

## Електричні властивості шпінелі $\text{LiMn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ та літєвих джерел струму з катодом на її основі

А.М. Бойчук, В.В. Угорчук, Т.Я. Бойчук, М.І. Гасюк

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ

(Одержано 04.02.2013, опубліковано online 17.10.2013)

Проведено імпедансні дослідження шпінелі  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$  та електрохімічних комірок з катодом на її основі. Встановлено вплив заміщення залізом на структуру, розподіл катіонів за підґратками та електричні властивості синтезованої полікристалічної шпінелі. На основі аналізу імпедансних спектрів електрохімічних комірок описані процеси перенесення зарядів в макетах літєвих джерел струму та розраховано основний кінетичний параметр інтеркаляції літію – коефіцієнт електростимульованої дифузії.

**Ключові слова:** Шпінель, Інтеркаляція, Імпеданс, Електропровідність, Дифузія.

PACS numbers: 65.40.Gk, 82.45. – h

### 1. ВСТУП

Підвищена увага до дослідження катодної підсистеми літєвих джерел струму (ЛДС) пов'язана з тим, що їхні високі експлуатаційні характеристики забезпечуються, в першу чергу, процесом інтеркаляції (чи деінтеркаляції) іонів літію у кристалічну структуру матеріалу-“господаря” [1]. Тому зусилля науковців напрямлені на вивчення фізико-хімічних властивостей твердотільних систем, кристалічна гратка яких передбачає існування зв'язаних порожнин – “гостьових” позицій для впровадження літію без зміни просторової симетрії матеріалу-“господаря” [2]. Серед промислово впроваджених катодних матеріалів особливе місце посідає достатньо вивчена літій-марганцева оксидна шпінель [3], що, в першу чергу, зумовлено наявністю в структурі розвинutoї сітки вакансій для впровадження іонів літію. Крім того, дешевизна прекурсорів для синтезу, їх екологічність та відсутність необхідності спеціальної утилізації є додатковими перевагами цього матеріалу у порівнянні з існуючими на сьогодні токсичними та дорогими основами катодних композицій. Проте, при застосуванні в ролі катодно-активної речовини незаміщеної шпінелі складу  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  виробники стикаються з кількома проблемами. Одна з них – низька електропровідність, яку штучно підвищують додаванням сажі чи графіту. Більш прогресивний шлях вирішення цієї технологічної проблеми – гетеровалентне заміщення марганцю перехідними елементами (наприклад, залізом), що викликає локальну перебудову лігандного оточення літію, зміни в дефектній підсистемі та суттєво впливає на провідність [4]. Крім того, така модифікація катіонної підґратки може позитивно вплинути на стабільність структури шпінелі (відповідно і на кількість циклів роботи ЛДС), оскільки зниження вмісту марганцю сприяє усуненню проявів ефекту Ян-Теллера [5]. Тому важливо дослідити вплив заміщення залізом на електричні властивості літій-марганцевої оксошпінелі, а також на її поведінку в ролі активного матеріалу катодної підсистеми літєвого джерела струму.

Враховуючи складність процесів, що протікають в

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

Метою роботи є встановлення за результатами імпедансних досліджень зв'язку електричних властивостей з структурою, розподілом катіонів за підґратками, а також визначення основних кінетичних параметрів процесу перенесення іонів літію в катодному матеріалі на основі літій-марганцевої шпінелі, модифікованої залізом.

### 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Катіон – заміщена марганцева шпінель  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$  синтезувалися за стандартною керамічною технологією подвійного спікання. Вихідними матеріалами були оксиди  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , а також гідроксид  $\text{LiOH}$  марки ЧДА. Після помолу протягом 2 год в кульовому млині формувалась шихта, яка попередньо відпалювалась на протязі 5 годин при температурі 1173 К. Частково феритизовані брикети піддавалися сухому помолу, після чого отриманий порошок змішувався з 10 %-им розчином полівінілового спирту. Після додаткової гомогенізації в процесі перетирання через калібровочну сітку з отриманої маси пресувались зразки у вигляді таблеток. Отримані таким способом вироби спікалися в печі при температурі 1473 К протягом 6 годин. Для визначення структури та фазового складу отримані полікристалічні матеріали тестувалися рентгенівським дифракційним методом при кімнатній температурі з використанням дифрактометра ДРОН 3 (CuK $\alpha$  випромінювання) в діапазоні кутів  $20 < 2\theta < 110^\circ$ . Обробка експериментальних дифрактограм проводилась з використанням прикладного пакету FullProf.

Вимірювання електропровідності таблеток  $\sigma$  проводили імпедансним методом за триелектродною схемою (аналізатор AutolabPGSTAT 12/FRA-2) в діапазоні частот 0.01 Гц-100 кГц.

Електрохімічні комірки збирались в герметично-му скляному боксі. Анод виготовляли напрусуванням металічного літію на нікелеву сітку. Катоди формувались у вигляді прямокутника з нікелевої сітки, на яку наносився пастоподібний катодно-активний колоїд із досліджуваного катодного матеріалу на 88 %, струмопровідної добавки та 2 % мас. зв'язуючого агента – тefлонового порошку, розчиненого в ацетоні. Після висушування катоди просочувались органічним електролітом (розчин солі  $\text{LiBF}_4$  у  $\gamma$ -бутиролактоні) за пониженого тиску в атмосфері аргону. Висушування деталей корпусу проводилося в муфельній печі протягом 1,5 години за температури 100-120 С. Герметизовані джерела струму витримувались при кімнатній температурі протягом 24 год для реалізації процесів релаксації. Гальваностатичні розрядні криві реестрували з допомогою спеціально сконструйованого та запатентованого пристрою [6] при значенні питомого розрядного струму 10 А/кг. Діаграми Найквіста електрохімічних комірок одержували з використанням того ж приладу Autolab PGSTAT/FRA-2 в інтервалі частот  $10^{-2}$ - $10^5$  Гц. Імпедансні дослідження електрохімічних комірок проводились на першому циклі розряду.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результат обробки експериментальної рентгеновської дифрактограми синтезованої шпінелі в програмі FullProf представлений на рис. 1.

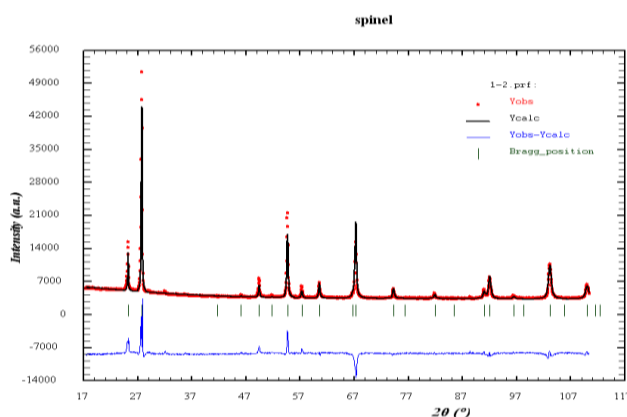


Рис. 1 – Експериментальна дифрактограма шпінелі  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$

Зразок ідентифікований як однофазна кубічна структура просторової групи  $Fd\bar{3}m$ , що є характерною для оксидної шпінелі. Розраховане за повнопрофільним аналізом Рітвелда значення сталої ґратки становить 0,824 нм з абсолютною похибкою обчислення 0,0005 нм. Цей результат узгоджується з літературними даними щодо параметрів ґратки шпінельних структур. Заміщення залізом спричиняє збільшення як тетра-, так і октапустах, про що свідчить обчислений найбільш ймовірний розподіл катіонів за підґратками, представлений в таблиці 1.

Елемент заміщення (Fe) займає в структурі обидва види кристалографічних позицій, що приводить до розупорядкування структури та витіснення літію в октапідґратку. Діаграма Найквіста таблеток

Таблиця 1 – Розподіл іонів за підґратками в шпінельній структурі

Зразок	Розподіл за підґратками (А – тетрапозиції, В – октапозиції)
$\text{LiMn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$	$(\text{Li}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_A[\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}]_B\text{O}_4$

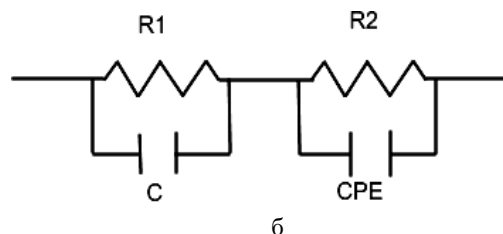
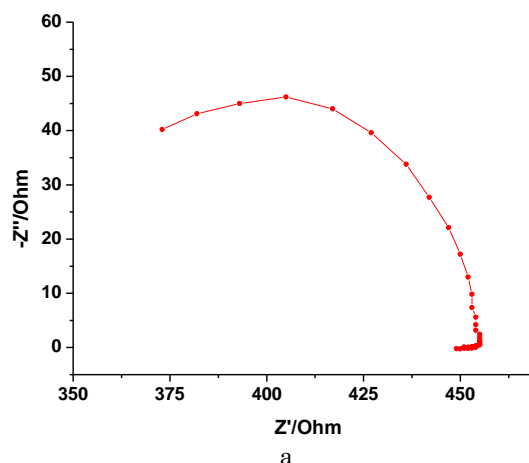


Рис. 2 – Діаграма Найквіста, знята при кімнатній температурі (а) та електрична еквівалентна схема, що її моделює (б)

шпінелі, знята при кімнатній температурі, зображена на рис. 2,а і має форму півкола.

Годограф з достатньою точністю моделюється двома послідовними ланками, одна з яких є паралельною комбінацією омичного опору та елемента ємності, а інша – омичного опору і елемента зсуву фази (CPE) (рис. 2б). У випадку напівпровідникових шпінельних матеріалів такі результати можна пояснити на основі теорії Вагнера-Купса [7], згідно якої шпінель складається з великих, порівняно високопровідних областей, які розділені шарами відносно слабопровідної речовини, тобто з низькоомних зерен і високоомних границь зерен, яким у випадку змодельованої схеми відповідають ці дві ланки (табл. 2).

Таблиця 2 – Числові значення елементів електричної еквівалентної схеми таблеток  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$

$R_1$ , Ом	$C$ , Ф	$R_2$ , Ом	CPE	$n$
362	$1,51 \times 10^{-7}$	92	$1,1 \times 10^{-7}$	0,94

Частотна залежність дійсної частини провідності зразка при кімнатній температурі зображена на рисунку 3. Зростання провідності при збільшенні частоти зовнішнього поля свідчить про прояви стрибкового механізму провідності. Якщо врахувати, що в змінному електричному полі при певній частоті вимірювального сигналу відбувається "шунтування" міжзеренних границь полікристалу [8], то в області високих частот ємнісний (реактивний) опір стає набагато меншим від активного.

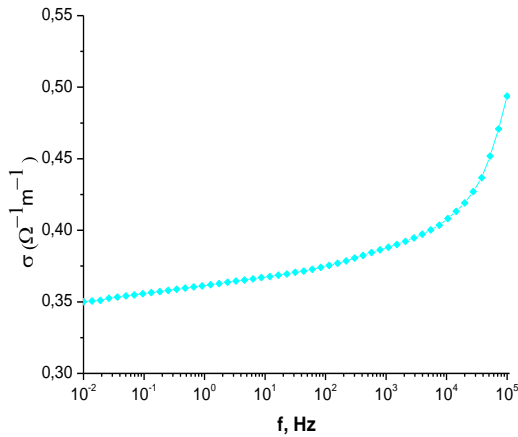


Рис. 3 – Частотна залежність провідності при кімнатній температурі

Внаслідок цього електропровідність всього полікристалу визначається властивостями зерен, а впливом міжзеренного потенціального бар'єру на межі "зерно-граніця" можна знехтувати. В нашому випадку електронні стрибки відбуваються між октакалізованими атомами різної валентності, якими можуть бути як атоми марганцю, так і заліза у стані  $\text{Fe}^{2+}$ . Наявність останніх зумовлена високою температурою остаточного спікання шпінелі та втратою частини літію при цьому.

Для отримання інформації про перебіг електронно-іонних процесів в електрохімічній комірці ми провели імпедансні дослідження макетів літєвих джерел струму з катодом на основі  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$  на першому циклі розряду. Гальваностатична розрядна характеристика зображена на рис. 4.

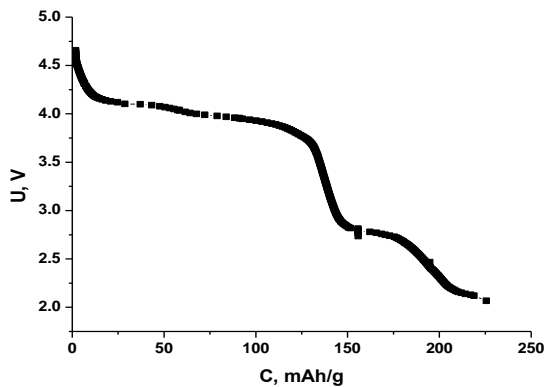


Рис. 4 – Розрядна характеристика комірки з катодом  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$

На розрядній кривій присутні кілька горизонтальних ділянок: в діапазоні напруг 4 В (найімовірніше, відповідає інтеркаляції літію в тетрапозиції шпінельної фази на початкових етапах розряду комірки), а також при нижчих напругах. Це може бути пов'язано з впровадженням іонів літію в інші структурні порожнини або його осіданням на поверхні катоду. Останнє може пояснювати досягнення значень питомої ємності, що є вищими ніж теоретично розраховані для літій-марганцевої шпінелі. Ще однією можливою причиною є трансформація структури та формування іншої фази. При цьому електрохіміч-

на комірка показує достатньо високі питомі характеристики – накопичена ємність порядку 200 А·год/кг та питома енергія близько 700 Вт·год/кг. Для отримання інформації про кінетику процесу впровадження літію проводились імпедансні зйомки електрохімічних комірок при різних ступенях гостьового навантаження. На рисунку 5 наведені експериментальні діаграми Найквіста макетів джерел струму при різних питомих накопичених ємностях катоду.

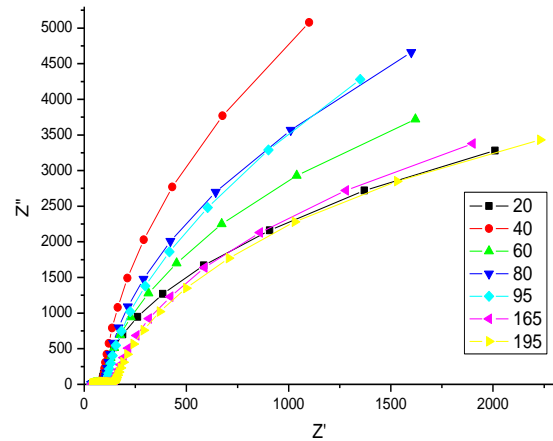


Рис. 5 – Діаграми Найквіста електрохімічної комірки в процесі розряду

Високочастотна ділянка всіх спектрів є чітко вираженою дугою півкола, радіус якої зростає при збільшенні концентрації літію в катоді. За низьких частот годограф переходить у поляризаційну вітку, яка нахилена під різними кутами в залежності від ступеня літіювання. Всі спектри моделюються одною схемою (рис. 5), яка складається з омичного опору та двох послідовних ланок з паралельними комбінаціями опору та елемента зсуву фази (CPE).

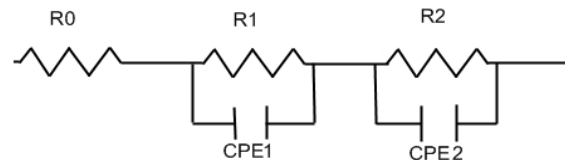


Рис. 5 – Еквівалентна схема, що моделює імпедансні спектри електрохімічної комірки

Значення елементів змодельованої схеми представлені в таблиці 2. Про фізичний зміст кожного з цих елементів можна судити, в тому числі, по зміні їхньої величини в процесі розряду електрохімічної комірки. Опір  $R_0$  є опором підвідних контактів та всіх інших омичних елементів, що не входять до подвійних електричних шарів і дифузійних областей (в тому числі й опір електроліту, який можна вважати практично сталим при малих густинах струму розряду). Це підтверджує і той факт, що протягом розряду величина  $R_0$  змінюється в незначних межах. Друга ланка є суперпозицією опорів, що відповідають за перенесення заряду через границю розчин/пасивний шар, через пасивний шар і через границю пасивний шар/шпінель. Показник степеня  $n_1$  протягом розряду практично не

Таблиця 3 – Значення елементів електричної еквівалентної схеми

Ємність	$R_1$ , Ом	$R_2$ , Ом	$CPE_1$ , мФ	$n_1$	$R_3$ , Ом	$CPE_2$ , мкФ	$n_2$
20	36.2	794	3.1	0.96	49.4	10.6	0.70
40	35.3	3112	2.8	0.97	54.7	9.6	0.71
60	36.1	1221	3.2	0.96	61.6	7.8	0.73
80	35.5	1797	2.8	0.97	64.3	8.4	0.72
95	36.2	1922	2.9	0.96	72.4	7.8	0.73
165	38.1	972	3.1	0.94	109.0	10.9	0.66
195	37.5	917	2.8	0.93	112.7	11.2	0.65

змінюється і знаходиться в межах 0.93-0.96, що свідчить про стабільність перенесення іонів літію в електроді та перехідних шарах.

Остання, низькочастотна ланка, пов'язана з перенесенням заряду всередині катодного матеріалу, тобто власне інтеркаляцію літію. Опір  $R_3$  відображає, найімовірніше, перенесення власних носіїв заряду електроду, тобто обумовлений електронною провідністю шпінельної матриці. Значення цих опорів є низькими, що пов'язано з високою провідністю активного матеріалу катоду внаслідок заміщення залізом марганцю та прояву стрибкового механізму провідності. В процесі інтеркаляції зменшується кількість вакантних місць в структурі катодного матеріалу, що призводить до зростання опору  $R_3$ . Елемент  $CPE_2$  характеризується показником степеня  $n_2$ , близьким до 0.7, що узгоджується з запропонованою фізичною моделлю та вказує на дифузійний характер перенесення іонів літію в матриці синтезованої шпінелі. Якщо припустити, що початкова ділянка низькочастотного відрізка годографів є лінійною, то можна розрахувати коефіцієнт дифузії літію з використанням наступного виразу:

$$D = \frac{(dE/dQ)^2}{2\rho^2W^2} = \frac{(dE/dQ)^2}{4\pi f\rho^2(I_m)^2},$$

де  $\rho$  – густина катодного матеріалу,  $f$  – частота синусоїдального сигналу спектрометра,  $I_m$  – значення уявної частини опору при найнижчій вимірювальній частоті. Зв'язок між  $E$  і  $Q$  визначається із квазірівно-

важної розрядної кривої (тобто похідна виміряної напруги комірки по кількості заряду, накопиченого в ній). Розрахований коефіцієнт дифузії при різних напругах комірки знаходиться в межах  $10^{-12}$ - $10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с. Така величина  $D$  співмірна з літературними результатами для шпінельних сполук, що отримані іншими малоамплітудними методами [9].

#### 4. ВИСНОВКИ

На основі імпедансних досліджень описані процеси перенесення заряду в модифікованій літій-марганцевій шпінелі та електрохімічній комірниці з катодом на її основі. Встановлено, що заміщення марганцю залізом впливає на розподіл катіонів за підгратками та підвищує електропровідність катодно-активного матеріалу за рахунок появи в октапідгратці шпінелі різновалентних атомів заліза та прояву стрибкового механізму провідності. На основі електричної еквівалентної схеми діаграм Найквіста електрохімічної комірки на першому циклі розряду вивчені процеси перенесення заряду та електростимульованої дифузії літію в катодний матеріал. Показано, що заміщення залізом дозволяє уникнути додавання струмопровідної добавки при формуванні катодно-активного колоїду, а розрахований на основі імпедансного методу коефіцієнт дифузії дозволяє успішно використовувати синтезовану сполуку в ролі основи катодної композиції високоемнісних літєвих джерел струму.

### Электрические свойства шпинели $LiMn_{1.9}Fe_{0.1}O_4$ и литиевых источников тока с катодом на ее основе

А.М. Бойчук, В.В. Угорчук, Т.Я. Бойчук, М.И. Гасюк

Прикарпатский национальный университет им. Василия Стефаника,  
ул. Шевченко, 57, г. Ивано-Франковск

Проведены импедансные исследования шпинели  $LiMn_{1.9}Fe_{0.1}O_4$ , а также электрохимических ячеек с катодом на её основе. Установлено влияние модификации железом на структуру, распределение катионов по подрешоткам и электрические свойства синтезованной поликристаллической шпинели. На основе анализа импедансных спектров электрохимических ячеек описаны процессы перенесения зарядов в макетах литиевых источников тока и рассчитан главный кинетический параметр интеркаляции лития – коэффициент электростимулированной диффузии.

**Ключевые слова:** Шпинель, Интеркаляция, Импеданс, Электропроводность, Диффузия.

**Electrical Properties of  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$  Spinel and Lithium Batteries with Cathodes on Its Basis**

A.M. Boychuk, V.V. Uhorchuk, T.Ya. Boychuk, M.I. Gasyuk

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., 76000 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

Impedance study of  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$  spinel and electrochemical cells with cathode based on it has been carried out. The influence of iron substitution on the structure, distribution of cations in sublattices, and electrical properties of the synthesized polycrystalline spinel has been established. Based on the analysis of the impedance spectra of electrochemical cells, the charge transfer processes in layouts of lithium current sources are described and the main kinetic parameter of lithium intercalation – electrostimulated diffusion coefficient – has been calculated.

**Keywords:** Spinel, Intercalation, Impedance, Electrical conductivity, Diffusion.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. І.М. Гасюк, *ФХТТ* **12** № 2, 277 (2011).
2. І.І. Григорчак, *ФХТТ* **2** № 1, 7 (2001).
3. J.L. Gautier, R. Ahumada, E. Meza, G. Poillerat, *Bol. Soc. Chil. Quím.* **46** No 3, 373 (2001).
4. Б.К. Осафійчук, Л.С. Кайкан, І.М. Гасюк, Б.Я. Депутат, *ФХТТ* **7** № 2, 202 (2006).
5. M.M. Thackeray, Y. Shao-Hom, A.J. Kahaian, K.D. Kepler, E. Skinner, J.T. Vaughey, S.A. Hackney, *Electrochem. Solid State Lett.* **1**, 7 (1998).
6. Ю.И. Стрилецкий, И.М. Гасюк, В.В. Угорчук, *Материалы IX Международной конференции*, 315 (Уфа: 14-18 августа: 2006).
7. C.G. Koops, *Phys. Rev.* **83**, 121 (1951).
8. Е.П. Свирина, *Изв. АН СССР. Сер. Физическая*, **34** № 6, 1162 (1970).
9. S.B. Tang, M.O. Lai, L. Lu, *Mater. Chem. Phys.* **111**, 149 (2008).