

PACSnumbers: 72.80.Tm, 81.40.Rs, 81.70.Pg, 82.45.Aa, 82.45.Fk, 82.45.Yz, 82.47.Aa, 82.80.Fk

Синтеза та властивості нанокompозиту MgF_2 /вуглець для катод літійових джерел струму

**Р. В. Ільницький, Б. К. Остафійчук, І. М. Гасюк, І. М. Будзуляк,
М. Я. Січка, С. В. Войтків**

*ДВНЗ «Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57,
76000 Івано-Франківськ, Україна*

Методом хемічного осадження одержано нанодисперсний фторид маґнію з вуглецевою струмопровідною добавкою органічного походження. Встановлено електрофізичні параметри даного матеріалу та показано можливість його використання для катод літійових джерел струму.

The nanodisperse magnesium fluoride containing the organic-origin electrically conductive carbon admixture is fabricated by chemical deposition. The electrophysical parameters of material are determined, and the possibility for use of it as cathode of lithium current power supplies is demonstrated.

Методом химического осаждения получен нанодисперсный фторид магния с углеродной токопроводящей добавкой органического происхождения. Установлены электрофизические параметры данного материала и показана возможность его использования для катодов литиевых источников тока.

Ключові слова: акумулятор, композит фторид маґнію–вуглець, провідність.

Key words: battery, magnesium fluoride–carbon composite, conductivity.

Ключевые слова: аккумулятор, композит фторид магния–углерод, проводимость.

(Отримано 10 вересня 2016 р.)

1. ВСТУП

Вдосконалення фізико-хемічних принципів побудови хемічних

джерел струму та технології їх виготовлення в останні десятиліття здійснило потужний стрибок від пристроїв на основі водних електролітів до сучасних літійових джерел струму (ЛДС) з широким діапазоном експлуатаційних параметрів, зокрема, таких як питома енергія та питома потужність. Зусилля матеріалознавців спрямовані на пошуки нових та вдосконалення технологій синтезу наявних матеріалів для таких пристроїв. Особливу увагу при цьому зосереджено на вдосконаленні одержання активних компонентів електрод ЛДС, зокрема, нових, дешевих і екологічно безпечних композитів для катод, які, поряд із забезпеченням стабільної роботи багатьох циклів заряд-розряду, мають забезпечити необхідні експлуатаційні характеристики, зокрема, стабільну розрядну напругу, високу електричну ємність, необхідну потужність [1].

Серед таких матеріалів, перспективними є ті, що володіють каналною чи шаруватою кристалічною структурою і здатні зворотно накопичувати електрохімічно інтеркальовані йони Li^+ . Це і широко застосовувані літійовані оксиди кобальту, нікелю, мангану [2–4], діоксиди титану, кремнію, складні оксиди із кристалічною структурою типу шпінелі [5], сульфідні [6], фториди та ін. [7]. Для задовільної роботи ЛДС необхідно сформувати катоду у вигляді провідно-матричної системи, дві основні компоненти серед яких — матричний компонент забезпечує існування окремих, полікристалічних високодисперсних зерен із придатними для інтеркаляційного втілення Li^+ каналами, тоді як струмопровідна добавка виконує роль транспортного середовища для електронів провідності і контакту між окремими зернами матриці, і струмовідвідними електродами.

Сучасні технології формування катодного композиту передбачають процес змішування високодисперсного порошку катодно-активного матеріалу із струмопровідною добавкою та зв'язувальною речовиною. Як правило, у ролі струмопровідної компоненти використовуються різноманітні провідні модифікації вуглецю: сажа, графіт та ін. Є повідомлення про перспективність використання графенових морфологій: нанотрубок, наносфер, фуллеренів [8], проте у масовому виробництві такі технології поки що є дуже вартісними. Крім того, формування катодної маси вимагає включення зв'язувального матеріалу (наприклад тефлонової суспензії), який, незважаючи на його малий вміст (до 2%), знижує загальну електричну провідність системи.

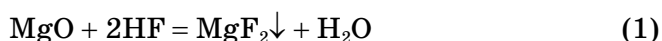
Як показано у роботах [9–11], фторид магнію (селаїт) MgF_2 має кристалічну структуру типу рутилу (просторова група $P4_2/mnm$), яка характеризується наявністю каналів, придатних до електрохімічного втілення Li^+ , а висока теоретична здатність до накопи-

чення інтеркальованого літію (до 1 ат. на формульну одиницю), дешевизна вихідних компонентів синтезу, простота технології і висока хемічна стійкість у апротонних електролітах роблять його перспективним катодним матеріалом для ЛДС.

У даній роботі одержано катодно-активну підсистему для ЛДС із матрицею на основі нанодисперсного порошку фториду магнію із вуглецевою струмопровідною добавкою органічного походження, експериментально досліджено електрофізичні параметри такої системи та електрохімічні характеристики літійового джерела струму з катодом на основі одержаного композиту.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Нанодисперсний MgF_2 синтезували хемічним осадженням згідно хемічної реакції



Продукт реакції — осад білого кольору відмивався у дистильованій воді до досягнення нейтральної кислотності і висушувався у муфельній печі при температурі $100^\circ C$.

Кінцевим результатом синтезу виявився однофазний фторид магнію MgF_2 (рис. 1) просторової групи $P4_2/mnm$, з каналною структурою типу рутилу (параметри ґратниці $a = 0,4669$ нм, $c = 0,3032$ нм), середні розміри часток порошку, визначені із ана-

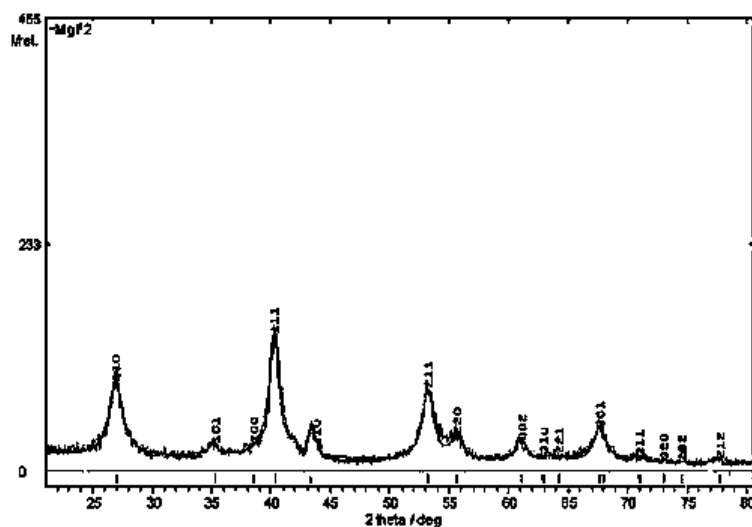


Рис. 1. X-променева аналіза синтезованого порошку.¹

лізу областей когерентного розсіяння Рентгенових променів, складають ~ 9 нм, питома поверхня синтезованої системи складає $150 \text{ м}^2/\text{г}$.

Термічний аналіз (рис. 2) свідчить про втрати $\sim 12\%$ маси порошку при нагріванні до температури $\sim 500^\circ\text{C}$, що, найімовірніше, пов'язано з видаленням адсорбованої та абсорбованої води

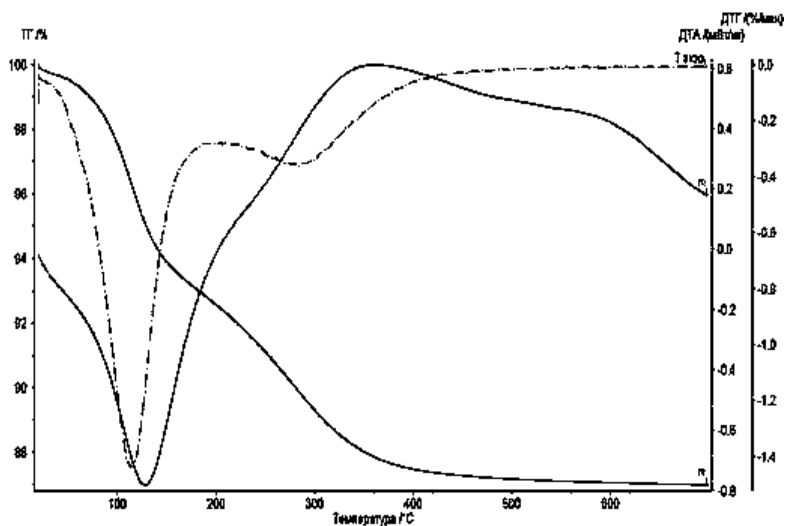


Рис. 2. Диференційна термічна аналіза синтезованого матеріалу.²

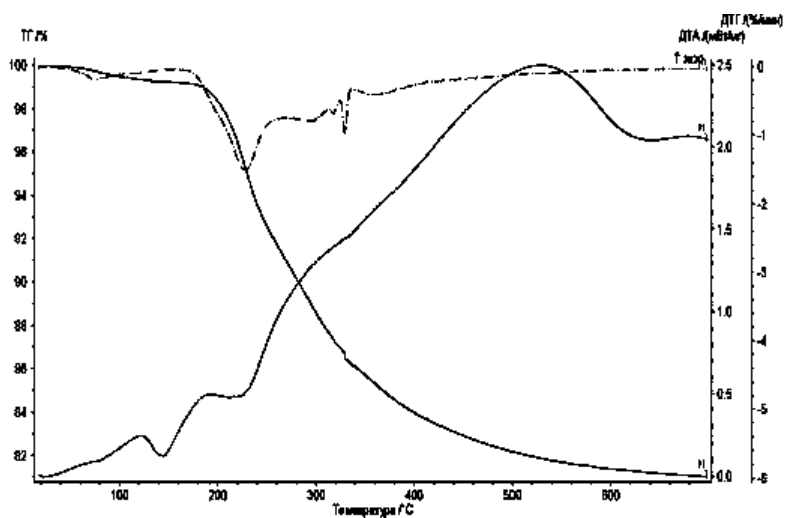


Рис. 3. Диференційна термічна аналіза комплексу фторид магнію/глюкоза.³

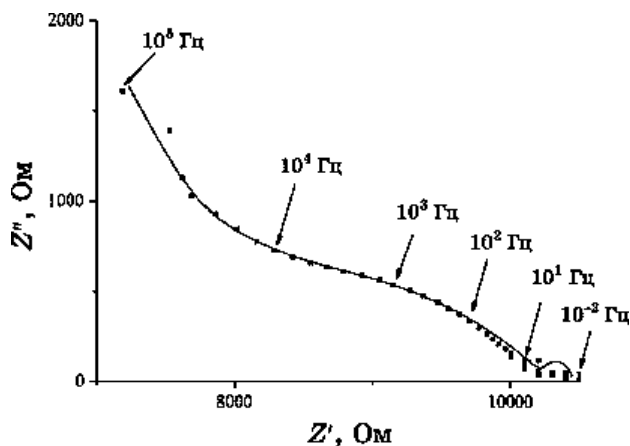


Рис. 5. Імпедансний спектр системи MgF_2/C . Точки — експеримент, пряма апроксимація — за схемою на рис. 6.⁵

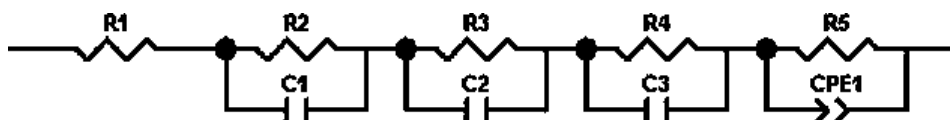


Рис. 6. Еквівалентна електрична схема, яка моделює Найквістові діаграми для системи MgF_2/C .⁶

$\text{m}^2/\text{г}$. Таким чином, у результаті проведення технологічних процедур було сформовано провідно-матричну агреговану систему, яка містить частинки MgF_2 у матриці аморфно-кристалічного вуглецю, що складає передумови для застосування її у ролі катоди ЛДС.

Оскільки електропровідні властивості катодної підсистеми відіграють одну із визначальних ролей при побудові ЛДС, то для їх характеристики проведені дослідження електричного імпедансу конденсаторного пристрою, у якому синтезований матеріал знаходиться між двома провідними пластинами (електродами).

Імпедансний спектр такої системи (Найквістова діаграма) зображено на рис. 5. А рисунок 6 репрезентує еквівалентну електричну схему конденсаторного пристрою, яка дає змогу оптимально описати електричні процеси різних компонент композиту.

Так, відповідно до одержаних моделюванням за комп'ютерною програмою ZView параметрів еквівалентної схеми (табл. 1) активний опір R_1 визначає опір підвідних контактів і контактних площадок. Наступними у схемі є послідовно сполучені R-C-ланки, які відповідають за сформовані у системі конденсаторні системи «вуглець на поверхні зерна»-«зерно MgF_2 », причому достатньо велика кількість таких ланок свідчить про певну дисперсію зерен

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри еквівалентної схеми для імпедансних спектрів системи MgF_2/C .⁷

R_1 , Ом	R_2 , Ом	C_1 , Ф	R_3 , Ом	C_2 , Ф	R_4 , Ом	C_3 , Ф	R_5 , Ом	Q_1 , Ф	n
703	6141	$5,47 \cdot 10^{-11}$	139	$5,13 \cdot 10^{-8}$	170	$8,75 \cdot 10^{-7}$	3300	$4,18 \cdot 10^{-6}$	0,42

за розмірами, які умовно можна розділити на три класи: із збільшенням розміру зерна зростає опір «обгортального» зерно провідного шару вуглецю та збільшується ємність «наноконденсатора», побудованого на цьому зерні. В останній R–C-ланці елемент C трансформований у елемент змінної ємності СРЕ-1, що свідчить про об'єднання впливу найменших конденсаторних елементів у одному RC-колі. Сприятливим для цільового застосування матеріалу як катодної підсистеми ЛДС є резистивний послідовний контакт всіх елементів (опори R_1 , R_5 з'єднано послідовно), що забезпечить підвід електронів провідності до поверхні всіх інтеркаляційних зерен системи.

Для виготовлення електрохімічних комірок пульпу із суміші MgF_2 та розчину глюкози наносили безпосередньо на контактну електроду і здійснили процедуру спікання у потоці аргону, описану вище, що уможливило одержати агрегований на поверхні електроди катодний матеріал без додавання тefлонової суспензії.

Для встановлення експлуатаційних параметрів ЛДС із катодою на основі синтезованого композиту « MgF_2/C » (Система 1) та порівняння їх із аналогічними параметрами джерела з катодою, виготовленою за стандартною технологією (Система 2), формувалися макети ЛДС — триелектродні електрохімічні комірки.

Аноду (та протиелектроду) елементу струму виготовляли шляхом напресовування на нікелеву сітку металічного літію. Катоди готувалися двох типів: перший — за описаною методикою із спекеним на поверхні сітки у аргонівій атмосфері композитом, другий — за традиційною технологією, коли 88% маси порошку MgF_2 додавали 10% маси ацетиленової сажі як струмопровідної добавки та 2% маси тefлонової суспензії як зв'язувальної речовини. Наважку одержаної пульпи (15 мг) наносили тонким шаром на нікелеву сітку і висушували. Потім електроди поміщали у скляний герметичний корпус з 0,25 моль розчином $LiBF_4$ у γ -бутиролактоні і витримували при кімнатній температурі протягом 24 годин. Всі операції здійснювалися у рукавичному боксі з осушеною аргонною атмосферою.

Розряд гальванічних комірок здійснювався в автоматичному режимі на спеціальному розрядному стенді у гальваностатичному режимі за густини струму 10 мкА/г. Розрядні криві макетів показано на рис. 7; у табл. 2 наведено значення їх експлуатаційних

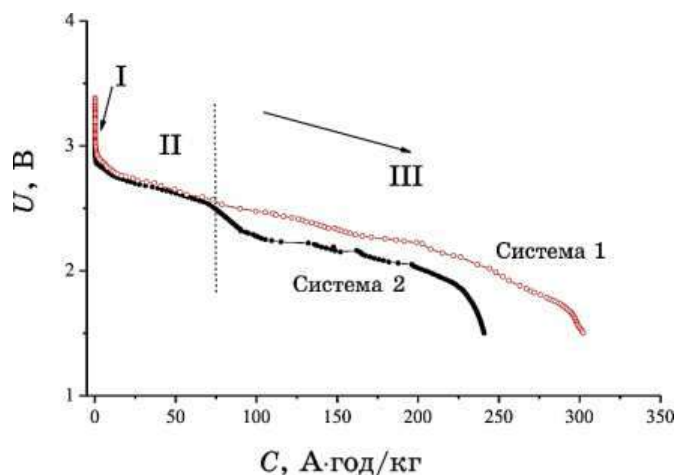


Рис. 7. Гальваностатичні розрядні криві досліджуваних гальванічних комірок.⁸

ТАБЛИЦЯ 2. Розрядні параметри досліджуваних комірок.⁹

	Система 1	Система 2
Ступінь навантаження x Li на формульну одиницю MgF_2	0,74	0,53
Питома ємність C , А·год/кг	310	240
Питома енергія E , Вт·год/кг	800	640

параметрів.

Графіки залежностей розрядної напруги джерел від питомої ємності, характеризуються незначним для таких пристроїв початковим спадом напруги ($\sim 0,5$ В), пов'язаним із внутрішнім опором електричної системи. Подальший процес інтеркаляції Li^+ у структуру MgF_2 проходить однаково тільки при початкових значеннях розрядної ємності (слабоспадна ділянка (II) кривої, до $C = 70$ А·год/кг). Зважаючи на високі значення питомих поверхонь, така поведінка гальваностатичного розряду відповідає одночасному накопиченню металічного літію на поверхні зерен та частковій дифузії літію у приповерхневі шари структури MgF_2 [10, 11]. На наступному етапі розряду робоча напруга системи 2 різко зменшується до напруги $\sim 2,3$ В і у процесі подальшого проходження струму плавно спадає до 2 В. Такий тип поведінки гальваностатичного розряду добре узгоджується з попередніми дослідженнями [10, 11] і свідчить про те, що на етапі III переважають процеси дифузії літію у глибину зерна із поступовим заповненням об'єму каналів від поверхні.

Напряга III-ї ділянки розрядної кривої Системи 1 не виявляє стрибкоподібної зміни і продовжує монотонно зменшуватися до величини 2 В, при цьому питома ємність ЛДС досягає величини $\cong 300$ А·год/кг, що на $\cong 70$ А·год/кг є вищим значенням у порівнянні із системою з традиційно сформованою катодою. Ми пов'язуємо таке збільшення експлуатаційних характеристик із більш тісним контактом вуглецевої добавки з поверхнею зерна, що уможливорює задіяти у процесі літійової інтеркаляції практично весь об'єм зерен MgF_2 , а зменшення питомого вмісту вуглецю та відсутність агрегувальної добавки збільшує питомий вміст «корисної» інтеркаляційної матриці.

4. ВИСНОВКИ

Запропоновано спосіб формування катодного композиту для ЛДС на основі нанодисперсного MgF_2 та вуглецевої добавки органічного походження, що уможливорює одержати у єдиному технологічному циклі.

Показано, що використання композиту MgF_2 /вуглець збільшує сегрегацію розділених струмопровідною добавкою нанорозмірних зерен MgF_2 , підвищує електронну провідність системи і дає змогу задіяти у процесах електрохімічної інтеркаляції практично весь об'єм інтеркаляційної матриці.

Встановлено, що на основі одержаного композиту MgF_2 /вуглець питома ємність ЛДС зростає на $\cong 30\%$ при зростанні на 25% питомої енергії за однакових густин струму розряду; при цьому експериментальне значення ємності ЛДС на основі MgF_2 наближається до теоретично можливого ($\cong 430$ А год/кг).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. Л. Львов, *Соросовский образовательный журнал*, № 3: 45 (2001).
2. A. Van der Ven and G. Ceder, *Phys. Rev. B*, **59**, No. 2: 742 (1999).
3. S. B. Tang, M. O. Lai, and L. Lu, *Materials Chemistry and Physics*, No. 111: 149 (2008).
4. Н. В. Косова, Е. Т. Девяткина, В. В. Каичев, *Неорганические материалы*, **43**, № 2: 227 (2007).
5. В. О. Коцюбинський, В. Л. Челядин, В. В. Мокляк, К. Б. Остафійчук, Н. І. Нагірна, П. І. Колковський, А. Б. Груб'як, *Фізика і хімія твердого тіла*, **11**, № 2: 484 (2010).
6. S. R. Narayan, D. H. Shen, S. Surampudi, and A. I. Attia, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, No. 7: 1854 (1993).
7. L. Hong, *Journal of The Electrochemical Society*, No. 11: 1878 (2004).
8. X. Huang, J. Chen, Z. Lu, H. Yu, Q. Yan, and H. Hoon, *Sci. Rep.*, No. 10: 1038 (2013).
9. І. М. Гасюк, А. М. Гамарник, М. Я. Січка, Т. Б. Грушевський, *Катодний*

матеріал літієвого джерела струму: Патент 45058 Україна, МПК Н 01 М 4/00 (Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. № у 2009 04834; заявл. 18.05.09; опубл. 26.10.09, Бюл. № 20).

10. І. М. Гасюк, І. М. Будзуляк, М. Я. Січка, В. В. Угорчук, Л. С. Кайкан, *Вісник національного технічного університету «ХПИ»*, **57**: 114 (2010).
11. І. М. Гасюк, М. Я. Січка, В. В. Угорчук, Л. С. Кайкан, А. М. Бойчук, *Журнал нано- та електронної фізики*, **4**, № 2: 02018-1 (2012).

REFERENCES

1. A. L. L'vov, *Sorosovskij Obrazovatel'nyi Zhurnal*, No. 3: 45 (2001).
2. A. Van der Ven and G. Ceder, *Phys. Rev. B*, **59**, No. 2: 742 (1999).
3. S. B. Tang, M. O. Lai, and L. Lu, *Materials Chemistry and Physics*, No. 111: 149 (2008).
4. N. V. Kosova, E. T. Devyatkina, and V. V. Kaichev, *Neorganicheskie Materialy*, **43**, No. 2: 227 (2007) (in Russian).
5. V. O. Kotsyubynsky, V. L. Chelyadyn, V. V. Moklyak, and K. B. Ostafiychuk, N. I. Nagirna, P. I. Kolkovsky, and A. B. Grubyak, *Fizyka i Khimiya Tverdoho Tila*, **11**, No. 2: 484 (2010) (in Ukrainian).
6. S. R. Narayan, D. H. Shen, S. Surampudi, and A. I. Attia, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, No. 7: 1854 (1993).
7. L. Hong, *Journal of The Electrochemical Society*, No. 11: 1878 (2004).
8. X. Huang, J. Chen, Z. Lu, H. Yu, Q. Yan, and H. Hoon, *Sci. Rep.*, No. 10: 1038 (2013).
9. I. M. Hasyuk, A. M. Hamarnyk, M. Ya. Sichka, and T. B. Hrushevskiy, *Katodnyi Material Litievoho Dzherela Strumu* [Cathode Material of Lithium Battery]: Patent 45058 Ukraine, МПК Н 01 М 4/00. (Prykarpatskyi Nats. Universytet im. V. Stefanyka. No. u 2009 04834; Zayavl. 18.05.09; Opubl. 26.10.09, Bul. No. 20) (in Ukrainian).
10. I. M. Hasiuk, I. M. Budzuliak, M. Ia. Sichka, V. V. Uhorchuk, and L. S. Kaikan, *Visnyk Natsionalnoho Tekhnichnoho Universytetu 'KhPI'*, **57**: 114 (2010) (in Ukrainian).
11. I. M. Gasyuk, M. Ja. Sichka, V. V. Ugorchuk, L. S. Kaykan, and A. M. Bojchuk, *J. Nano- Electron. Phys.*, **4**, No. 2: 02018-1 (2012) (in Ukrainian).

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str.,
76025 Ivano-Frankivsk, Ukraine

¹ Fig. 1. X-ray analysis of the synthesized powder.

² Fig. 2. Differential thermal analysis of the synthesized material.

³ Fig. 3. Differential thermal analysis of the complex magnesium fluoride/glucose.

⁴ Fig. 4. X-ray analysis of the annealed complex MgF₂/C.

⁵ Fig. 5. Impedance spectrum of the MgF₂/C system (points correspond to experiment, direct approximation corresponds to scheme in Fig. 6).

⁶ Fig. 6. The equivalent electrical circuit modelling Nyquist diagram for the system.

⁷ TABLE 1. Parameters of equivalent circuit for impedance spectra of the MgF₂/C system.

⁸ Fig. 7. Bit galvanostatic curves for studied galvanic cells.

⁹ TABLE 2. Bit parameters for studied cells.