

PACS numbers: 61.05.cp, 73.63.Bd, 81.20.Fw, 82.45.Yz, 82.47.Uv, 82.47.Wx, 84.32.Tt

Дифузійні процеси в твердофазних системах на основі шпінельних залізовмісних йонпровідних матриць

А. М. Бойчук¹, І. М. Гасюк¹, Р. В. Ільницький¹, Р. П. Лісовський¹,
Т. Я. Бойчук¹, П. О. Сулим²

¹ДВНЗ «Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57,

76018 Івано-Франківськ, Україна

²Івано-Франківський національний медичний університет,

вул. Галицька, 2,

76018 Івано-Франківськ, Україна

В роботі методом переривчастого гальваностатичного титрування проведено дослідження процесів електростимульованої дифузії йонів Літію в структуру нанорозмірної шпінелі, модифікованої Ферумом. Показано, що з використанням золь-гель-методи синтези за температури відпалу у 800°C утворюється однофазна шпінельна структура з розміщенням синтезою введених катіонів Феруму в обох підґратницях шпінелі, що сприяє підвищенню електропровідності та коефіцієнта електростимульованої дифузії Літію. При цьому розміри неагломерованих частинок складають близько 50–70 нм, що забезпечує високу швидкість перебігу електрохімічних реакцій на межі електрода–електроліт. Встановлено залежність коефіцієнта дифузії Літію від напруги для різних водних електролітів і показано, що, незалежно від вибору водних розчинів електроліту на основі Li₂SO₄ та LiNO₃-електроліту, максимально інтенсивно інтеркаляція Літію проходить за напруги у 1,1–1 В відносно електроди порівняння. При цьому значення коефіцієнта дифузії Літію в структуру шпінельної матриці знаходяться в діапазоні 10⁻¹⁰–10⁻⁹ см²/с.

In the article, the processes of electrostimulated lithium-ions' diffusion into the structure of nanosize iron-modified manganese spinel by galvanostatic intermittent titration is studied. As shown, with using sol-gel synthesis at temperature of 800°C, single-phase spinel structure with the arrangement of iron cations in both spinel sublattices is formed that increases both the electrical conductivity and the electrostimulated-diffusion coefficient of lithium. The sizes of individual particles are about 50–70 nm that provides a high rate of electrochemical reactions at the electrode–electrolyte boundary. The dependence of the lithium-ions' diffu-

sion coefficient on voltage for various aqueous electrolytes is determined, and as shown, regardless of the electrolyte, the most intensive lithium intercalation takes place at voltages of 1.1–1 V relative to chlorine–silver electrode. The diffusion coefficient values are in the range of 10^{-10} – 10^{-9} cm^2/sec .

В роботі методом прерывистого гальваностатического титрования проведены исследования процессов электростимулированной диффузии ионов лития в структуру наноразмерной шпинели, модифицированной железом. Показано, что с использованием золь–гель-метода синтеза при температуре 800°C образуется однофазная шпинельная структура с размещением синтезом введённых катионов железа в двух подрешётках шпинели, что способствует повышению электропроводности и коэффициента электростимулированной диффузии лития. При этом размеры неагломерированных частиц составляют около 50–70 нм, что обеспечивает высокую интенсивность электрохимических реакций на границе электрод–электролит. Установлена зависимость коэффициента диффузии лития от напряжения для различных водных электролитов и показано, что, независимо от электролита, максимально интенсивно интеркаляция лития проходит при напряжениях 1,1–1 В относительно хлор-серебряного электрода. При этом значения коэффициента диффузии находятся в диапазоне 10^{-10} – 10^{-9} cm^2/c .

Ключові слова: шпінель, катіонне заміщення, провідність, електростимульована дифузія, переривчасте гальваностатичне титрування.

Key words: spinel, cationic substitution, conductivity, electrostimulated diffusion, intermittent galvanostatic titration technique.

Ключевые слова: шпинель, катионное замещение, проводимость, электростимулированная диффузия, прерывистое гальваностатическое титрование.

(Отримано 22 травня 2017 р.)

1. ВСТУП

Перспективність застосування шпинельних структур в нанорозмірному стані для пристроїв генерації та накопичення енергії вже доведено для літійових акумуляторів [1] та гібридних суперконденсаторів [2, 3]. Проте сьогодні надзвичайно важливо створити матриці, які є структурно стабільні у широкому діапазоні умов роботи, зокрема, величини струму. Це пов'язано з перспективністю створення твердотільних електролітів, які володіють високими значеннями йонної провідності. В цьому випадку важливо забезпечити однофазність сформованих матеріалів і нанометровий діапазон розмірів їхніх частинок, а при цьому максимально підвищити значення коефіцієнта електростимульованої дифузії

йонів Літію. Це досягається за рахунок використання низькотемпературних методик синтези, зокрема, золь-гель-методи. У випадку літій-марганцевої шпінелі, використання цієї методики передбачає відпал за температур 600–800°C [4], що ускладнює можливість створення нанорозмірних частинок, проте утворюється чиста шпінельна фаза з параметрами, які сприяють міграції Літію структурними каналами та зростанню йонної провідності (сітка порожнин у *8a*- та *16d*-позиціях). У зв'язку з цим актуальним є вибір методики розрахунку коефіцієнта дифузії Літію, який дає точний та однозначний результат. Серед відомих варто виділити малоамплітудну методу гальваностатичного переривчастого титрування [5–6], яка уможливує одержати точні значення коефіцієнта дифузії за малої зміни концентрації інтеркалянта. У роботі проведено визначення коефіцієнта дифузії Літію в нанорозмірні фракції залізо-заміщеної літій-манганової шпінелі складу $\text{LiMn}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$ методом переривчастого гальваностатичного титрування у водних електролітах.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Синтеза шпінельних матеріалів проводилася золь-гель-методом без автогоріння з використанням у ролі реагентів нітратів літію, марганцю та заліза. Відпал одержаного гелю проводився за температури 800°C. Для визначення структури та фазового складу одержані зразки досліджувалися X-променевим дифракційним методом за кімнатної температури з допомогою дифрактометра ДРОН-3 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінювання) в діапазоні кутів $15^\circ < 2\theta < 65^\circ$. Морфологія поверхні зразків досліджувалася за допомогою сканувального електронного мікроскопа JSM-6700F (JEOL).

Для дослідження дифузії йонів Літію у структуру робочого матеріалу використовували триелектродну комірку (рис. 1).

У ролі робочої електроди (1) використовували нанодисперсні зразки ферумзаміщеної літій-манганової шпінелі. Вихідною композицією для робочої електроди слугувала суміш (маса $\cong 25$ мг) активного матеріалу і сажі у відношенні 75:25 відповідно. Суміш запресовувалася в нікелеву сітку; розмір робочої електроди — 0,5×0,5 см. Допоміжною слугувала платинова електрода (3), а електродою порівняння — хлор-срібна електрода (Ag/AgCl) (2), яка приводилася в контакт з робочою камерою через агар-агаровий місток (5). У ролі електроліту використано 1М водні розчини Li_2SO_4 та LiNO_3 . Гальваностатичне титрування проводилося з використанням заряд-розрядного пристрою ТІОНІТ. Зарядні імпульси величиною струму 1С протягом 20 с періодично змінювались релаксацією системи без прикладеного струму протягом 60 с.

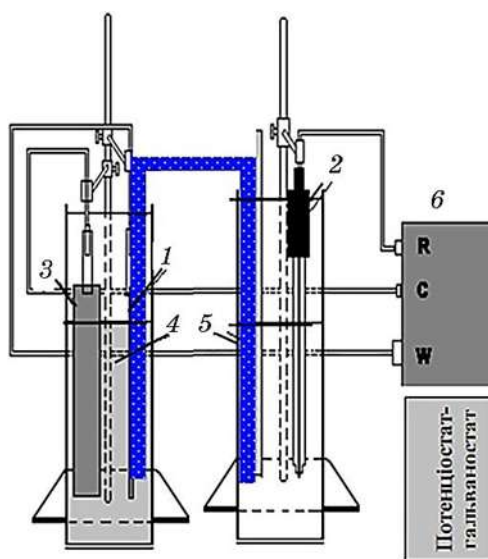


Рис. 1. Схема триелектродної комірки для електрохімічних досліджень.¹

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відпал за температури 800°C уможливив одержати монофазну шпінельну структуру (просторова група $Fd3m$) (рис. 2), в якій катіон Літію займають тетраедричні позиції, а йони Мангану локалізовані виключно в октапідгратниці.

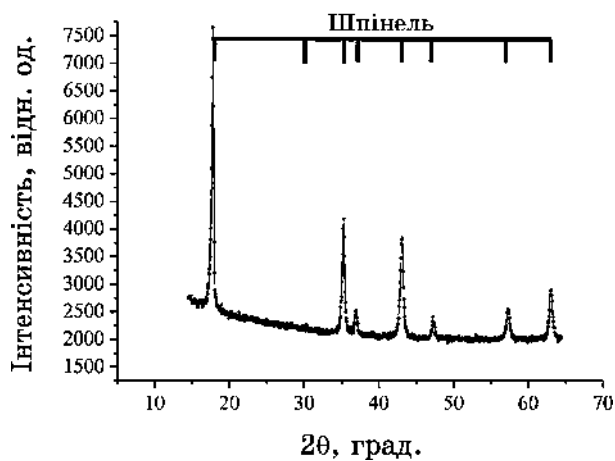


Рис. 2. Експериментальні X-променеві дифрактограми досліджуваного зразка.²

ТАБЛИЦЯ. Параметри уточнення структури, одержані внаслідок розшифрування X-променевих дифрактограм.³

Очікуваний склад (за шихтою)	Стала гратниці, нм	Фазовий склад (на основі результатів розшифрування)	Співвідношення катионів у фазі шпінелі (<i>A</i> — у тетра-, <i>B</i> — у октапозиціях) катион <i>A</i> /катион <i>B</i>
$\text{LiMn}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$	8,23	$\text{Li}_{0,92}\text{Fe}_{0,05}\text{Mn}_{1,94}\text{O}_4$ (100%)	Li: 0,92/0 Mn: 0/1,94 Fe: 0,03/0,02

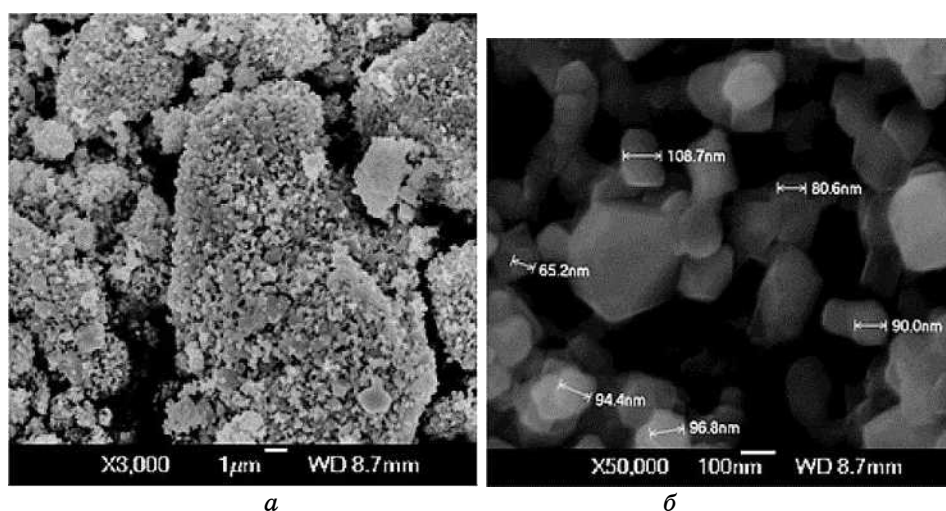


Рис. 3. Поверхня зразків, відпалених при температурі у 800°C.⁴

Катіони заліза розподілені приблизно порівну між тетра- й октапозиціями (табл.).

Згідно з одержаними СЕМ-зображеннями, сфероподібні частинки, що мають розміри до 100 нм, об'єднані в субмікронні агломерати (рис. 3).

Одержана шпінель характеризується істотно високими значеннями провідності на постійному струмі ($5 \cdot 10^{-4}$ См/м). Частотну залежність дійсної частини електропровідності, одержану із розрахунків спектрів електричного імпедансу, представлено на рис. 4. Провідність зростає при збільшенні частоти аж до границі досліджуваного частотного діапазону, що вказує на основний внесок перколяційної складової провідності за цих частот.

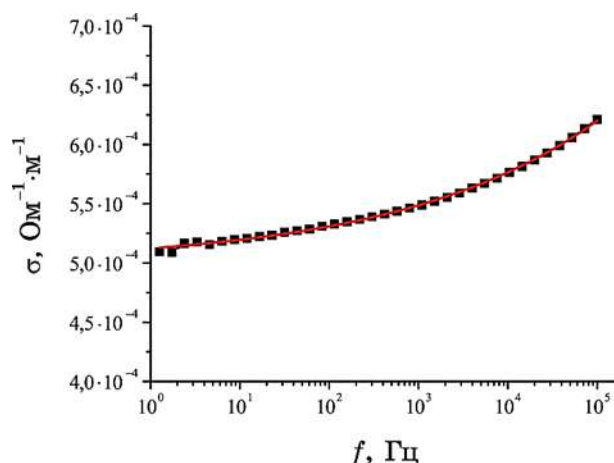


Рис. 4. Частотна залежність електропровідності зразка та її апроксимація рівнянням Джончера.⁵

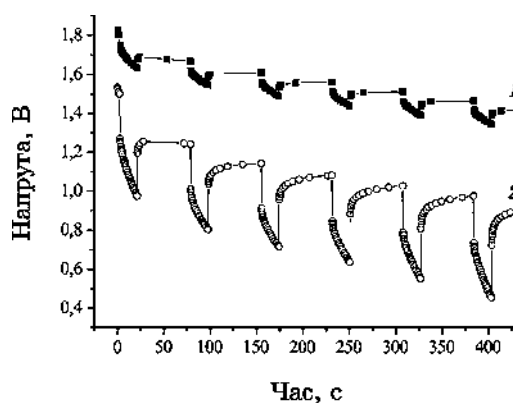


Рис. 5. Гальваностатичне титрування комірки з робочою електродою $\text{LiMn}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$ в розчині сульфату (1) та нітрату (2) літію.⁶

Це зумовлено наявністю катіонів Феруму та основним внеском стрибкового механізму електропровідності за кімнатної температури, що реалізується зміною валентних станів Феруму в октапідгратниці. Крім того, незначна деформація ґратниці за умови підвищених електрофізичних властивостей може істотно впливати на йонні процеси, інтенсивність яких, як правило, лімітується саме електропровідністю.

На рисунку 5 представлено криві титрування зразка в розчині сульфату та нітрату літію (величина струму розрядного імпульсу дорівнює 1С). Найменшу зміну напруги конденсатора протягом часу накладання розрядного імпульсу зафіксовано для електролі-

ту на основі сульфату літію.

Залежність потенціалу після розряду для перших 7 актів титрування в усіх електролітах представлено на рис. 6. Зміни в залежності напруги від часу зумовлено як різницею в опорі електроліту, так і характеристиками процесу втілення Літію в структуру матеріалу робочої електроди.

Найвищі значення потенціалу належать конденсаторам з електролітом на основі сульфату літію.

При подальшому циклюванні напруга після розрядного імпульсу найшвидше спадає для конденсаторів з карбонатом літію у ролі електроліту, а для двох інших літійвмісних солей спадає монотонно та практично з однаковою швидкістю (рис. 6, *a*). Проте, зміни потенціалу після релаксації є більш монотонними і менш істотними. Стрімке падіння потенціалу після розрядних півциклів титрування пов'язане також з невисокою рухливістю великих за розмірами аніонних комплексів електроліту (SO_4^{2-} , NO_3^-), що утворилися внаслідок його дисоціації. Оскільки вони також беруть участь в струмоутворювальній реакції через формування ПЕШ на поверхні подвійного електричного шару, інтенсивність цього процесу також визначає спад напруги при розряді конденсатора.

В той же час, менше за значенням та більш монотонне зменшення потенціалу після релаксації говорить про те, що на його відновлення електрод і катода впливають меншою мірою, і основний внесок вносять саме процеси компенсації заряду на межі електроліт–Фарадейова електрода. В ідеальному випадку варто було спостерігати релаксацію протягом тривалого часу; проте публікації, що описують застосування цієї методи до літійових акумуляторів та їх інтеркаляційних електрод, вказують на те, що можна розрахувати кінцевий релаксований потенціал за відносно невеликого часу його відновлення після розряду. Зокрема, одна з цих метод передбачає лінеаризацію одержаних квазірівноважних залежностей $U(t)$ в інших координатах, зокрема $U(1/t^{0.5})$. Екстраполяцією цієї залежності лінійною функцією можна визначити потенціал, який встановиться в системі в граничному випадку при $t \rightarrow \infty$ спостереження і саме для цих значень потенціалу розрахований коефіцієнт дифузії. Згідно з рисунком 7, розраховані значення коефіцієнта дифузії знаходяться в межах 10^{-9} – 10^{-10} см²/с і є найвищими для конденсатора з електролітом на основі сульфату літію. Варто зауважити, що розрахунок параметра D проводився в діапазоні напруг, у якому відсутній різкий спад потенціалу в процесі розряду, оскільки ці ділянки відносяться до процесів інтеркаляції Літію. При нижчих потенціалах дифузія переходить в процеси сорбції йонів Літію поверхню робочої електроди, завдяки чому відбувається стрімке

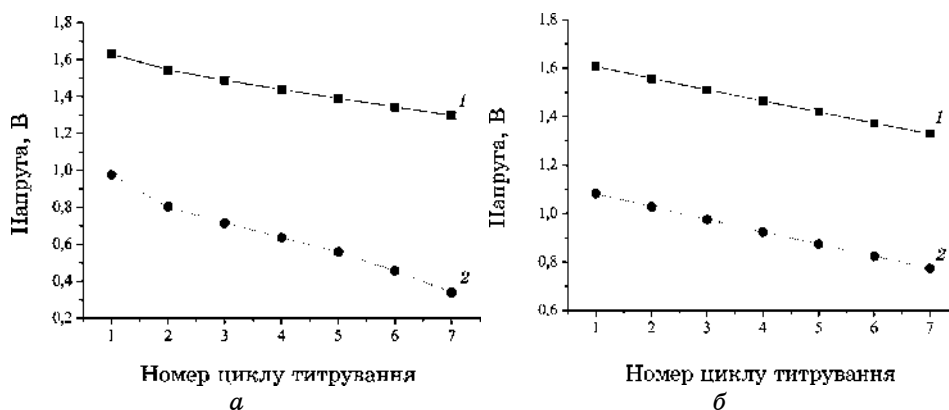


Рис. 6. Зміна потенціалу після накладання розрядного імпульсу (а) та після релаксації (б) для різних електролітів 1 — Li_2SO_4 ; 2 — LiNO_3 .⁷

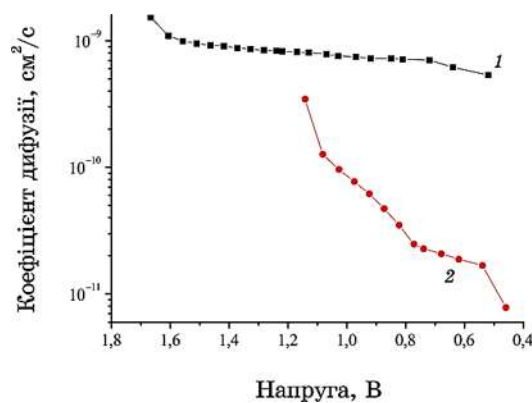


Рис. 7. Залежність коефіцієнта дифузії від напруги конденсатора для різних літійвмісних електролітів: 1 — на основі Li_2SO_4 ; 2 — на основі LiNO_3 при струмі 1С.⁸

падіння потенціалу та його більш істотне відновлення під час релаксації.

Це вказує на невисокі значення енергії зв'язку даних йонів з поверхневими позиціями анодного матеріалу та зумовлює такі істотні коливання напруги конденсатора.

4. ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що введення Феруму в літій-манганову шпінель на етапі синтезу уможливорює підвищити електропровідність сформованих нанорозмірних шпінелей до значення $5 \cdot 10^{-4}$ См/м та

рівномірно деформувати обидві підґратниці, що полегшує міґрацію Літію в структурних порожнинах шпінелі.

2. Розраховано значення коефіцієнта дифузії Літію в структуру у водному розчині сульфату та нітрату літію. Встановлено, що максимальні значення коефіцієнта дифузії зафіксовано при використанні електролітом розчину сульфату літію і становлять 10^{-9} см²/с.

3. Показано, що найбільша інтенсивність інтеркаляції Літію спостерігається для обох електролітів при напрузі близько 1 В, що відповідає максимальній дифузії Літію у твердій фазі оксидної шпінелі.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. I. M. Gasyuk, *Фізика і хімія твердого тіла*, **12**, № 2: 277 (2011).
2. N. Arun, A. Jain, V. Aravindan, S. Jayaraman, W. Ch. Ling, M. P. Srinivasan, and S. Madhavi, *Nano Energy*, **12**, No. 1: 69 (2015).
3. Т. Я. Бойчук, І. М. Будзуляк, Н. Я. Іванічок, Р. П. Лісовський, Б. І. Рачій, *Журнал нано- та електронної фізики*, **7**, № 1: 01019-1 (2015).
4. I. M. Gasyuk, A. M. Boychuk, V. V. Ugorchuk, L. S. Kaikan, V. A. Tsap, T. Ya. Boychuk, *Металлофиз. новейшие технол.*, **9**, № 3: 479 (2013).
5. L. Yan, H. Yu, Sh. Qian, P. Li, X. Lin, and Ya. Wu, *Electrochimica Acta*, **209**, No. 1: 17 (2016).
6. E. V. Lanina, V. D. Zhuravlev, L. V. Ermakova, A. N. Petrov, A. V. Pachuev, and N. V. Sheldeshov, *Electrochimica Acta*, **212**, No. 9: 810 (2016).

REFERENCES

1. I. M. Gasyuk, *Fizika i Khimiya Tverdogo Tila*, **12**, No. 2: 277 (2011).
2. N. Arun, A. Jain, V. Aravindan, S. Jayaraman, W. Ch. Ling, M. P. Srinivasan, and S. Madhavi, *Nano Energy*, **12**, No. 1: 69 (2015).
3. T. Ya. Boychuk, I. M. Budzulyak, N. Ya. Ivanichok, R. P. Lisovs'kyi, and B. I. Rachiy, *Zhurnal Nano- ta Elektronnoi Fizyky*, **7**, No. 1: 01019-1 (2015).
4. I. M. Gasyuk, A. M. Boychuk, V. V. Ugorchuk, L. S. Kaikan, V. A. Tsap, T. Ya. Boychuk, *Metalofiz. Noveishie Tekhnol.*, **9**, No. 3: 479 (2013).
5. L. Yan, H. Yu, Sh. Qian, P. Li, X. Lin, and Ya. Wu, *Electrochimica Acta*, **209**, No. 1: 17 (2016).
6. E. V. Lanina, V. D. Zhuravlev, L. V. Ermakova, A. N. Petrov, A. V. Pachuev, and N. V. Sheldeshov, *Electrochimica Acta*, **212**, No. 9: 810 (2016).

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
Shevchenko Str., 57,
76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine

²*Ivano-Frankivsk National Medical University,
Halytska Str., 2,
76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

¹ Fig. 1. Scheme of the three-electrode cell for electrochemical studies.

² Fig. 2. Experimental x-ray diffractograms of the test specimen.

³ TABLE. Parameters for refinement of the structure obtained as a result of the decoding of x-ray diffraction patterns.

⁴ Fig. 3. Surface of samples annealed at the temperature of 800°C.

⁵ Fig. 4. Frequency dependence of the conductivity of the sample and its approximation by the Johncheer equation.

⁶ Fig. 5. Galvanostatic titration of the cell with the working electrode $\text{LiMn}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ in the solution of sulphate (1) and lithium nitrate (2).

⁷ Fig. 6. Changing the potential after applying a discharge pulse (a) and after relaxation (b) for different electrolytes: 1— Li_2SO_4 ; 2— LiNO_3 .

⁸ Fig. 7. Dependence of the diffusion coefficient on the voltage of the condenser for different Li-containing electrolytes: 1—on the base of Li_2SO_4 ; 2—based on LiNO_3 at current of 1C.