

ІЄРАРХІЧНА ДУБЛЕТНО-МАТРИЧНА СТРУКТУРА С<FeS₂> ДЛЯ Li⁺-ТА Mg⁺⁺-ІНТЕРКАЛЯЦІЙНОГО СТРУМОУТВОРЕННЯ

С.А. Войтович, І.І. Григорчак, М.В. Матвійів¹

Національний університет "Львівська політехніка"

Україна

¹Львівський національний університет ім. Івана Франка

Україна

Надійшла до редакції 04.01.2010

Синтезовано дублетноматричні ієрархічні структури графіт-дисульфід заліза, проаналізовано залежність зміни вільної енергії Гіббса реакції інтервалювання літієм і магнієм від ступеня "гостьового" навантаження та з'ясовані особливості кінетики процесів інтеркаляційного струмоутворення в таких структурах

Ключові слова: сульфід заліза; інтеркалатні наноструктури; імпедансна спектроскопія, ієрархічні структури.

Синтезировано дублетноматричные иерархические структуры графит-дисульфид железа, проанализировано зависимость изменения свободной энергии Гиббса реакции интеркалирования литием и магнием от степени "гостевой" нагрузки и установлены особенности кинетики процессов интеркаляционного токообразования в таких структурах

Ключевые слова: сульфид железа; интеркаляционные наноструктуры; импедансная спектроскопия, иерархические структуры.

It is synthesized double matrix hierarchic structure graphite – iron sulfide. The dependence of Gibbs energy change of the intercalation reaction of lithium and magnesium with the guest load degree change was analyzed. The characters of the kinetic processes intercalation current in this structures were determined.

Keywords: iron sulfide, intercalation nanostructures, impedance spectroscopy, hierarchic structures.

ВСТУП

Сьогоднішній вражаючий прогрес в галузі електроніки та інформаційних технологій яскраво вирізняє ті проблеми, які стосуються забезпечення їх ефективного автономного енергоживлення. Використовувані для цієї мети відомі катодні матеріали в гальванічних елементах з літієвим анодом [1] та літій-іонних акумуляторах [2] не можуть у повній мірі задовольнити всезростаючі вимоги до питомих енергопотужнісних характеристик. Тому проблема розв'язання нових підходів для подолання цього недоліку сильно актуалізувалася сьогодні. Задачі вирішення цієї проблеми в певній мірі і присвячена дана робота.

КОНЦЕПТУАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Термодинамічний підхід до вирішення зазначеної проблеми заснований на мінімізації впливу ентропійної та ентальпійної складових зміни вільної енергії Гіббса $\Delta G(x)$ реакції інтеркаляції як функції концентрації впровад-

женого гостьового компоненту згідно до рівняння [3]:

$$\Delta G(x) = \mu_i(x) - \mu_0 = kT \ln \left| \frac{x}{(1-x)} \right| + N\omega x + [E_f(x) - E_f(0)] + L \frac{\partial C}{\partial x} + E_0, \quad (1)$$

де x – кількість впроваджених атомів "гостьового" компонента, що припадає на одну базову структурну одиницю матеріалу- "господаря", $\mu_i(x)$ – хімічний потенціал впровадженого "гостьового" компонента в матриці- "господарі", μ_0 – його хімічний потенціал в металевому аноді, k – стала Больцмана; N – число найближчих сусідніх місць; ω – енергія взаємодії впроваджених "гостьових" компонентів; E_f – положення рівня Фермі; C – відстань між шарами; L – коефіцієнт, що визначається потенціальною функцією Леннарда-Джонса, E_0 – енергія взаємодії "гість-господар". Зменшення падіння $\Delta G(x)$ з ростом x можна доби-

тися спрямованим керуванням впливом II і III членів рівняння (1) за рахунок відповідної зміни електронної будови системи “господар-гість”. В першому випадку збільшення розрядної ємності (ступеня максимального “гостьового” навантаження) можна досягнути, реалізувавши ситуацію, при якій кулонівське відштовхування змінилося б на притягання між гостьовими компонентами. У другому випадку (III член) контрольована зміна як власного, так і домішкового енергетичного спектру дасть змогу “конструювати” вигляд розрядної кривої за допомогою зміни положення рівня Фермі.

Як один з можливих ефективних методів досягнення цієї мети є поміщення системи “господар-гість” у кристалічне поле “субгосподаря” і формування таким чином фракталізованого інтеркалатного комплексу з дублетно-матричною ізоляцією “субгосподар <господар-гість>” (рис. 1).

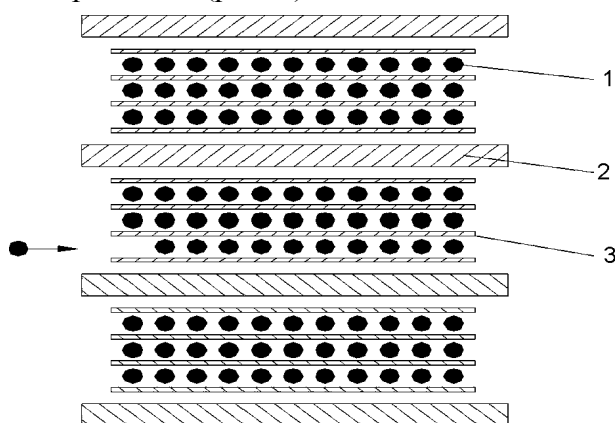


Рис. 1. Схематичне зображення інтеркалатного комплексу конфігурації “субгосподар<господар-гість>”.

Виходячи з цього синтез дублетноматричної ієрархічної структури “графіт-шаруватий FeS_2 ” проводився наступним чином. В якості матеріалу – “субгосподаря” використовувався високочистий графіт (ІВАН№6, Бразилія) з розміром частинок ~ 30 мкм. Він змішувався з дрібнодисперсним залізом і запресовувався у таблетки діаметром $\varnothing 8$ мм та висотою 9 мм, які поміщалися в пірексову ампулу з внутрішнім діаметром 11 мм разом з сіркою у масовому співвідношенні $Fe:S:C$ як 2:4:1. Після відкачки ампула запаювалася. Синтез проводили при температурі $480^\circ C$ протягом 60 годин, в результаті чого діаметр таблеток зріс до 11 мм (тобто до внутрішнього діаметру ампули), а

висота до 11 мм. Синтезована структура промивалася в слабкому розчині HCl , та етиловому спирті, з наступним просушуванням при підвищеній температурі для усунення непрорегованих Fe та S .

Для електрохімічних досліджень формувалися електроди площею $0,8\text{ cm}^2$ на нікелевій підкладці. Склад електроду визначався співвідношенням: активний матеріал – струмопровідна добавка (ацетиленова сажа) – зв’язуючий агент як 85%:10%:5%. Маса активного матеріалу не перевищувала 3 мг. Термодинамічні закономірності літєвої і магнієвої інтеркаляції досліджувалися в трьохелектродній електрохімічній комірці з одномолярним розчином $LiBF_4$ в γ -бутиролактоні та 0,55-молярним розчином $Mg(ClO_4)_2$ в пропіленкарбонаті, відповідно і хлор-срібним електродом порівняння. Кінетика процесів інтеркаляційного струмоутворення вивчалася із застосуванням методу імпедансної спектроскопії в діапазоні частот $10^{-3} \div 10^6$ Гц за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” фірми “ECO CHEMIE” (Голландія), укомплектованого комп’ютерними програмами FRA-2 та GPES.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Структурні дослідження FeS_2 , синтезованого у графітових ван-дер-ваальсових областях проводилися на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в CuK_α випромінюванні ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), монохроматизованому відбиванням від площини (200) монокристала LiF . Дифрактограма досліджуваного зразка показана на рис. 2. Найбільш інтенсивний рефлекс,

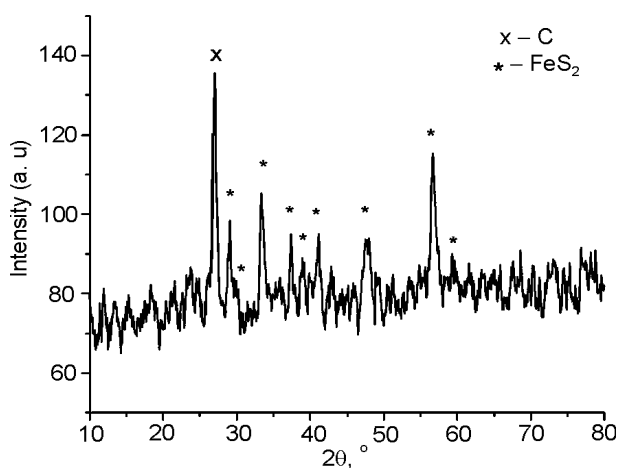


Рис. 2. Дифрактограма FeS_2 , синтезованого між графітовими шарами.

локалізований при $2\theta = 26,92^\circ$ ($d = 3,312 \text{ \AA}$) відповідає відбиванню (002) графітової фази. Крім того, спостерігається слабкий дифракційний максимум (004) графіту ($d = 1,672 \text{ \AA}$), що вказує на переважаючу кристалографічну орієнтацію кристалітів в напрямку [001] перпендикулярно до поверхні зразка. Решта дифракційних максимумів належать фазі FeS_2 . Для оцінки середніх розмірів наночастинок FeS_2 використовували формулу Селякова-Шерера: $D = \lambda/(\beta \cdot \cos\theta)$ [4]; еталон-полікристалічна мідь. Визначений за напівшириною найбільш інтенсивного відбивання FeS_2 ($d = 1,625 \text{ \AA}$) розмір зерен становить близько 20 нм.

На рис. 3 наведено циклічні вольтамперометричні криві процесу літєвої (а) та магнієвої (б) інтеркаляції графіту (1), FeS_2 (2) та дублетноматричної структури $\langle\text{C}\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$ (3). Для двох останніх структур добре візуалізуються інтеркаляційно-деінтеркаляційні піки. Для графіту видно широку область практично

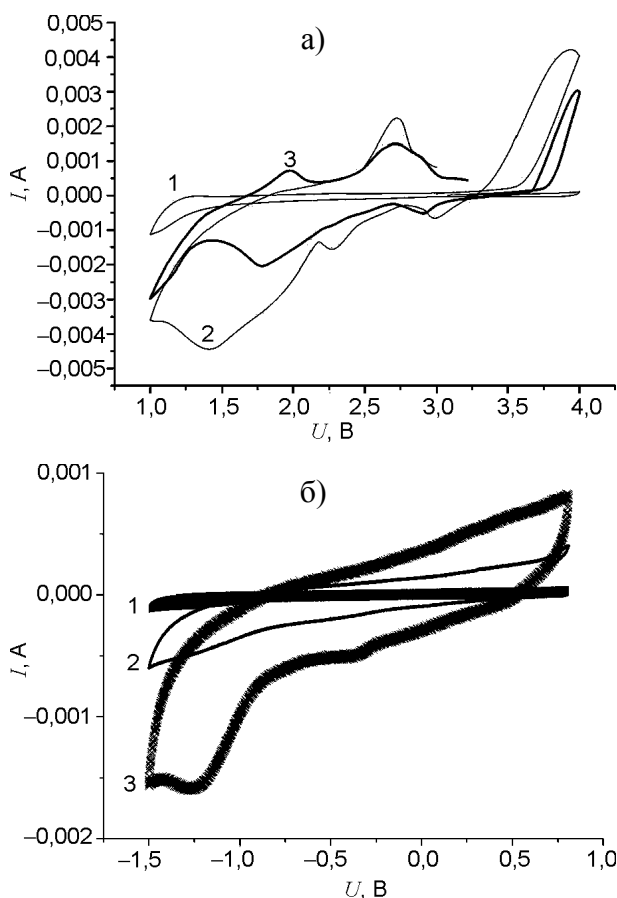


Рис. 3. Циклічні вольтамперометричні криві процесу: а) – літєвої інтеркаляції графіту – 1; FeS_2 – 2 та дублетноматричної структури $\langle\text{C}\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$ – 3. б) – магнієвої інтеркаляції графіту – 1; FeS_2 – 2 та дублетноматричної структури $\langle\text{C}\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$ – 3.

ідеальної поляризації, і тільки при $U < 1,3 \text{ В}$ можна говорити про появу фарадеївського інтеркаляційного струму.

На рис. 4 наведено зміни енергій Гіббса процесів літєвої (а) та магнієвої (б) інтеркаляції $\langle\text{C}\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$.

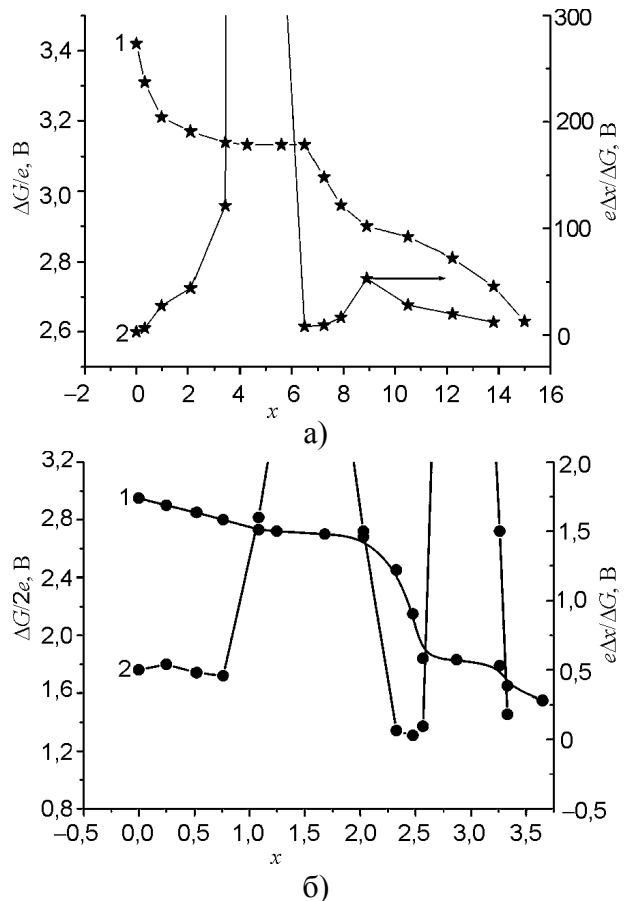


Рис. 4. Зміна енергії Гіббса процесу: а) – літєвої інтеркаляції $\langle\text{C}\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$ – 1 та диференціальної ємності як функцій ступеня гостьового навантаження – 2; б) – процесу магнієвої інтеркаляції $\langle\text{C}\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$ – 1 та диференціальної ємності як функцій ступеня гостьового навантаження – 2.

Як видно з рис. 4а, б на концентраційній x – осі гостьового навантаження наявні інтервали незалежності зміни вільної енергії Гіббса ($\Delta G(x)$) реакції впровадження Li^+ чи Mg^{++} , для яких похідні $dx/d(\Delta G)$ прямують до безмежності (криві 2), що вказує на фазові переходи першого роду, тобто на існування в зазначених інтервалах двофазних областей. Поява двофазної області зумовлена сильною взаємодією “гостьових” катіонів з аніонами “господаря”, при якій може виникати певний порядок аж до утворення сполуки постійного складу. І у випадку, коли нова фаза буде знаходитися в рівновазі з попередньою отрима-

ємо гетерофазну систему з відповідним плато на $x - E$ діаграмі.

Окіл точки мінімуму $x \approx 6,45$ на концентраційних залежностях диференціальної ємності найчастіше пов'язується з упорядкуванням гостьової підсистеми [5]. Локальний скінчений максимум поблизу точки $x \approx 9$ сигналізує про можливість фазового переходу другого роду. В концентраційному інтервалі "гостьового" навантаження $0 < x \leq 3,13$ та $6,45 < x \leq 15$ утворюється ряд нестехіометричних сполук інтеркалювання $C<Li_x<FeS_2>>$: відповідні хронопотенціограми для кожного вимірюваного значення x представляли собою паралельні прями до часової осі, зміщені по осі ординат пропорційно до кількості пропущеної електрики [6].

Термодинамічні закономірності процесу магнієвої інтеркаляції в синтезовану дублетно-матричну структуру загалом є аналогічними. Напевно єдина відмінність полягає в тому, що властивий для літєвої інтеркаляції фазовий перехід II роду для магнієвої він "трансформується" в перехід I роду. При цьому варто відзначити добре співпадіння інтеркаляційних максимумів на кривих циклічної вольтамперометрії з нескінченними розривами на $dx/d(\Delta G)$.

Кінетика процесів Li^+ та Mg^{++} інтеркаляційного струмоутворення при кімнатній температурі у синтезовану ієрархічну структуру уже на початкових стадіях впровадження ($x \sim 0$) відрізняється не тільки параметрично у високочастотній області (опір стадії перенесення заряду R_{ct} при впровадженні Mg^{++} -катіонів є, природно дещо вищим), але і якісно в низькочастотній області (рис. 5). До останнього насамперед слід віднести той факт, що при впровадженні літію в $C<FeS_2>$ низькочастотна вітка діаграми Найквіста відповідає дифузійному імпедансу Варбурга (її кут нахилу до осі дійсної частини імпедансу $\sim 45^\circ$) в частотному інтервалі $0,14 \div 329$ Гц, в той час як при впровадженні магнію це властиве тільки для Mg_xFeS_2 в частотному інтервалі $0,18 \div 83$ Гц.

Моделювання отриманих імпедансних залежностей за допомогою програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates) дало змогу побудувати апроксимативну спільну електричну еквівалентну схему як для процесу літєвої,

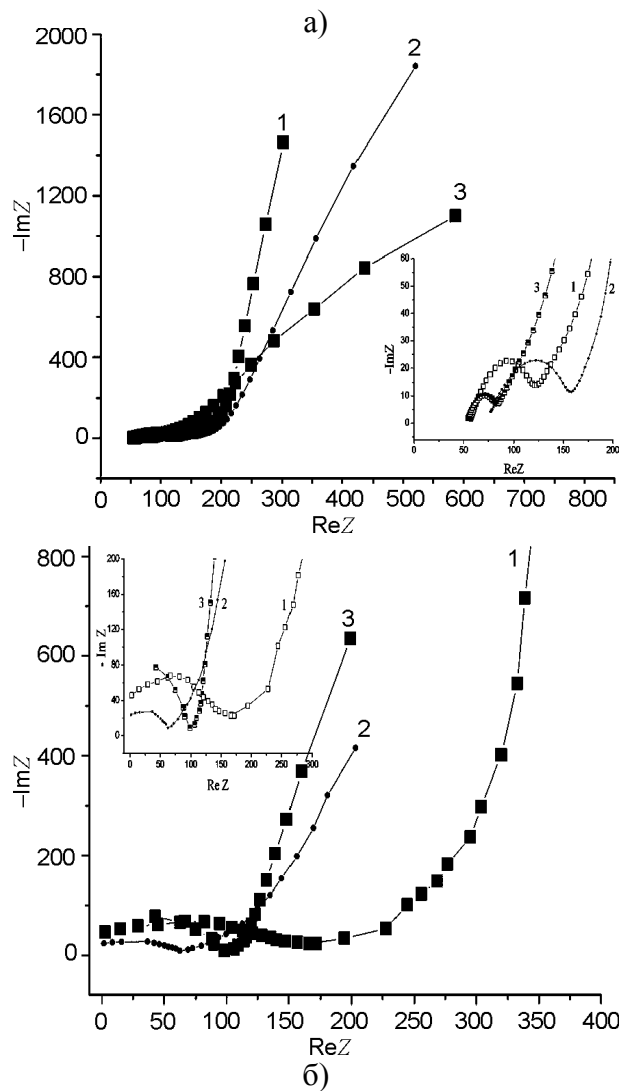


Рис. 5. Діаграми Найквіста процесу: а) – літєвої інтеркаляції графіту – 1; FeS_2 – 2 та дублетноматричної структури $C<FeS_2>>$ – 3. б) – магнієвої інтеркаляції графіту – 1; FeS_2 – 2 та дублетноматричної структури $C<FeS_2>>$ 3.

так і магнієвої інтеркаляції ієрархічної дублетноматричної структури $C<G_x<FeS_2>>$ (тут $G-Li, Mg$) для усіх значень x (рис. 6).

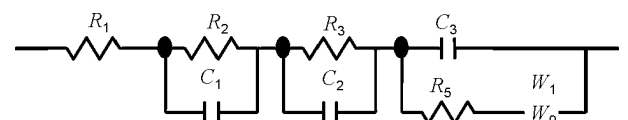


Рис. 6. Заступна електрична схема процесу Li^+ та Mg^{++} інтеркаляційного струмоутворення в ієрархічних дублетноматричних структурах $C<G_x<FeS_2>>$ (тут $G-Li, Mg$) для усіх значень x .

В ній: опір R_1 це послідовний еквівалентний опір, який включає в себе опір електроліту, опір підвідних провідників та контактів; серія послідовно під'єднаних ланок $R_2||C_1$ і $R_3||C_2$ до ланки Рендлса-Ершлера $C_3||R_5 - W_0$

[7] моделює перенесення заряду відповідно і через міжзеренні бар'єри (і, можливо, через пасиваційну плівку) та через межу розділу між "господарем" і "субгосподарем".

Перевірка адекватності побудованої моделі пакету експериментальних даних показала добрі результати: коефіцієнт Крамерса-Кроніга не перевищував $3 \cdot 10^{-5}$, різницеві частотні залежності першого порядку мали повністю випадковий характер.

Побудована імпедансна модель для кінетики струмоутворюючих реакцій в катодній області показує необхідність врахування більш складного енергетичного рельєфу, ніж це передбачає модель Рендлса-Ершлера, а саме – істотність вкладу додаткового бар'єру для перенесення заряду від міжфазної межі $R_3 \parallel C_2$ в матеріалі – "господарі" ієрархічної структури (ємність якої залежатиме, в свою чергу, від $E_f(0)$). Згідно [8] ємність ОПЗ визначається як

$$(C_{\text{ОПЗ}})^{-2} = 2L_D / \left\{ (\epsilon_0 \epsilon_{\text{ОПЗ}})^2 \left(\frac{e \Delta \Phi_{\text{ОПЗ}}}{kT} - 1 \right) \right\}, \quad (2)$$

де $L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_{\text{ОПЗ}} \epsilon_0}{e^2 \rho(E_f)}}$ – довжина екранування Дебая, ϵ_0 – універсальна електрична стала, $\epsilon_{\text{ОПЗ}}$ – діелектрична проникливість області просторового заряду, $\rho(E_f)$ – густина станів на рівні Фермі, $\Delta \Phi_{\text{ОПЗ}}$ – різниця потенціалів на відстані L_D області просторового заряду. Це означає, що низькочастотна вітка діаграми Найквіста буде визначатися імпедансом \bar{Z} , сформованим імпедансом Варбурга і ємнісним імпедансом області просторового заряду. А тому:

$$\frac{1}{\bar{Z}} = \frac{1}{Z_w} + \frac{1}{Z_{\text{ОПЗ}}}. \quad (3)$$

Використовуючи [7] співвідношення для імпедансу Варбурга:

$$Z_w(\omega) = (\omega j)^{-1/2} = \lambda \omega^{-1/2} (1 - j), \quad (4)$$

де λ – коефіцієнт Варбурга, j – уявна одиниця, знаходимо:

$$\bar{Z} = \frac{\lambda \omega^{1/2}}{2\lambda^2 (C_{\text{ОПЗ}})^2 \omega^2 + 2\lambda C_{\text{ОПЗ}} \omega^{3/2} + \omega} - \frac{\lambda \omega^{1/2} + 2\lambda^2 C_{\text{ОПЗ}} \omega}{2\lambda^2 (C_{\text{ОПЗ}})^2 \omega^2 + 2\lambda C_{\text{ОПЗ}} \omega^{3/2} + \omega} j = X - jY. \quad (5)$$

З останньої формули знаходимо кут нахилу уявної частини імпедансу до вісі реальної частини імпедансу для низькочастотної області:

$$\text{tg} \varphi = \frac{\text{Im} \bar{Z}}{\text{Re} \bar{Z}} = 1 + 2\lambda C_{\text{ОПЗ}} \omega^{1/2}. \quad (6)$$

Низькочастотна вітка діаграми Найквіста може бути представлена з (6) співвідношенням:

$$\text{Im} \bar{Z} = \text{Re} \bar{Z} \{1 + 2\lambda C_{\text{ОПЗ}} \nu(\text{Re} \bar{Z})\}, \quad (7)$$

де $\nu(\text{Re} \bar{Z})$ є дійсний додатний корінь кубічного рівняння

$$2\lambda^2 C_{\text{ОПЗ}}^3 \nu^3 + 2\lambda C_{\text{ОПЗ}} \nu^2 + \nu = \frac{\lambda}{\text{Re} \bar{Z}}. \quad (8)$$

Комп'ютерний розрахунок (7) при умові (8) показує, що низькочастотна вітка діаграми Найквіста матиме вигляд, який відповідає характеру експериментально отриманого. Це дає підстави для визначення коефіцієнта дифузії користуватися коефіцієнтом Варбурга λ , знайденим з (7), що є особливо важливим (як зазначалося вище) для аналізу кінетики інтеркаляції в дублетноматричну структуру $C < \text{FeS}_2 >$.

З метою з'ясування механізму досліджуваних струмоутворюючих процесів і природи спостережуваних відмінностей був проведений комплексний аналіз температурних залежностей їх термодинамічних і кінетичних параметрів. Насамперед це дало змогу визначити зміну ентропії процесів струмоутворення, як функції власне температури та ступеня "гостьового навантаження" ($\Delta S(x, T)$).

З рис. 7а отримуємо підтвердження висновку про впорядкування гостьового літію в околі $x \approx 6,45$, так як отримана незалежним чином (з температурних вимірів) ентропія розчинення літію в даній точці має яскраво виражений мінімум, а області фазового переходу I роду на рис. 4а відповідає максимальне значення $\Delta S(x)$.

Загалом, ентропія розчинення літію, як видно, є немонотонною функцією ступеня інтеркаляції і температури. Збільшення в додатному напрямку ΔS , характерне для розупорядкованих структур, в певних концентраційно-температурних інтервалах є таким, що $\Delta S(x, T)$ приймає додатне значення. Причиною цього найбільш імовірно вважати вик-

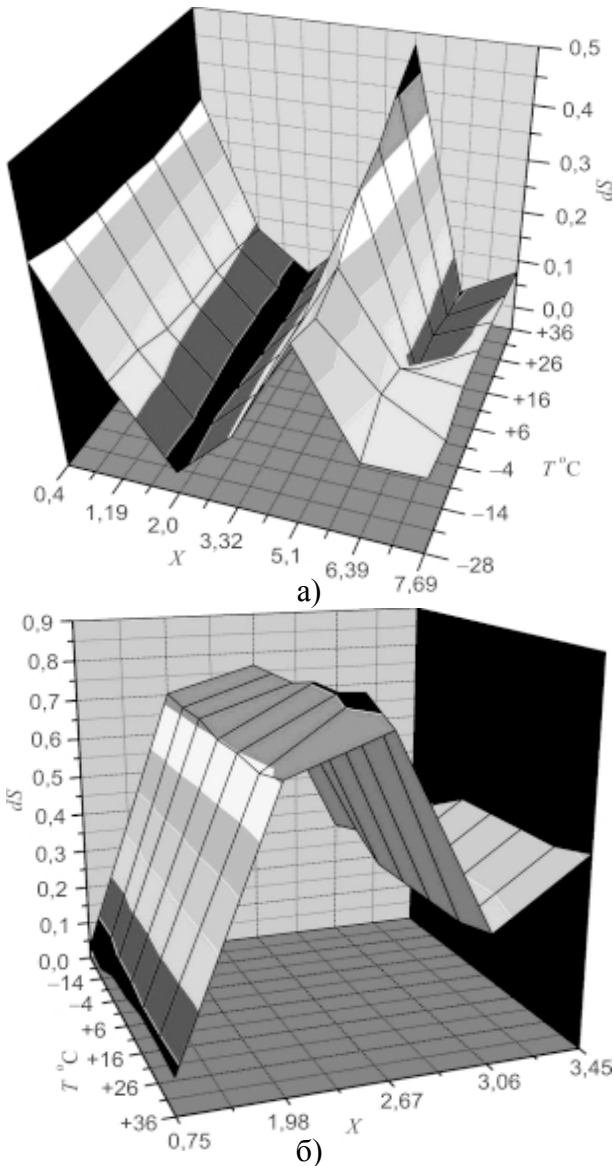


Рис. 7. Зміна ентропії розчинення: а) – літію в $C\langle Li\langle FeS_2 \rangle \rangle$ як функція температури та ступеня “гостьового” навантаження; б) – магнію в $C\langle Mg\langle FeS_2 \rangle \rangle$ як функція температури та ступеня “гостьового” навантаження.

лючно високу ступінь вільності коливного руху гостьового літію в “гостьових” позиціях, “вистелених” слабополяризовуваними аніонами сірки. Надвисока додатна ентропія розчинення літію означає, що такі сполуки інтеркалювання можуть існувати навіть при додатних значеннях ентальпії розчинення. Іншими словами ми можемо говорити про важливий для інтеркаляційного струмоутворення ефект ентропійної стабілізації інтеркалатних фаз, який забезпечує горизонтальність хронопотенціограм при відповідних (високих) значеннях x .

Процес Mg^{++} -інтеркаляційного струмоутворення в $C\langle Mg\langle FeS_2 \rangle \rangle$, як і при літєвій

інтеркаляції, характеризується немонотонністю ентропії розчинення $\Delta S(x, T)$. Проте, на рис. 7б її мінімум не візуалізується, що пов’язано з більшим кроком дискретності вимірів зміни ентропії, яка не дала змоги розрізнити два піки фазових переходів I роду з рис. 4б для інтервалу гостьового навантаження $1,8 < x < 2,8$.

Для аналізу $x - T$ залежної кінетики було проведено комп’ютерну параметричну ідентифікацію імпедансної моделі, заступна схема якої наведена на рис. 6. Її результати для найважливіших для потужнісних характеристик джерел живлення параметрів даної схеми C_3, R_5 , а також обчислені коефіцієнти дифузії наведені відповідно на рис. 8, 9 та 10.

Перший із зазначених параметрів, який моделює ємність подвійного електричного

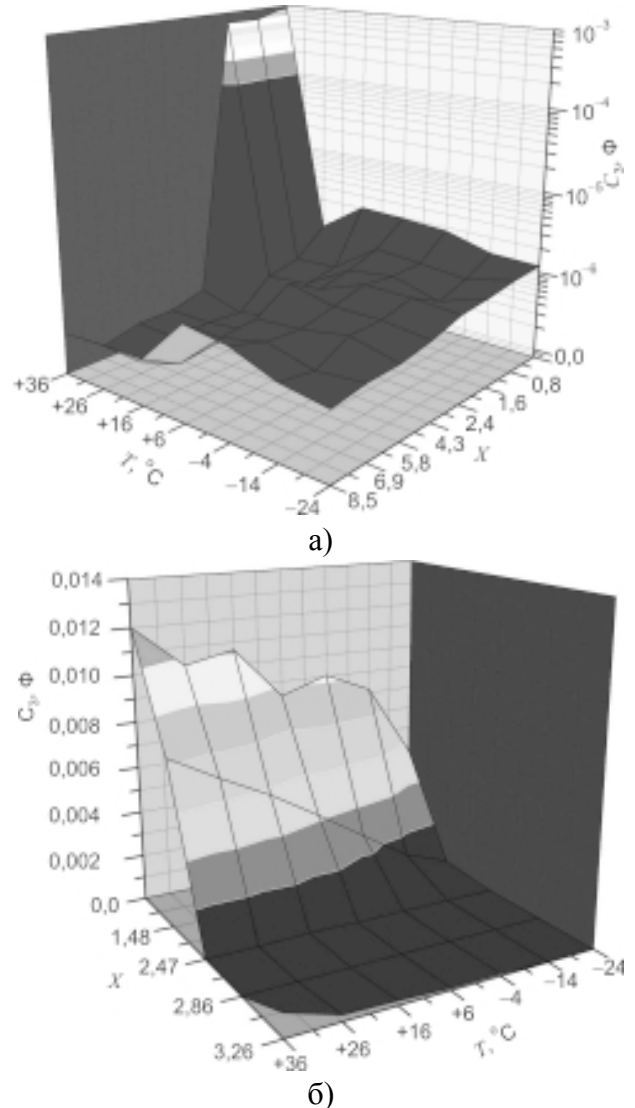


Рис. 8. Залежність параметра C_3 від температури та ступеня гостьового навантаження: а) – $C\langle Li\langle FeS_2 \rangle \rangle$. б) – $C\langle Mg\langle FeS_2 \rangle \rangle$.

шару (C_{DL}) на межі розділу катод//електроліт, як видно з рис. 8а має загальну тенденцію до зменшення при рості ступеня “гостьового” навантаження. Більш складною є його температурна поведінка. Вона немонотонна: по мірі росту температури C_{DL} спочатку зростає, а потім падає. При цьому температурна точка перегину закономірно зміщується в сторону нижчих значень для всіх x , за виключенням граничного $x = 16$. Виключенням із цього правила є аномальний ріст C_{DL} при досягненні температури $36\text{ }^\circ\text{C}$ для $0 < x \leq 3$. Вищенаведені дані дають підстави вважати причиною цього суттєвий вплив на загальну ємність подвійного електричного шару однієї із його складових – ємності області просторового заряду в катодному матеріалі. Саме її різке зростання при $36\text{ }^\circ\text{C}$ для $0 < x \leq 3$ розблоковує ємність щільної частини подвійного електричного шару – шару Гельмгольца. Цікаво зазначити, що даний концентраційний інтервал відповідає однофазним станам (рис. 4а) і за межами його розпочинається фазовий перехід I роду.

Все вищенаведене в свою чергу дозволяє зробити висновок про важливий вплив зміни електронної будови (внаслідок відповідної суттєвої залежності положення рівня Фермі від ступеня “гостьового” навантаження і температури) на параметри катодного струмоутворення, так як вона згідно до (1) визначає не тільки енергетичні параметри, але у відповідності до (2) і потужнісні. Очевидно що аномально висока C_{DL} може бути важливою для роботи катоду в імпульсному режимі внаслідок зменшення кінетичного контролю за рахунок можливого делімітування струмів обміну.

Як один із незалежних методів підтвердження вищенаведеної моделі може служити заміна катіонів літію на катіони магнію, які очевидно, відмінним чином мінятимуть енергетичну топологію рівнів в $\text{C}\langle\text{Mg}_x\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$. І дійсно (рис. 8б), зберігаючи загальну тенденцію до зменшення C_{DL} при рості ступеня “гостьового” навантаження, характер цієї зміни є суттєво відмінним від $\text{C}\langle\text{Li}_x\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$, як температурна поведінка. В останньому випадку характерна для $\text{C}\langle\text{Li}_x\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$ не монотонність вздовж температурної осі спостерігається тільки для $\text{C}\langle\text{Mg}_{2,45}\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$ в темпе-

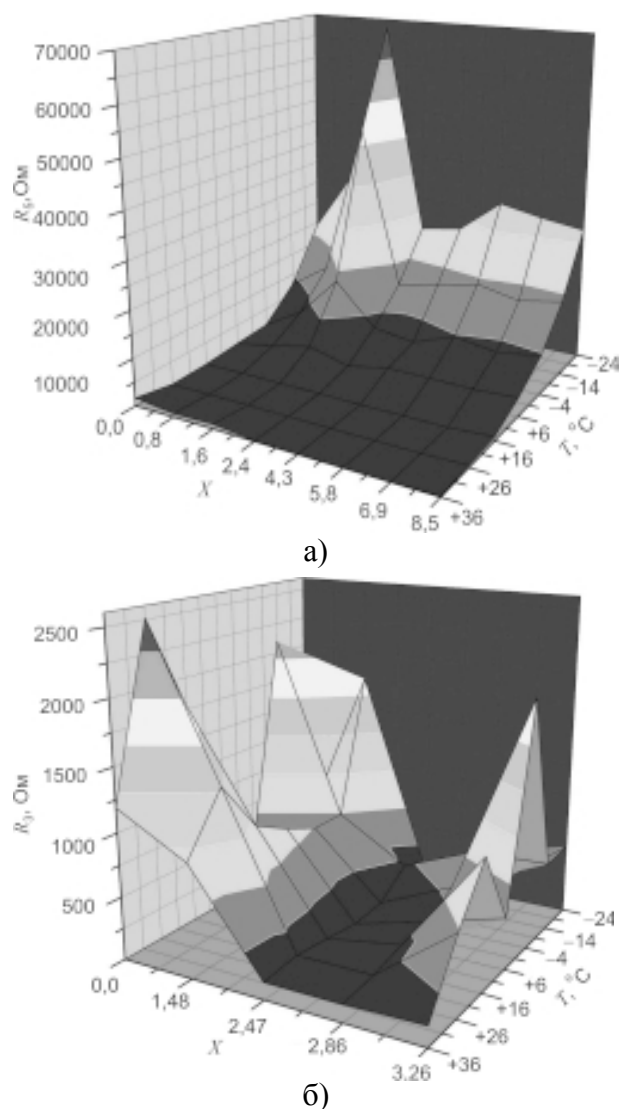


Рис. 9. Залежність параметра R_5 від температури та ступеня гостьового навантаження: а) – $\text{C}\langle\text{Li}_x\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$; б) – $\text{C}\langle\text{Mg}_x\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$.

ратурному інтервалі $26 < T \leq 36\text{ }^\circ\text{C}$. В даному разі “особлива” точка $x \sim 2,45$ відповідає впорядкуванню магнієвої гостьової підсистеми, як це видно з рис. 4б.

Другим з найважливіших кінетичних параметрів інтеркаляційного струмоутворення являється опір стадії перенесення заряду (R_{ct}) через межу розділу електрод||електроліт, який визначає не лише енергетичні характеристики джерел струму, але і формує також їх потужнісні параметри. Як видно з рис. 9а, він для $\text{C}\langle\text{Li}_x\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$ з підвищенням температури природно спадає для усіх значень $x > 3$. Його суттєвий ріст для $0 < x < 3$ і температури $36\text{ }^\circ\text{C}$ корелює як з аномаліями в C_{DL} , так і особливостями фазового стану (рис. 4а) і напевно пов’язаний з суттєвою перебудовою за

даних умов енергетичної топології станів дефектів поблизу рівня Фермі. Сканування R_{ct} вздовж осі гостьового навантаження x загалом показує його немонотонний характер максимум якої припадає власне на $x \sim 3$ і відображає характер зміни густини станів в околі рівня Фермі.

Опір стадії перенесення заряду при Mg⁺⁺-інтеркаляційному струмоутворенні характеризується значно сильнішою немонотонністю як вздовж температурної осі, так і осі гостьового навантаження і відображає складний характер зміни густини станів при інтеркаляції магнію. Цікаво зазначити, що найменших значень для усіх досліджених температур R_{ct} досягає при $x \sim 2,45$, що відповідає впорядкованому стану інтеркалату, тобто мінімізації розсіювання на неоднорідностях.

Параметри проаналізовані вище C_{DL} і R_{ct} відповідають в основному за так званий кінетичний контроль катодного процесу. Водночас при інтеркаляційному струмоутворенні дуже важливу, а в багатьох випадках і вирішальну (лімітуючу) відіграє дифузійний контроль, зумовлений опором дифузії впроваджуваного гостьового компонента в структурі енергогенеруючих часток. Як відомо з [9], реальний (хімічний) коефіцієнт дифузії визначається як:

$$D = \frac{F}{RT} x \frac{\partial E}{\partial x} D_0, \quad (9)$$

де D_0 – “фізичний” коефіцієнт дифузії, який не враховує термодинамічний фактор Вагнера, а E – значення електрорушійної сили, яке задається співвідношенням (1), а отже і електронною енергетичною структурою, у формуванні якої приймає участь система власних дефектів.

Отримані абсолютні значення величин D для структури C<Li_{*x*}<FeS₂>> не є нижчими від $7 \cdot 10^{-14}$ см²/с у всій температурно-концентраційній області, за виключенням області $0 < x < 3$ і температури 36 °С, в якій D є найнижчим опускаючись до значень $2 \cdot 10^{-14}$ см²/с. Це корелює як з аномаліями в C_{DL} , R_{ct} так і особливостями фазового стану (рис. 4а) і напевно пов'язане в даному разі з суттєвою перебудовою за даних умов енергетичної топології станів дефектів поблизу рівня Фермі і як наслідок – сильного падіння $\partial E/\partial x$ в термоди-

намічному факторі Вагнера. Важливо відзначити існування концентраційно-температурних інтервалів (рис. 10а), в яких D приймає високі значення, більші від $1 \cdot 10^{-12}$ см²/с, що перевищують більшість існуючих на ринку катодних матеріалів джерел струму з літєвим анодом [9].

Коефіцієнт дифузії (як і R_{ct}) при Mg⁺⁺-інтеркаляційному струмоутворенні характеризується значно сильнішою немонотонністю як вздовж температурної осі, так і осі гостьового навантаження (рис. 10б). При цьому найвищих значень $1,29 \cdot 10^{-13} \div 7,43 \cdot 10^{-13}$ см²/с при зміні температури відповідно від +36 до -24 °С він сягає в області впорядкування гостьової підсистеми, вказуючи на явно не термічно активаційний механізм дифузії за даних умов.

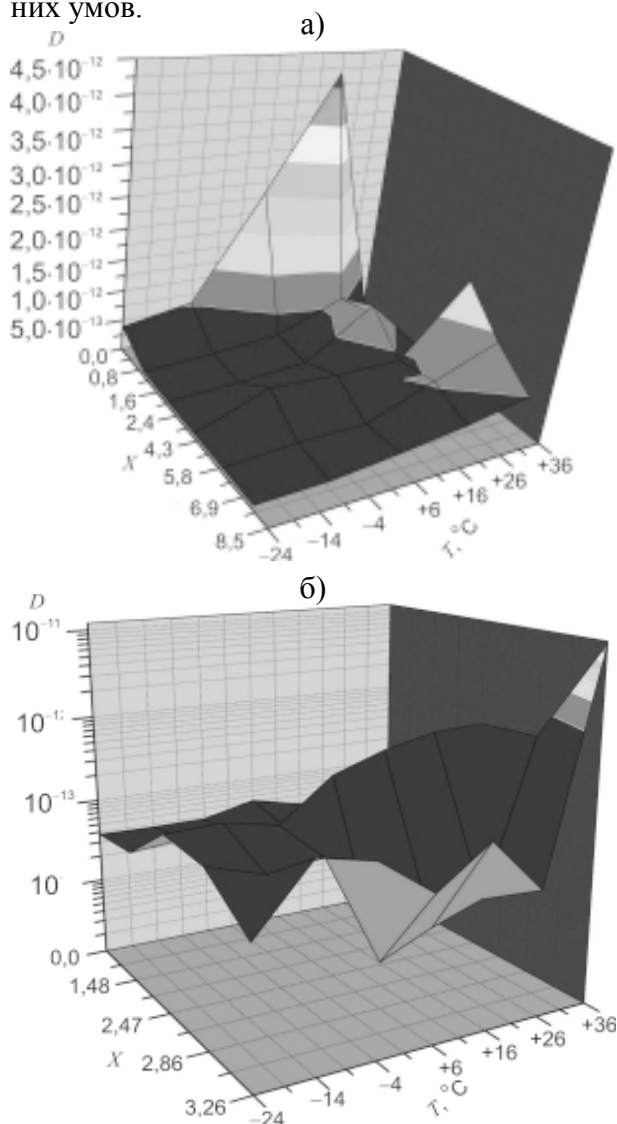


Рис. 10. Залежність коефіцієнта дифузії від температури та ступеня гостьового навантаження: а) – C<Li_{*x*}<FeS₂>>; б) – C<Mg_{*x*}<FeS₂>>.

З метою більш детального вивчення механізмів дифузії в $C<Li_x<FeS_2>>$ та в $C<Mg_x<FeS_2>>$ були побудовані температурні залежності коефіцієнтів дифузії в координатах Арреніуса (рис. 11а). Видно, що в концентраційному інтервалі гостьового навантаження $0 < x < 1,2$ (крива 1) при зростанні температури від 26 до 36 °С механізм дифузії скоріше всього керується іон-іонною взаємодією, яка передбачає зокрема і компенсацією енергій відштовхування та притягання або ж домінуванням останньої. [9]. Власне останнє добре пояснює практичну незалежність від температури коефіцієнта дифузії тоді для $-24 < T < -4$ °С. В температурному інтервалі $-4 < T < 26$ °С механізм дифузії описується арреніусівським законом з енергією активації 4,88 меВ. Подальше зростання ступеня гостьового навантаження призводить до спадання енергії активації дифузії аж до її нульового значення при $x = 8,5$.

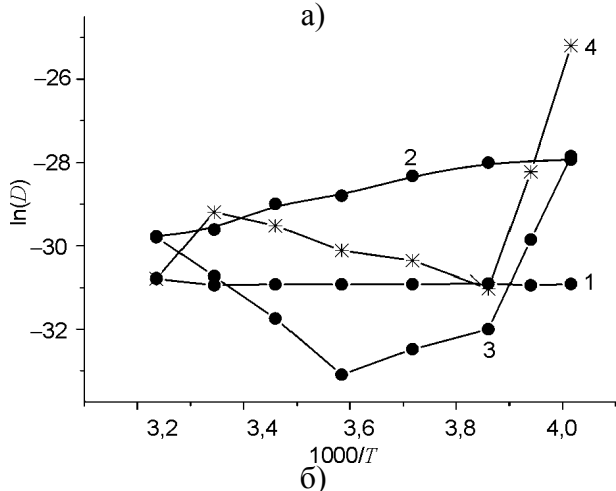
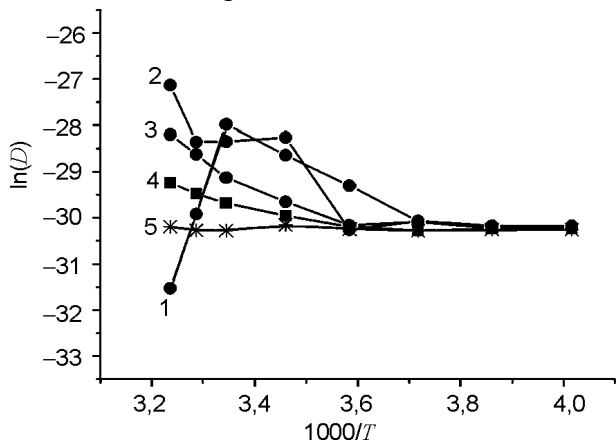


Рис. 11. Арреніусівське представлення коефіцієнта дифузії: а) – літій в $C<Li_x<FeS_2>>$ для $0 < x < 1,2$ (1); $1,2 < x < 2,4$ (2); $2,4 < x < 5,8$ (3) і для $x = 6,9$ (4) та $x = 8,5$ (5). б) – магній в $C<Mg_x<FeS_2>>$ для $0 < x < 2,4$ (1); $x = 2,45$ (2); $x = 3$ (3) та $x = 3,5$ (4).

Коефіцієнт дифузії магнію в $C<Mg_x<FeS_2>>$ є температурнезалежним як однофазних станах, так і в області першого фазового переходу I роду з однаковим значенням. В околі точки впорядкування ($x \sim 2,45$) він зростає з пониженням температури. Такий характер пояснюється температурною поведінкою фактора Вагнера (9). В концентраційному інтервалі другого фазового переходу I роду такий незвичний характер зберігається лише при від'ємних температурах (рис. 11б, крива 3). В додатній області коефіцієнт термічної активації складає 9,45 меВ. Чергування таких областей спостерігається і в однофазних станах при високих ступенях інтеркаляції.

Таблиця 1

Порівняльні дані для електрохімічних еквівалентів. Відомих та синтезованих катодних матеріалів в літєвих та магнієвих джерелах струму

Матеріал-“господар”	Питома ємність, мА·год/г	Посилання
$V_2O_5(Li^+)$	150	[10]
$MnO_2(Li^+)$	310	[10]
$TiS_2(Mg^{++})$	310	[11]
$C<FeS_2>(Li^+)$	900	–
$C<FeS_2>(Mg^{++})$	400	–

Видно, що отримані результати (табл. 1) засвідчують перспективність запропонованого підходу до створення джерел струму нового покоління.

ВИСНОВКИ

1. Запропонована технологія дозволяє отримати дублетноматричні структури $C<FeS_2>$, в яких субгосподарем являється графіт.
2. Наявність вуглецевого субгосподаря призводить до:
 - високого коефіцієнта дифузії практично на всьому температурному діапазоні експлуатації електрохімічних джерел енергії;
 - зростання питомої ємності для Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення до 900 мАгод/г, а для Mg^{++} – до 400 мАгод/г.
3. Встановлено, що у створеному матеріалі проявляється ефект ентропійної стабілізації інтеркалатних фаз, який забезпечує

горизонтальність хронопотенціограм при високих значеннях x .

4. Запропонований метод синтезу дублетно-матричної структури C<FeS₂> дозволяє легко впровадити промислове виробництво. Отримані результати засвідчують перспективність запропонованого підходу до створення джерел струму нового покоління, які володітимуть суттєво вищими питомими потужністю та ємністю.

ЛІТЕРАТУРА

1. Скундин А.М., Ефремов О.Н., Ярмоленко О.В. Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов//Успехи химии. – 2002. – Т. 71, № 4. – С. 378-397.
2. Kanevskii L.S., Dubasova V.S. Degradation of Lithium-Ion Batteries and How to Fight It: A Rev.//Russian Journal of Electrochemistry. – 2005. – Vol. 41, No. 1. – P. 1-16.
3. Nagelberg A.S., Worrell W.L. Alkali metal intercalated transition metal disulfides: a thermodynamic model//J. Sol. State Chem. – 1981. – Vol. 38, № 3. – P. 321-334.
4. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронномикроскопический анализ. – М.:, 1994. – 328 с.
5. McKinnon W.R., Haering R.R. Physical mechanisms of intercalation//Modern Aspects of Electrochemistry. – New York. – 1983. – № 15. – P. 235-261.
6. Резникова Л.А., Александрова Д.П., Кабанов Б.Н.//Электрохимия. – 1980. – Т. 16, № 5. – С. 576.
7. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Саввова-Стойнова Б.С., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. – М.: Наука, 1991. – 336 с.
8. Gerisher H. Electrochemical Photo and Solar Sells//J. Electro-analytical & Interfacial Electrochem. – 1975. – Vol. 58. – P. 236-274.
9. Коровин Н.В. Интеркаляция в катодные материалы. Коэффициент диффузии лития//Электрохимия. – 1999. – Т. 35, № 6. – С. 738-746.
10. Modern battery technology/Ed. Tuck C.D.S. – New-York: Ellis Horwook, 1991. – 579 p.
11. Zhan-Liang Tao, Li-Na Xu, Xing-Long Gou et al TiS₂ nanotubes as the cathode materials of Mg-ion batteries//Chem. Commun.. – 2004. – P. 2080-2081.

© Войтович С.А., Григорчак І.І., Матвіїв М.В., 2010