

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

## Електростимульована дифузія йонів літію в структуру фториду магнію

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», вул. Шевченка 57,  
м. Івано-Франківськ, Україна,

Встановлено, що в процесі інтеркаляції деінтеркаляції йонів літію в катодний матеріал на основі  $MgF_2$  коефіцієнт дифузії при впровадженні становить  $(1-3) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$  та  $(0,6-3) \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$  при зворотньому процесі. Показана можливість використання  $MgF_2$  в якості катодного матеріалу для літійових джерел струму.

**Ключові слова:** фторид магнію, коефіцієнт дифузії, інтеркаляція, деінтеркаляція, імпеданс.

*Стаття постуила до редакції; прийнята до друку 05.12.2016.*

### Вступ

Широкого застосування для автономного живлення різноманітних технічних пристроїв знайшли літійові джерела струму (ЛДС), проте, розвиток нових напрямків медицини, мікроелектроніки, радіотехніки, енергетики вимагає розробки джерел струму з більш високими питомими енергетичними характеристиками [1]. Тому, основна увага дослідників зосереджена на отриманні матеріалів, які володіють: високою питомою ємністю, високою питомою потужністю, стабільним циклюванням протягом 1000-2000 циклів, низькою собівартістю.

Найкращими варіантами для досягнення таких характеристик є використання поширених в природі матеріалів кристалічна ґратка яких обумовлює можливість інтеркаляції - деінтеркаляції йонів у гостьові позиції структури (зокрема в шаруваті кристали, кристали з наявними каналами.).

Поряд з традиційно використовуваними в сучасній промисловості літійованими оксидами кобальту, марганцю [2], заліза [3] та ін., увагу дослідників в області електрохімії привертають матеріали зі структурою анатазу і рутилу [4] з високорозвиненою каналною структурою.

Нами досліджувалися електрохімічні властивості фториду магнію, оскільки його структура ізоморфна структурі діоксиду титану, електрохімічні властивості якого демонструють високі параметри. Низька вартість вихідної сировини, доступність в

промислових масштабах, відносно проста технологія синтезу і, головне, досить високе теоретичне значення питомої ємності (430 А год/кг), дозволяє розглядати його як перспективну катодно-активну матрицю електрохімічних літійових пристроїв. У роботах [5-6] наведені дослідження електрохімічної системи Li (метал) / органічний розчин електроліту /  $MgF_2$ , згідно яких електрохімічна комірка володіє високими значеннями накопиченого питомого заряду (240 А год/кг), при цьому робоча напруга джерела струму становить 2,2 В.

Оскільки значення розрядної ємності нероздільно пов'язане із швидкістю міграції впровадженого літію в структуру катодної матриці, надзвичайно важливим є проблема визначення коефіцієнту дифузії йонів літію в матеріал-“господар”.

### I. Методи досліджень

Інформацію про протікання дифузійних процесів в інтеркаляційних матеріалах найчастіше отримують, застосовуючи методи потенціостатичного переривчастого титрування [7-9], гальваностатичного переривчастого титрування [9-11], спектроскопії імпедансу [12-13], циклічної вольтамперометрії (ЦВА) при малих швидкостях розгортки [14], а також класичні методи падіння потенціалу [15]. Необхідно відзначити, що навіть для електродних матеріалів однакового складу отримані коефіцієнти дифузії можуть відрізнятися на декілька порядків залежно від використаних технологій синтезу, розміру часток,

електрохімічних методів дослідження [16].

Одним з найбільш точних методів визначення коефіцієнта дифузії літію в процесі електрохімічної інтеркаляції-деінтеркаляції є метод гальваностатичного переривчастого титрування GITT. Цей метод заснований на хронопотенціометрії, де йони літію інтеркалюються (деінтеркалюються) в катод при прикладеному постійному струмі протягом обмеженого періоду часу  $\tau$ , в кінці якого катод володіє вмістом літію  $x + \Delta x$ , в залежності від напрямку струму.

Метод ЦВА дозволяє визначити коефіцієнт дифузії тільки при певних значеннях потенціалу електрода, які відповідають положенням піків струму на циклічній вольтамперограмі. Недоліком методу є складність в забезпеченні умови малої зміни концентрації. Зсув положення піків на шкалі потенціалів при збільшенні швидкості сканування, спостерігається навіть для ультратонких електродів при мінімальних швидкостях розгортки потенціалу [15], тобто розраховані параметри є достовірними.

Дані про коефіцієнт дифузії можна отримати також методом спектроскопії електрохімічного імпедансу (SEI) шляхом аналізу параметрів обраної електрохімічної еквівалентної схеми, яка моделює електрохімічну систему. Недоліком цього методу є неоднозначність інтерпретації його результатів. Наявність великої кількості змінних параметрів роблять розраховані значення коефіцієнтів дифузії недостатньо надійними. Однак, оскільки SEI - є методом, який не впливає на стан дослідженої системи, то його можна використовувати для визначення коефіцієнта дифузії в широкому розрядному діапазоні без зміни характеристик досліджуваних зразків [16].

Таким чином, методи циклічної вольтамперометрії та імпедансної спектроскопії необхідно використовувати в якості додаткових до імпульсних методів. У зв'язку з цим важливими є такі дослідження, в яких використовується комплекс електроаналітичних методів, серед яких перевага належить малоамплітудним методикам, які не викликають значних концентраційних змін у сполуках впровадження.

В даній роботі методами GITT, ЦВА та SEI досліджувалися дифузійні процеси в катодах електрохімічної системи катод ( $MgF_2$ ), анод (металічний літій), електроліт (1М розчин  $LiBF_4$  в  $\gamma$ -бутіролактоні).

## II. Методика експерименту

Активний катодний матеріал - високодисперсний фторид магнію ( $MgF_2$ ), який володіє каналною кристалічною структурою, отримували методом хімічного осадження з використанням в якості прекурсорів плавикову кислоту та оксид магнію. Катодна речовина складалася з 88% активного матеріалу  $MgF_2$ , 10 % мас. ацетиленової сажі та 2% мас. тefлонової суспензії. Гомогенізація суміші

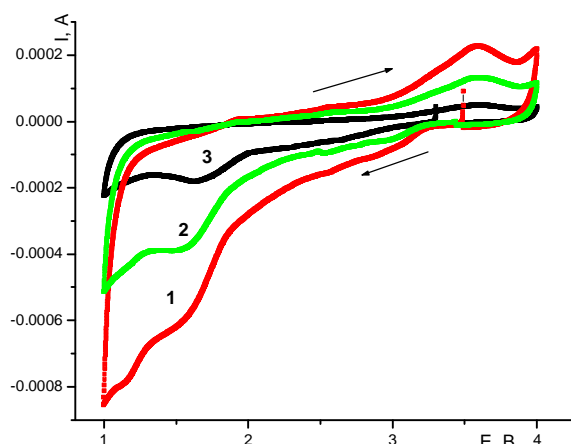
проводилася шляхом ретельного перемішування протягом  $5 \div 7$  хв. Крім того щоб досягнути пастоподібної консистенції в суміш додавали ацетон. Отриману пульпу наносили тонким шаром на нікелеву сітку. Після висушування катода насичували розчином електроліту ( $LiBF_4$  в  $\gamma$ -бутіролактон) при зниженому тиску в атмосфері аргону. Літійовий анод виготовляли шляхом напресування металевий літійовий фольги на нікелеву сітку, далі формувалася електрохімічна комірка. Після герметизації її витримували при кімнатній температурі протягом 24 год.

Дослідження електрохімічних параметрів проводилося на установці TIONIT P 2.00-xx з використанням програмного забезпечення для керування електрохімічними процесами та обробки даних "Multicycle 2.0x". Електрохімічні ЛДС розряджались в гальваностатичному режимі з густиною струму 20 мА/г. Циклічні вольтамперограми отримували на установці Autolab PGSTAT / FRA-2 при швидкості лінійної розгортки потенціалу  $v$  від 0,1 до 0,5 мВ/с. Імпедансні годографи отримували в інтервалі частот  $10^{-2}$ - $10^5$  Гц, амплітуда вихідного гармонійного сигналу визначалася поточною електродною різницею потенціалів досліджуваного джерела. Імпедансні годографи були отримані для різних значень електрохімічного впровадження літію в структуру  $MgF_2$ , що визначаються часом гальваностатичного розряду ЛДС.

## III. Результати та обговорення

### Циклічна вольтамперометрія.

На рис. 1 наведені циклічні вольтамперограми ЛДС з катодами на основі  $MgF_2$ , отримані при різних швидкостях розгортки потенціалу. Криві, отримані на першому і наступних циклах, відображають



**Fig. 1.** Cyclic voltammograms LDS cathode based  $MgF_2$ , 1)  $v = 0,5$  mV/s 2)  $v = 0,3$  mV/s, 3)  $v = 0,1$  mV/s ( $t = 25$  °C).

процеси інтеркаляції-деінтеркаляції йонів літію.

Так як при всіх швидкостях розгортки потенціалу на вольтамперограмі присутні пікові значення густини струму, то коефіцієнт електростимульованої

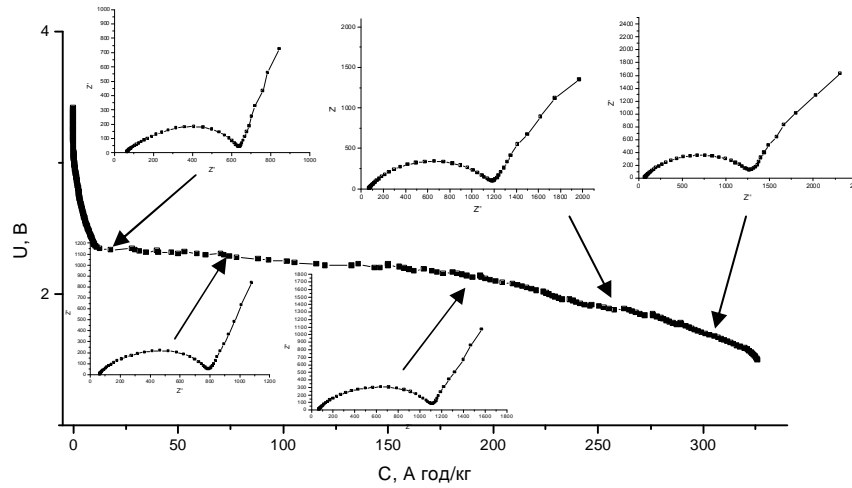


Fig. 2. Razryadna galvanostatic curve of hodohrafomy impedance obtained with different content of lithium cathode materials

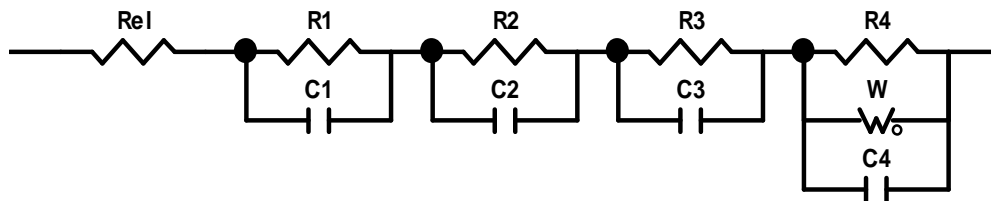


Fig. 3. The equivalent circuit that simulates the entire range of bit  $Li_xMgF_2$  impedance electrode.

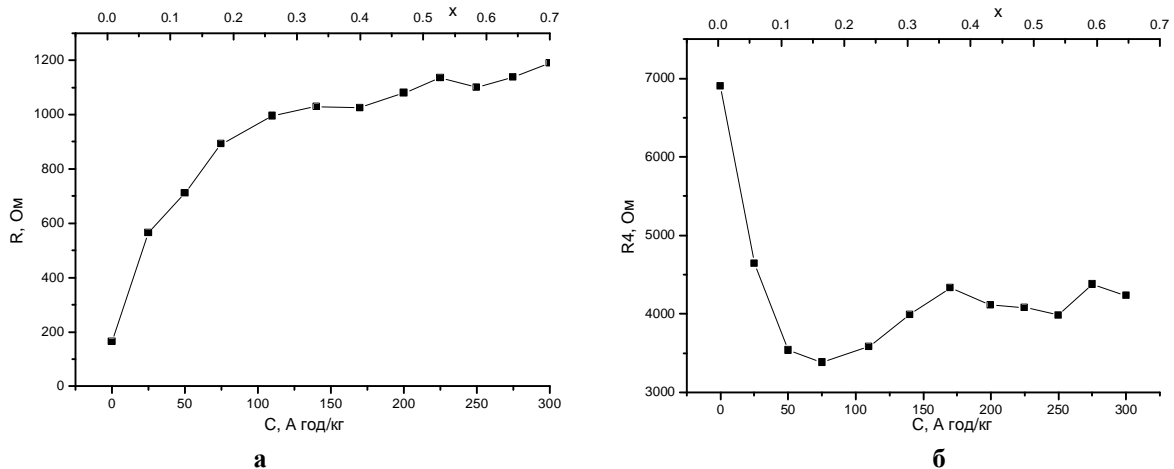


Fig. 4. Concentration dependence total cell resistance R (a) and resistance R4 cathodic matrix based on magnesium fluoride (b)

дифузії йонів можна визначити виходячи зі співвідношення (1) [4]:

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 D^{1/2} c_{Li} \cdot u^{1/2} \quad (1),$$

де  $i_p$  - пікове значення струму,  $c_{Li}$  - концентрація йонів літію в катоді і  $v$  - швидкість зміни потенціалу. Отримане значення коефіцієнта дифузії знаходиться в інтервалі  $(1-3) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$  при впровадженні йонів літію в катод і  $(0,6-3) \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$  при зворотному процесі.

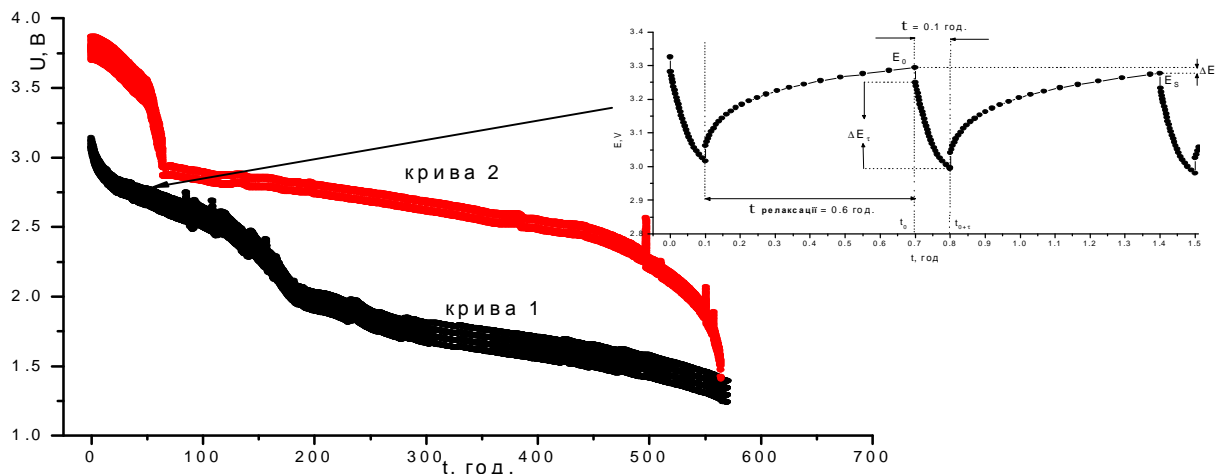
Основні результати, отримані методом СЕІ, зображені на рис. 2. Вимірювання проводили в гальваностатичному режимі з покроковим отриманням імпедансних спектрів (крок відповідав

питомому накопиченому заряду 25 А год./кг).

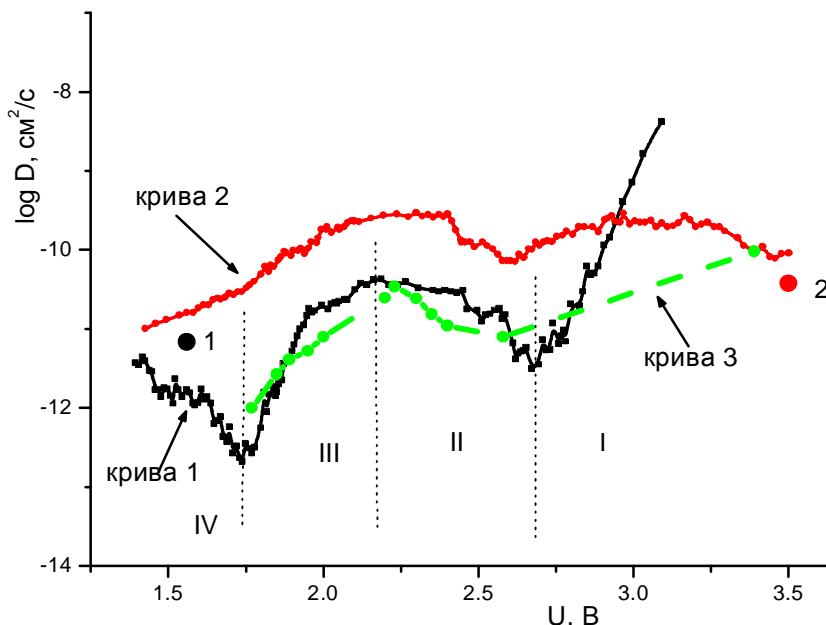
За зовнішнім виглядом отримані годографи у всьому розрядному діапазоні і складаються з високочастотної дуги і низькочастотної прямої, яка утворює з дійсною віссю кут, близький до  $45^\circ$ , що свідчить про існування напівнескінченного дифузійного процесу.

Відповідно, електрична еквівалентна схема, яка представлена на рис. 3. задовільно моделює весь розрядний діапазон спектрів імпедансу  $MgF_2$  і  $Li_xMgF_2$  електродів в органічному електроліті.

Серія послідовно включених ланок  $R1 \parallel C1$ ,  $R2 \parallel C2$  і  $R3 \parallel C3$  моделює перенесення заряду



**Fig. 5.** The total set hronopotensiohramm recorded the imposition of a series of current pulses, alternating relaxation with no current potential at discharge (curve 1) and charging (curves 2) processes when potential sweep from 4 V to 1.2 V. (available on curves around 1500 hronopotensiohramm). Box: Part intermittent titration curve obtained in the cathodic direction together with a schematic submission of various parameters titration.



**Fig. 6.** Dependence of elektrostymulyuyuchoyi diffusion of lithium magnesium fluoride of lithium electrode potential relative to the cathode, defined by (curve 1 - intercalation of lithium ions at the cathode, curve 2 - deintercalation of lithium ions, curve 3 - obtained by SEI); (Point 1 - for cathodic scan direction (intercalation process) point 2 - for anodic direction (deintercalation process).

відповідно через межу поділу розчин / пасивуючий шар, крізь об'єм самого пасивуючого шару / інтеркалат. Оскільки на спектрі не спостерігається виразний розподіл становить кожного з ланок в загальний імпеданс, зіставлення кожної з ланок до певного електрохімічного процесу є в певній мірі умовним. Тому доцільно аналізувати тільки вплив зміни кількості впровадженого літію на сумарну величину  $R_1 + R_2 + R_3$ .

Основні результати застосування цієї схеми для моделювання спектрів імпедансу  $MgF_2$  і  $Li_xMgF_2$  електродів, отриманих при різних концентраціях впровадженого літію, представлені на рис.4. Збільшення кількості йонів інтеркальованого літію на формульну одиницю  $MgF_2$  супроводжується

збільшенням сумарного опору  $R_\Sigma = R_1 + R_2 + R_3$ , що відображає, ймовірно, процес формування поверхневого пасивуючого шару, що має підвищений опір. Насичення інтеркалата літієм веде до стабілізації властивостей провідності пасивуючої плівки, і, відповідно, стабілізації за рахунок загального поверхневого опору (рис. 4, а). Електронна провідність матриці залежить від концентрації літію, при включенні на розряд спочатку вона різко зменшується, а з часом знову дещо збільшується, що відображається зміною опору (рис.4, б).

Ланка  $R_4||C_4||W$  пов'язана з перенесенням заряду через шар фториду магнію.

Згідно визначення  $W$  в разі напівскінченної

дифузії [4]:

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

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

На основі співвідношення (2) було встановлено величину коефіцієнта дифузії літію в структуру MgF<sub>2</sub> для всього розрядного діапазону  $D \approx (0,9-7,0) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 / \text{с}$ .

Загальний вигляд розрядної і зарядної кривих гальваностатичного переривчастого титрування представлено на рис. 5.

Для малих струмів і коротких часових відрізків коефіцієнт дифузії можна отримати на основі рівняння (3).

$$D_{Li} = \frac{4}{pt} \left( \frac{m_B V_M}{M_B A} \right)^2 \left( \frac{\Delta E_S}{\Delta E_t} \right)^2, \quad (3)$$

де V<sub>M</sub> - молярний об'єм з'єднання, M<sub>B</sub> і m<sub>B</sub> молекулярна маса і маса катодного матеріалу, A - площа електрода, ΔE<sub>t</sub> - зміна потенціалу комірки протягом імпульсу струму, ΔE<sub>s</sub> - різниця релаксації потенціалу попередньої і поточної хронопотенціограми, τ - час релаксації комірки.

За експериментальними результатами вимірювання ΔE<sub>t</sub> і ΔE<sub>s</sub> з рівняння (3) отримали значення коефіцієнта дифузії для кожного одиничного відрізка «прикладений імпульс - релаксація» як для процесів розряду, так і заряду, який становить  $\approx 10^{-12} \text{ см}^2 / \text{с}$  - при впровадженні йонів літію в катод і  $\approx 10^{-11} \text{ см}^2 / \text{с}$  при зворотному процесі.

На рис. 6 представлена залежність зміни коефіцієнта дифузії D йонів літію в процесі інтеркаляції (крива 1) і деінтеркаляції (крива 2) від напруги відкритого ланцюга релаксованої частини. Зміна logD для інтеркаляційного процесу має W-подібний характер (крива 1), два мінімуми на цій кривій відповідають кінцевим ділянкам горизонтальних плато на розрядній кривій, характерної для фториду магнію. Взагалом, такою залежністю можна описати процес інтеркаляції літію під час електрохімічного розряду ЛДС.

Криву 1 можна умовно розбити на 4 ділянки. 1-ша ділянка відповідає зменшенню коефіцієнта дифузії на початковому етапі розряду, так як починають формуватися пасивуючі шари і заповнюються вільні поверхневі позиції. Після формування пасивуючої плівки і заповнення поверхні, літій починає дифундувати з поверхні в об'єм структури - звільняються канали в

приповерхневих шарах і D зростає (ділянка II). Зростання триває до тих пір, поки процеси дифузії в структурі і заповнення поверхні не урівноважаться. Подальше заповнення об'ємних вакансій призводить до зменшення D (ділянка III). Після заповнення всіх доступних «гостьових» позицій, літій практично перестає дифундувати в об'єм і накопичується тільки на поверхні. Внаслідок наявності градієнта концентрацій між поверхнею і об'ємом структури коефіцієнт дифузії знову починає зростати (ділянка IV).

Залежність для деінтеркаляційного процесу (крива 2) також має 2 мінімуми, які відповідають кінцевим ділянкам горизонтальних плато на зарядній кривій. Загалом, значення коефіцієнта дифузії для деінтеркаляційного процесу виявляється приблизно на порядок вищим, ніж для інтеркаляційного.

Таким чином, значення коефіцієнта дифузії літію в матриці MgF<sub>2</sub>, отриманого трьома незалежними методами, в загальному збігаються і становлять  $\approx 10^{-12} \text{ см}^2 / \text{с}$  для розрядного і  $\approx 10^{-11} \text{ см}^2 / \text{с}$  для зарядного процесів.

## Висновок

Встановлено, що в залежності від концентрації впровадженого літію в катод формується поверхневий пасивуючий шар.

Насичення катоду літєм стабілізує провідність утвореного шару.

Зміна коефіцієнта дифузії в процесі інтеркаляції і деінтеркаляції носить складний W-подібний характер, який відображає різні процеси впровадження йонів літію MgF<sub>2</sub>.

**Ільницький Р.В.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

**Будзуляк І.М.** - доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій

**Остафійчук Б.К.** – член-кор. НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

**Січка М.Я.** – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

**Войтків С.В.** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

**Гасюк М.І.** – магістрант.

- [1] A.K. Cvetnikov, A.A. Popovich, D.V. Onishhenko, D.Ju. Obljakov, V.G. Kurjavjy, Jelektronnyj nauchnyj zhurnal «Issledovano v Rossii» 1058 (2007).
- [2] V. A. Tarnopol'skij, Jeletrohimicheskaja jenergetika 8(1), 3 (2008).
- [3] I.M. Gasjuk, S.A. Galiguzova, Ju.V. Javorskij, Materialy HI mezhdunarodnoj konferencii “Fundamental'nye problemy preobrazovanija jenerгии v litievyh jeletrohimicheskikh sistemah”. (Novocherkassk, 2010). S. 57.
- [4] V. A. Zobenkova, A.V. Churikov, Jeletrohimicheskaja jenergetika 4(1), 29 (2004).
- [5] I.M. Gasjuk, M.Ja. Sichka, P.P. Jakubovs'kij, Voprosy himii i himicheskoi tehnologii 4(1), 121 (2011).

- [6] I.M. Gasjuk, M.Ja. Sichka, V.V. Ugorchuk, S.V. Voytkiv, *Materialy HI mezhdunarodnoj konferencii "Fundamental'nye problemy preobrazovanija jenerгии v litievyh jelektrohimicheskikh sistemah"*. (Novocherkassk, 2010). S. 37.
- [7] K.I. Pridatko, A.V. Churikov, M.A. Volgin, *Jelektrohimicheskaja jenergetika* 3(4), 184 (2003).
- [8] E. Deiss, *Electrochimica Acta* 47, 4027 (2002).
- [9] E. Deiss, *Electrochimica Acta* 50, 2927 (2005).
- [10] K.M. Shaju, G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, *Electrochimica Acta* 48, 2691 (2003).
- [11] X.H. Rui, N. Ding, J. Liu, C. Li, C.H. Chen, *Electrochimica Acta* 55, 2384 (2010).
- [12] Jing-jun Zhang, Ping He, Yong-yao Xia. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 624, 161 (2008).
- [13] T.L. Kulova, V.A. Tarnopol's'kij, A.M. Skundin, *Jelektrohimija* 45(1), 42 (2009).
- [14] S.B. Tang, M.O. Lai, L. Lu, *Materials Chemistry and Physics* 111, 149 (2008).
- [15] Q.Wang, H. Li, X. Huang, L. Chen, *J. Electrochem: Soc.* 148(7), A737 (2001).
- [16] A.V. Churikov, *Jelektrohimicheskaja jenergetika* 3(3), 124 (2003).

R.V. Ilnitskyy, B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, M.Ja. Sichka,  
S.V. Voytkiv, M.I. Gasyuk,

### **Electroinduced Diffusion of Lithium Ions into the Structure of Magnesium Fluoride**

*Vasyl Stefanyk Prekarpathian National University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

It has been established that in the process of intercalation/deintercalation of lithium ions into the  $\text{MgF}_2$ -based cathode material, the diffusion coefficient is  $(1-3) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  during intercalation and  $(0,6-3) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  during the inverse process. It shows the possibility of using  $\text{MgF}_2$  as a cathode material for a lithium element.