

І.М. Гасюк, М.Я. Січка, С.В. Войтків, Л.С. Кайкан

## Метод виділення катодної складової імпедансних спектрів електрохімічних елементів струму

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна  
e-mail: [mishasichka@rambler.ru](mailto:mishasichka@rambler.ru)*

Запропоновано методику виділення катодної складової імпедансних спектрів електрохімічних елементів струму. Проаналізовано імпедансні спектри, отримані за такою методикою. Показано що основний вплив на середньочастотне півколо класичних електрохімічних годографів вносять процеси, які протікають на межі електрод/електроліт і в пасивуючій плівці на границях електродів.

**Ключові слова:** імпеданс, катод, інтеркаляція.

*Стаття постуила до редакції 15.04.2012; прийнята до друку 15.09.2012.*

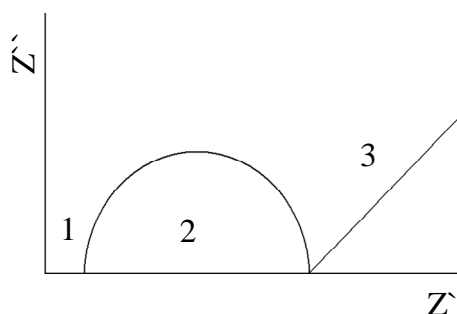
### Вступ

Властивості різноманітних фізичних, фізико-хімічних, електрохімічних та багатьох інших систем зручно вивчати шляхом спостереження за їх відгуком на слабку зовнішню дію, як це реалізовано в методі імпедансної спектроскопії. У останні десятиліття вимірювання електричного імпедансу стало одним з основних методів дослідження електрохімічних об'єктів, в тому числі гальванічних комірок. Порівняно з іншими методами, у цьому випадку забезпечується найвища точність для широкого діапазону частот впливаючого сигналу, що дає інформацію як про кінетику електрохімічних процесів, так і про властивості поверхні і об'єму досліджуваних компонент гальванічних систем.

Правильна інтерпретація експериментальних результатів вимірювання електричного імпедансу ускладнюється тим, що еквівалентна схема комірки (схематичне представлення останньої у вигляді комбінації модельних структурних компонент), як правило, невідома і, по суті, зразок з досліджуваними електродами являє собою електричний "чорний ящик". Це означає, що величини параметрів компонент, знайдені при зрівноваженні моста на якій-небудь фіксованій частоті, зовсім не обов'язково повинні відповідати реальним опорам  $R$  і ємності  $C$  зразка або комірки. Тому необхідно проводити виміри в широкому інтервалі частот і виділяти ту область, де вимірювані величини відповідають об'ємному істинному комплексному імпедансу зразка [1].

У зв'язку з цим автори публікації нерідко розходяться в інтерпретації імпедансних спектрів електрохімічних комірок (рис.1). Найчастіше

ділянку, яка відсікається високочастотним півколом спектру на дійсній осі імпедансу  $Z'$  пов'язують з об'ємним омичним опором електроліту і електроду (на рис.1 область 1). Існує думка про приналежність



**Рис. 1.** Схематичне представлення класичного імпедансу електрохімічної комірки.

цієї ділянки до опору електроліту, пасивуючої плівки на електроді, контактів між частками активного матеріалу і підвідним контактом [2]. У спектрі імпедансу може налічуватися одне або декілька півкіл (область 2 рис.1), як, наприклад, в спектрах графітових електродів залежно від їх товщини [3]. У спектрах імпедансу мікророзмірного  $\text{LiCoO}_2$  - електроду єдине середньочастотне півколо зв'язують з процесами перенесення заряду на межі електрод-електроліт і з опором поверхневої пасиваційної плівки [4]. Існує й інша точка зору на природу [5], яка пов'язує їх з контактним опором субстрат/активний матеріал. Високочастотне, не залежне від потенціалу електроду, півколо в імпедансних спектрах тонких  $\text{Li}_x\text{CoO}_2\text{NiO}_{8-2x}$

електродів відносять до поверхневої плівки на частці пористої активної маси, а друге півколо, що змінюється із зміною потенціалу, - до опору перенесення заряду через границю поверхневий шар/об'єм часток [6]. Є інша версія, згідно якої високочастотне півколо характеризує контактний опір колектор/активний матеріал [7]. Лінійну ділянку низькочастотного імпедансу (область 3 на рис. 1) однозначно відносять до дифузійних процесів, які протікають в електролітному просторі пор і в частках активного електродного матеріалу [8].

Враховуючи важливість використання методики імпедансної спектроскопії для дослідження усіх електродних матеріалів і неоднозначності інтерпретації отриманих результатів, у даній роботі зроблено спробу визначити відповідність кожної з ділянок спектру стадіям перенесення заряду у електрохімічній комірці. Для дослідження вибрано електрохімічну систему [9-11] з катодом із нанодисперсного  $MgF_2$  з провідним наповнювачем (ацетиленова сажа), літєвим металічним анодом та апротонним електролітом (1 моль розчин  $LiBF_4$  у  $\gamma$ -бутиролактоні).

## I. Методика експерименту

Катодна суміш готувалася стандартним способом [10]. Катод комірки відрізнявся від стандартного тим, що він складався з двох нікелевих сіток із привареними молібденовими відводами (2 і 3 на рис. 2). Між сітками ставили тонку діелектричну, нерозчинну в електроліті фторпластову пластинку (4) із вирізаним посередині круглим отвором, заповненим катодно-активною сумішшю. Електроди 2 і 3 формували напресуванням катодно-активного матеріалу на обидві сітки, при цьому металеві відводи не контактують між собою. Макет

електрохімічної комірки збирався у боксі з осушеною аргоною атмосферою. Схематичне зображення зібраного макету електрохімічної комірки представлено на рис.2.

Отримана комірка розряджалася в гальваностатичному режимі за густини струму

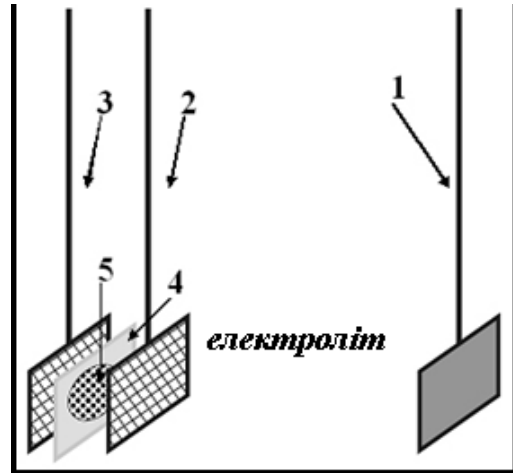


Рис. 2. Схематичне представлення досліджуваної комірки. 1 – літєвий електрод. 2, 3 – підвідні електроди з нікелевою сіткою, 4 – сепаратор, 5 – активна речовина катоду.

10мкА на автономному пристрої [11-12] з реєстрацією катод-анодної різниці потенціалів. З інтервалом питомого накопиченого коміркою заряду 25 Агод/кг у всьому розрядному діапазоні на імпедансному спектрометрі Autolab отримували годографи 2-х типів: 1) стандартний – підвідні контакти від спектрометра під'єднували на електродах 1 і 3 (рис. 2), таким чином реєстрували імпеданс повної електрохімічної системи; 2) підвідні контакти спектрометра під'єднувалися до електродів 2 і 3, що дає змогу зафіксувати імпедансні годографи

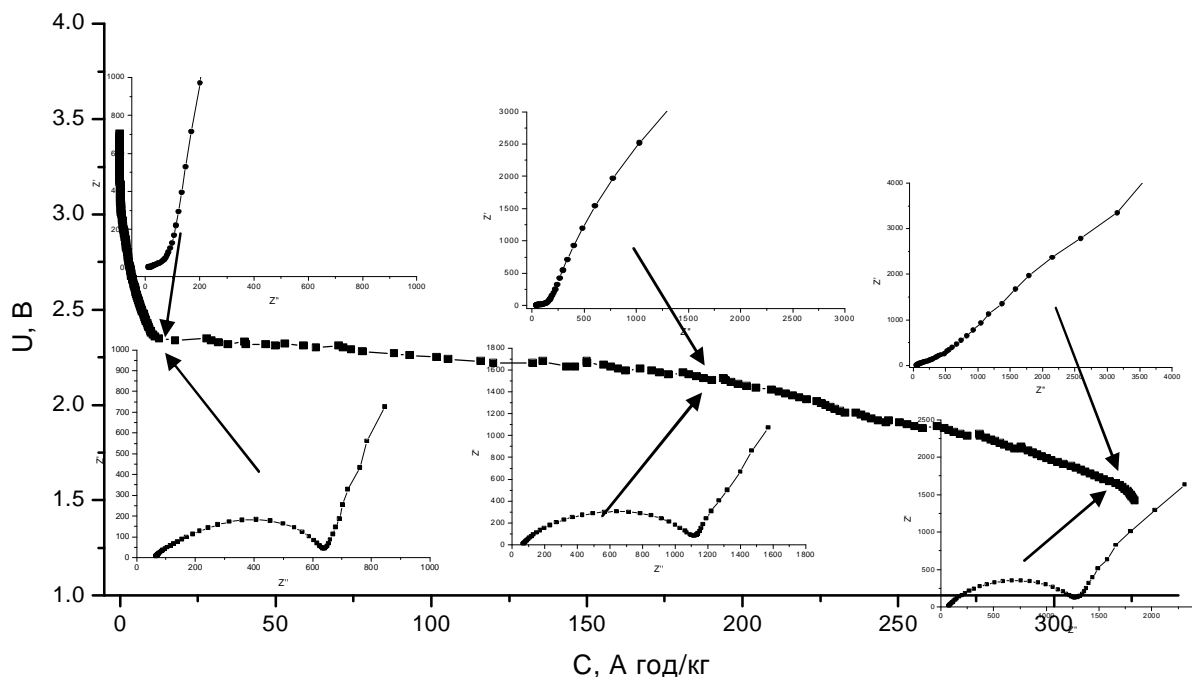


Рис. 3. Розрядна крива з годографами імпедансу знятими при різному вмісті літію в катодному матеріалі. Під кривою зображено годографи, зняті від усієї комірки, над кривою спектри від самого катоду.

для катодного матеріалу, просоченого електролітом, із різним ступенем інтеркальованого літію.

## II. Результати та їх обговорення

Розрядна крива отримана для комірки з катодом на основі фториду магнію представлена на рис 3.

Підвищення ємності у порівнянні із значенням отриманим у роботі [12] пояснюється релаксаційними процесами, які протікають під час зйомки імпедансних годографів. Також крива характеризується широким плато при потенціалі 2-2.3 В.

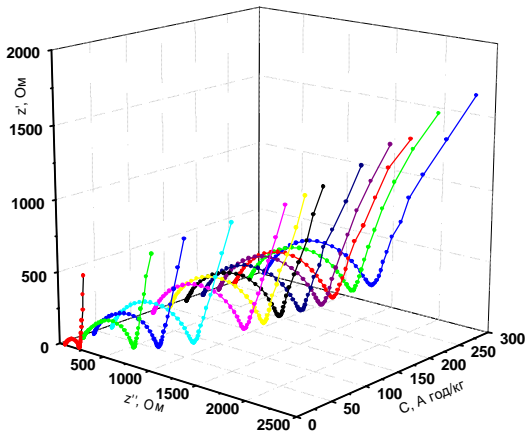


Рис. 4. Загальний вигляд імпедансних годографів отриманих від усієї комірки.

Імпедансні годографи для різного ступеня впровадження літію, зняті стандартним методом представлені на рис. 4. Всі спектри мають вигляд, характерний для електрохімічних комірок і співпадають із спектрами, отриманими для комірки із типовим катодом [12]. Кожну із цих кривих (діаграм

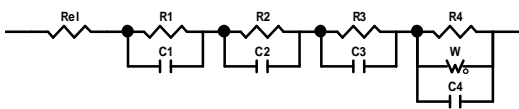


Рис. 5. Електрична еквівалентна схема, яка моделює весь розрядний спектр імпедансу всієї комірки у неводному електроліті.

Найквіста) можна умовно розбити на три ділянки: 1) відрізок осі абсцис, з кінця якої починається високочастотна область спектру; 2) високочастотна дуга; 3) низькочастотна область у вигляді прямолінійної вітки, яка проходить під кутом близьким до  $45^\circ$  до осей координат.

У роботі [13] такий спектр годографів змодельовано за допомогою еквівалентної схеми (рис. 5), ланки якої відносяться до відповідних ділянок. Кожній з цих ланок присвоєно відповідний фізичний зміст. Перша ділянка ( $R_{eI}$ ) – високочастотна вітка на дійсній осі мало залежить від складу електроду і цілком визначається опором електроліту та опором підвідних контактів. Друга ділянка (високочастотне півколо – моделюється 3-ма послідовно включеними RC-ланками) - перенесення

іонів  $Li^+$  через границю електроліт-електрод (сюди включається також перенесення їх через поверхневу пасивуючу плівку). І нарешті, третю ділянку (на схемі – це RCW) ми однозначно відносимо до дифузії впровадженого літію через електродну матрицю, на яку додатково накладається електронний транспорт за рахунок власної провідності останньої. Оскільки інтерпретація першої і третьої ділянок спектру до відповідних фізичних параметрів є доволі однозначною, то важливою є правильна інтерпретація другої ділянки – високочастотного півкола.

Основний вклад у це півколо вносить перенесення заряду через границю електроліт/електродний матеріал, особливо великий вклад дає пасивуюча плівка на поверхні електроду. Для того, щоб виключити вплив пасивуючої плівки на електрод нами було сконструйовано спеціальний макет катоду у якому активний матеріал спресовувався між двома нікелевими сітками. (рис. 1). Сітка не перешкоджає іонам літію впроваджуватися в катод, а пасивуюча плівка утворюється на зовнішній границі сітка/катод і не повинна вносити суттєвий вклад у імпедансну залежність. Крім того, на спектри отримані від такого катоду, не впливає перенесення заряду через об'єм електроліту і їх вигляд визначається тільки характеристиками катодно-активного матеріалу, просоченого електролітом.

На рис. 6 зображено імпедансні спектри: зняті від електрохімічної комірки (крива 1) та спектр для катоду (крива 2) отримані на початковій стадії

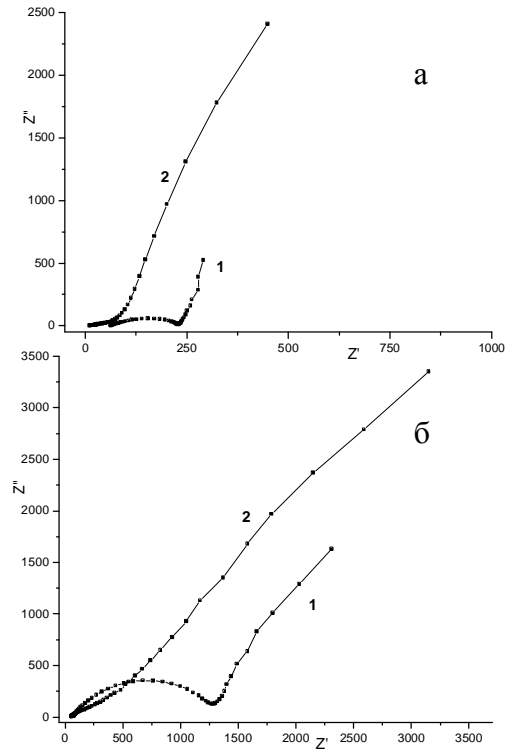


Рис. 6 Співставлення початкового ( $C=0$  Агод/кг) – а) і кінцевого ( $C=300$  Агод/кг) б) імпедансних годографів отриманих для всієї комірки (крива 1) і самого катоду (крива 2).

інтеркаляції. На рис. 4в показано аналогічні спектри отримані вже при максимальному значенні питомої розрядної ємності (крива 1 - спектр комірки, крива 2 - спектр катоду).

Імпедансні спектри для фториду магнію,

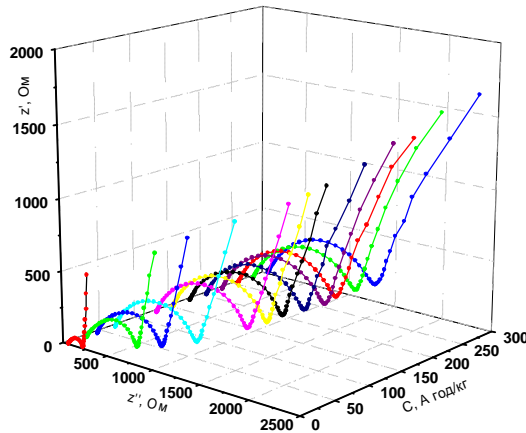


Рис. 7. Імпедансні годографи зняті тільки для катоду на основі  $MgF_2$ .

отримані для різних кількостей іонів літію, інтеркальованого у катод виготовлений за представленою вище схемою, наведені на рис. 7.

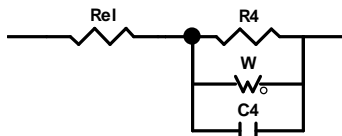


Рис. 8. Електрична еквівалентна схема, яка моделює розрядний спектр імпедансу катоду у неводному електроліті.

Кожен із спектрів містить в собі ділянку, яка відповідає за опір електроліту та підвідних контактів і дифузійну вітку. Єдина відмінність – високочастотне півколо, яке на цих спектрах є дуже малим і практично не проглядається. Такий вигляд спектрів дозволяє запропонувати наступну

еквівалентну схему (рис. 8).

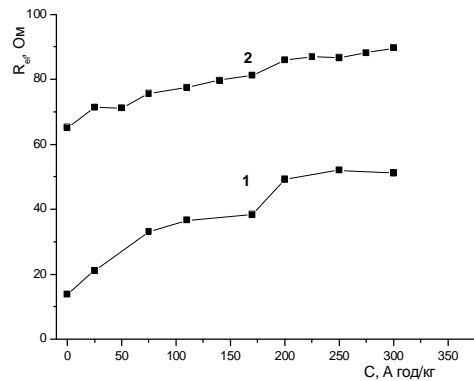


Рис. 9. Зміна опору електроліту і підвідних контактів. 1 – для самого катоду, 2 – для всієї комірки.

Відрізок, які відтинає на осі абсцис спектр для катоду (лінія 1) є дещо меншим ніж аналогічний відрізок для всієї комірки (лінія 2), причому це спостерігається для всього розрядного процесу (рис. 9). Оскільки цей відрізок відноситься до опору електроліту, то така його зміна якраз пов'язана із зменшенням об'єму електроліту між контактними електродами (опір підвідних контактів залишається без змін).

Кут нахилу низькочастотної ділянки для обидвох спектрів залишається однаковим для відповідних концентрацій іонів літію у всьому розрядному діапазоні, а це підтверджує правильність віднесення її до дифузійних процесів саме у катоді. Ця ділянка моделюється за допомогою ланки  $RW||C4$ . Тут опір  $R$  відображає, імовірно, перенесення власних носіїв в об'ємі електроду, тобто обумовлений електронною провідністю матриці. Дифузійний імпеданс  $W$  обумовлений концентраційною поляризацією при впровадженні літію в  $MgF_2$ . Нарешті, елемент  $C$  представляє собою електричну ємність матриці. Зміна основних параметрів моделювання у процесі інтеркаляції представлена на рис. 10

Отже, застосування описаного в роботі катоду

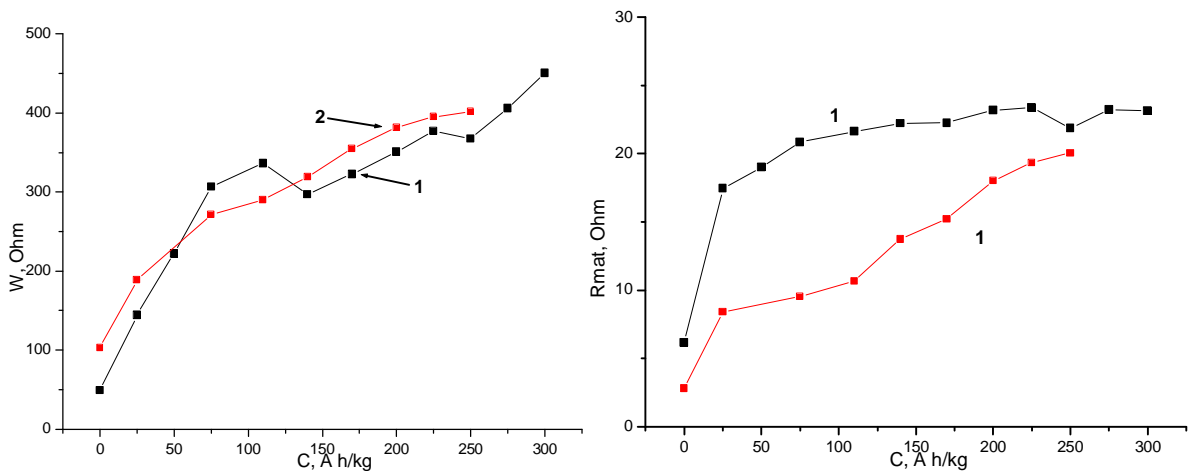


Рис. 10. Зміна параметрів моделювання (Варбург (а) та опір катодного матеріалу (б) отриманих для всієї комірки (крива 1) та самого катоду (крива 2).

модельних електрохімічних комірок дозволяє більш правильно інтерпретувати приналежність ділянок імпедансного спектру до відповідних їм фізичних процесів, які мають місце при літєвій інтеркаляції у фторид магнію.

## Висновки

Підвищення густини струму призводить до: зміни форми розрядної кривої, зменшення максимальної накопиченої розрядної ємності, зниження значення потенціалу горизонтальної ділянки розрядної кривої, зміни нахилу кривої та її скорочення.

При малих густинах струму залежність питомої розрядної ємності від величини прикладеного струму має прямолінійний характер, а при збільшенні густини струму така залежність стає

експоненціальною і описується рівнянням Санда.

Обчислене значення коефіцієнту дифузії становить  $D \approx 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ .

*Робота виконана за підтримки CRDF/USAID (UKX 2 -9200 – IF - 08) та МОН України (М/130 - 2009).*

**Гасюк І.М.** – доктор фізико-математичних наук, доцент;

**Січка М.Я.** – старший лаборант кафедри Матеріалознавства і новітніх технологій;

**Кайкан Л.С.** – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник;

**Войтків С.В.** – аспірант кафедри Матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] V.M. Zhukovskij, O.V. Bushkova. Impedansnaja spektroskopija tverdyh jelektroliticheskikh materialov.
- [2] Apostolova R.D., O.V. Kolomoec, V.P. Tysjachnyj, E.M. Shembel'. Voprosy himii i himicheskoi tehnologii 2, 137 (2009).
- [3] Xiao-Zhen Liao, Zi-Feng Ma, Yu-Shi He, Xiao-Ming Zhang, Liang Wang. J. Electrochem. Soc. 152(10), A1969 (2005).
- [4] D. Aurbach, M.D. Levi. J. Appl. Electrochem (28), 1051 (1998).
- [5] K. Dokko, M. Mohamedi, Y. Fujita, T. Itoh, M. Nishizawa, M. Umeda, I. Uchida. J. Electrochem. Soc. 148(5), 422 (2001).
- [6] Miran Gaberscek, Jone Moskon, Bostjan Eijavec, Robert Dominko, and Janez Jamnik. Electrochem. Solid-State Letters 11(10), A170 (2008).
- [7] M.D. Levi, K. Gamolsky, D. Aurbach, U. Heider, R. Oesten. Electrochim. Acta (45), 1781 (2000).
- [8] Hjelm Anna-Karin, Eriksson Tom, Lindbergh Sygap. Electrochim. Acta (48), 171 (2000).
- [9] M. Herstedt, L. Fransson, K. Edström. Journal of Power Sources 124(1), 191 (2003).
- [10] Pat. 45058 Україна, МПК Н 01 М 4/00. Катодний матеріал літєвого джерела струму / Гасюк І.М., Гамарник А.М., Січка М.Я., Грусєвський Т.Б.; Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаніка. – № у 2009 04834; заявл. 18.05.09; опубл. 26.10.09, Бюл. № 20.
- [11] I.M. Gasjuk V.V. Ugorchuk, Ju.I. Streleckij [i dr.] Datchiki i sistemy 97(6), 39 (2007).
- [12] Variant razrabotki avtomatizirovannoj mnogokanal'noj ustanovki ciklirovanija jelektrohimičeskikh jacheek: materialy IX Mezhdunarodnoj konf. [Fundamental'nye problemy preobrazovanija jenerгии v litievyh jelektrohimičeskikh sistemah], (Ufa, 14–18 avgusta 2006 g.) Rossijskaja akademija nauk, Nauchnyj sovet RAN po jelektrohimii (sekcija "Obshhie voprosy himicheskikh istočnikov toka") (Institut organičeskoi himii Ufimskogo nauchnogo centra RAN, Ufa, 2006).
- [13] I.M. Gasjuk, I.M. Budzuljak, M.Ja. Sichka, V.V. Ugorchuk, L.S. Kajkan. Visnik nacional'nogo tehničnogo universitetu «HPI» 57, 114 (2010).

I.M. Gasyuk, M.Ja. Sichka, S.V. Vojtkiv, L.S. Kaykan

## The Method of Allocation from Impedance Spectra Cathode Component of Electrochemical Power Sources

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine  
tel. 80-487-662398, Fax: 80-487-659602, E-mail: [mishasichka@rambler.ru](mailto:mishasichka@rambler.ru)

Proposed method of allocation from impedance spectra cathode component of electrochemical power sources. Analysed impedance spectra obtained by this method. Shown that the main effect on the midrange semicircle classical electrochemical wavefield making processes that occur on the boundary electrode / electrolyte and in passivating film on the electrode boundaries.

**Keywords:** impedance, cathode, intercalation.