамаюнова, В.О. Сычева, *Электрохимия*. **44**, 574 (2008).
8. I.M. Гасюк, I.M. Будзуляк, М.Я. Січка, В.В. Угорчук, Л.С. Кайкан, *Вісник національного технічного університету «ХПИ»* **57**, 114 (2010).
9. В.А. Зобенкова, А.В. Чуриков, *Электрохимическая энергетика* **4**, 29 (2004).
10. Р.Д. Апостолова, О.В. Коломоец, В.П. Тысячный, Е.М. Шембель, *Вопросы химии и химической технологии* **2**, 137 (2009).