

УДК 541.136+544.643

АНАЛИЗ ДИФФУЗИИ ЛИТИЯ В ЧАСТИЦАХ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ПЕРВИЧНЫХ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДАМИ ИЗМЕРЕНИЯ РЕЛАКСАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ШУМА И МАГНЕТСОПРОТИВЛЕНИЯ¹

© 2023 г. А. Е. Укше^а, *, Е. А. Астафьев^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), Черноголовка, Россия

*e-mail: uksh@mail.ru

Поступила в редакцию 29.10.2022 г.

После доработки 13.12.2022 г.

Принята к публикации 25.01.2023 г.

В статье проанализирован процесс диффузии лития в катодном материале литий-марганцевых химических источников тока (ХИТ) после кратковременного разряда с помощью анализа параметров релаксации электрохимического шума и величины магнетосопротивления слоя инжектированного лития. Показано, что источником электрохимического шума в таких ХИТ являются флуктуации диффузионного потока лития. Также полученные данные подтверждают высказанное в литературе предположение об образовании при разряде элемента в приповерхностном слое частиц MnO_2 плохопроводящей фазы со шпинельной кристаллической структурой, тормозящей процесс диффузии.

Ключевые слова: электрохимический шум, магнетосопротивление, литий-марганцевый первичный элемент, диоксид марганца

DOI: 10.31857/S0424857023080091, **EDN:** XYFORA

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид марганца долгое время и широко применяется в качестве катодного материала первичных литий-марганцевых элементов. Также, в одной из его фаз, в литированной форме LiMnO_2 он используется в качестве катодного материала для литий-ионных аккумуляторов. Несмотря на широкое применение, а также на то, что у Li_yMnO_2 сегодня хорошо известны структура и электрохимические параметры, сам процесс интеркалирования исследован недостаточно, особенно для низкообратимой формы, применительно именно к первичным элементам. Одной из причин этого является достаточно высокая сложность выполнения исследований этих процессов *in situ*.

Подробное изучение электрохимических свойств Li_yMnO_2 было проведено в [1, 2]. Однако, несмотря на получение зарядно-разрядных кривых катода на основе диоксида марганца, авторы “в динамике” процесс не анализируют, списывая сильные отклонения потенциала электрода и других характеристик от стационарных значений

на то, что при инъекции лития в материал он постепенно переходит из орторомбической структуры в шпинельную [1]. Это вызвано, в том числе, отсутствием других методов исследования *in situ* при заряде и разряде, кроме измерения потенциала электрода, которое регистрирует, помимо потенциала, также IR-компоненту, на которую можно списать любые отклонения.

Таким образом, возникает задача разработки и применения независимых физических методов исследования процесса электрохимической интеркаляции лития в структуру катодного материала.

Целью настоящей работы было исследовать процесс инъекции лития в этот материал с помощью новых методов, предложенных в наших предыдущих работах, а именно *методом измерения релаксации электрохимического шума* [3, 4] и *релаксации магнетосопротивления* [5]. Кроме получения нового знания о механизме инъекции лития в диоксид марганца, работа преследовала также цель изучения возможностей новых методов. В своей работе мы предполагали более сложный механизм инъекции, основанный на модели, предложенной в [2]. Кроме того, мы предполагаем, что при разряде элемента большим током в поверхностном слое частиц Li_yMnO_2 сначала

¹ По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.

образуется неравновесный слой с большой концентрацией металлического лития без изменения кристаллической структуры, и только потом начинается медленный процесс (коэффициент диффузии оценивается в [1] как $D \approx 2 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$) диффузионного размывания этого слоя с образованием фазы типа шпинели Li_yMnO_2 , имеющей достаточно высокое сопротивление (рис. 1).

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Катодный материал исследуемых элементов, кроме активного материала – диоксида марганца, также содержит углеродную сажу, обеспечивающую высокую электронную проводимость во всем диапазоне составов. Таким образом, электронный ток протекает частично по саже и частично по кристаллитам MnO_2 (это важно при анализе релаксации магнетосопротивления). Представим частицу Li_yMnO_2 в составе электродной массы, контактирующую также и с электролитом. После кратковременной электрохимической инъекции лития (процедура измерительного разряда, см. описание методики экспериментов) в поверхностном слое MnO_2 образуется тонкий слой с высоким содержанием лития, превышающем равновесную концентрацию для данного количества лития в частице (при данной степени разряда элемента).

Концентрация в этом поверхностном слое может быть записана как

$$C_s = C_{inj}l + C_v, \quad (1)$$

где C_v – исходная концентрация лития в объеме диоксида марганца при данной степени разряда, соответствующая составу Li_yMnO_2 , l – толщина поверхностного слоя лития в частице MnO_2 . Вообще говоря, проводимость кристаллического Li_yMnO_2 уменьшается с ростом y в результате увеличения ширины запрещенной зоны [1], но, по видимому, инжектированный слой является неравновесным, и литий не встроен в кристаллическую решетку. Также в этом слое, вследствие требования электронейтральности, присутствует соответствующее количество избыточных электронов в зоне проводимости MnO_2 . В результате поверхностная проводимость может быть сопоставима или больше проводимости сажи, и значительная часть измерительного тока течет по этому тонкому слою; протекание же тока по тонкому слою приводит к большому магниторезистивному эффекту в сильном магнитном поле.

Поскольку существование такого слоя – предположение, то следует привести аргументы в его пользу. Сразу нужно отметить, что обсуждаемый слой лития с высокой электронной проводимостью должен быть расположен на поверхности частицы MnO_2 , но под защитным ионопроводящим

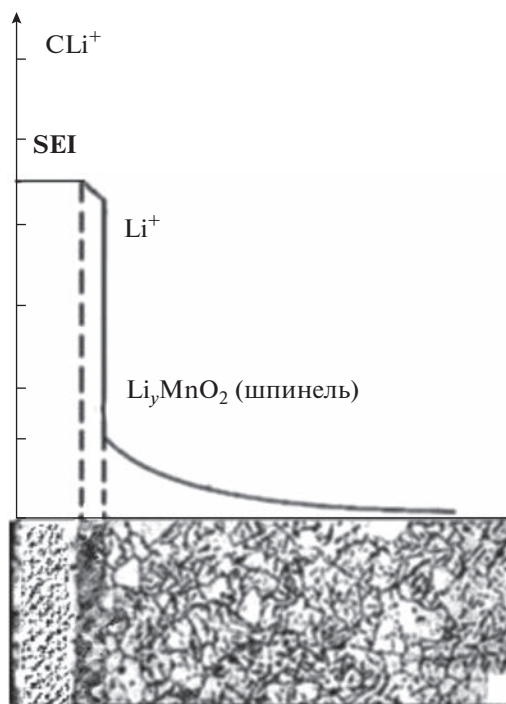


Рис. 1. Изменение концентрации лития и структуры вглубь частицы MnO_2 . SEI – Solid electrolyte interface – ионопроводящий слой на поверхности диоксида марганца.

щим слоем, формирующимся при сборке элемента в результате частичного разложения органического электролита (Solid electrolyte interface, SEI) (рис. 1). При этом очевидно, что литий не может находиться в виде металлической фазы; либо это слой, хемисорбированный на поверхности MnO_2 , либо внутри у поверхности, в любом случае электронная проводимость – это проводимость именно диоксида марганца, подвижность электронов в котором высока. Наличие SEI и поверхностной высокой концентрации ионов хорошо видно на импедансных спектрах [2, 6].

После прерывания инъекции, когда этот высокопроводящий слой предоставлен самому себе, начинается его размывание за счет диффузии лития вглубь частицы MnO_2 с образованием фазы Li_yMnO_2 и формированием новой зонной структуры/изменением ширины запрещенной зоны [1] (рис. 1).

Задача диффузионного размывания инжектированного слоя является обычной задачей диффузии из ограниченного источника с превышением начальной концентрации лития на количество инжектированного C_{inj} . Решение этой задачи, как известно [7], записывается как

$$C(x,t) = C_v + \frac{C_{inj}}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)^2\right), \quad (2)$$

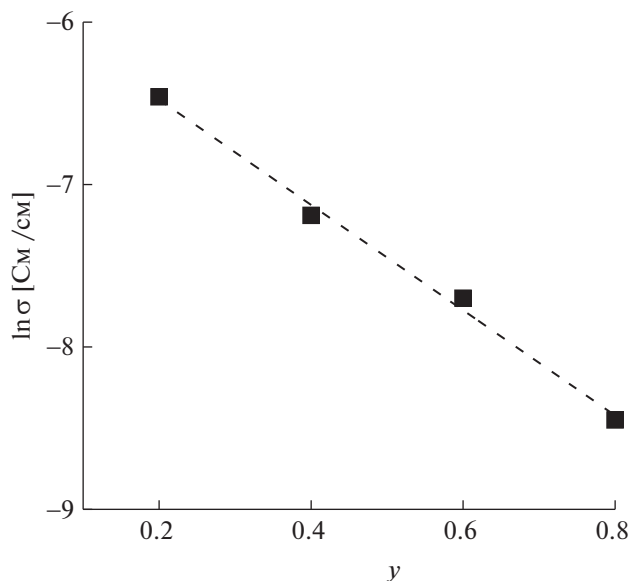


Рис. 2. Электронная проводимость фазы Li_yMnO_2 от состава y по данным [1].

где C_v – объемная стационарная концентрация лития, C_{inj} – поверхностная концентрация лития, появившаяся в результате “измерительного” кратковременного разряда, x – координата вглубь частицы MnO_2 , D – коэффициент диффузии лития. Отсюда релаксацию поверхностной концентрации можно записать как

$$C_s = C(0, t) = C_v + \frac{C_{inj}}{\sqrt{\pi D t}}. \quad (3)$$

Здесь использовано уравнение (1), но введена зависимость C_{inj} от времени в результате диффузионного рассасывания слоя.

Магнеторезистивный эффект ($R_m = \Delta R/R_0$, ΔR – увеличение сопротивления проводника R_0 в магнитном поле) измеряется в эксперименте как девиация падения напряжения в магнитном поле при протекании измерительного тока. Если считать, что за магнетосопротивление ответствен тонкий слой инжектированного лития, то изменение удельного сопротивления в таком слое в магнитном поле равно $\Delta\rho = 2\rho_0(\mu B)^2$, где ρ_0 – удельное сопротивление в слое без магнитного поля, μ – подвижность электронов, а B – индукция перпендикулярного поля. Иначе говоря, $\Delta\rho$ пропорционально удельному сопротивлению поверхностного слоя диоксида марганца при данном y и подвижности носителей. Поскольку коэффициент сопряженной диффузии и подвижность почти не зависят от y [1], то и электронная подвижность не зависит, а все изменение сопро-

тивления определяется изменением концентрации электронов.

Так как мы измеряли магнетосопротивление не чистого диоксида марганца, а именно электродного материала, то при измерении регистрировалось отношение магнеторезистивной компоненты к суммарной проводимости катодного материала, включая проводимость углеродной компоненты. Если считать, что измерительный ток i перераспределяется между частицами углеродной сажи, имеющей постоянное сопротивление (R_v), и слоем Li_yMnO_2 (R_s), то можно записать ток по слою инжектированного лития i_s :

$$i_s = i \frac{R_v}{R_v + R_s}, \quad (4)$$

откуда относительное магнетосопротивление

$$R_m \sim \frac{i_s}{i} = \frac{R_v}{R_v + R_s}. \quad (4')$$

В результате, измеренная величина суммарного сопротивления R_0 от удельного сопротивления собственно слоя инжектированного лития ρ_0 практически не зависит. В то время как $\Delta R \sim \Delta\rho = 2\rho_0(\mu B)^2$ зависит прямо пропорционально. Электронная проводимость σ фазы Li_yMnO_2 при разных y исследована в [1]; данные из этой работы построены нами в координатах $\ln\sigma$ – y на рис. 2. Фиттинг этих данных дает $\ln\sigma = -5.9 \pm 0.09 - (3.24 \pm 0.2)y$, т.е. коэффициент зависимости логарифма удельного сопротивления от y составляет $\ln\rho = -\ln\sigma \sim 3.24 \pm 0.2$.

С другой стороны, зависимость магнетосопротивления от времени можно записать как

$$1/R_m = 1 + \Delta R/R \sim \frac{2(\mu B)^2}{\sqrt{\pi D}} \rho_0 \frac{1}{\sqrt{t}}. \quad (5)$$

Обозначая коэффициент при $1/\sqrt{t}$ через k , запишем $1/R_m = 1/R_{m0} + \frac{1}{k\sqrt{t}}$, или, если принять $D = 10^{-9}$ см²/с [1], коэффициент k можно оценить, зная C_0 и подвижность электронов в инжектированном слое μ . C_0 для ионов лития при $y = 0.8$ можно оценить, зная плотность MnO_2 , она равна 5.026 г/см³. Тогда $C_0 = 4.625 \times 10^{-2}$ моль/см³. С помощью соотношения Нернста–Эйнштейна можно оценить и подвижность, считая концентрацию электронов близкой к концентрации лития. Поверхностная проводимость слоя адсорбированных ионов лития исследовалась в [8]. В нашем случае можно предположить ее такой же, около

3 См. Тогда $\mu = 0.068 \text{ см}^2/(\text{В с})$. В результате для k можно записать:

$$\ln(1/k) = \ln \frac{2(\mu B)^2}{\sqrt{\pi D}} \rho_0 \sim \left\{ \ln \left(\frac{2(\mu B)^2}{\sqrt{\pi D}} \right) + 3.24 \right\} y_0 = \left\{ \ln \left(\frac{2(0.068 \cdot 2)^2}{\sqrt{\pi 10^{-9}}} \right) + 3.24 \right\} y_0 = 9.72 y_0. \quad (6)$$

В результате можно ожидать, что магнетосопротивление зависит от времени как обратный корень и экспоненциально падает с ростом концентрации лития в катоде C_v , т.е. от степени разряда элемента и содержания лития y . Также скорость релаксации экспоненциально зависит от коэффициента диффузии, что позволяет измерять или по крайней мере оценивать D методом магнетосопротивления.

Для анализа электрохимического шума при релаксации элемента после разряда нужно понимать механизм его генерации. При начале работы мы предположили, что в первичном литий-марганцевом элементе электрохимический шум возникает в ходе релаксации после кратковременного разряда вследствие флуктуаций концентрации лития из-за стохастического характера диффузионного потока (или дробового шума диффузии), на макроуровне, сопровождающегося изменением измеримого потенциала разомкнутой цепи. Флуктуации диффузионного потока можно оценить из очевидных предположений.

Поскольку диффузия – это случайный перенос отдельных ионов, образующих два встречных случайных потока, а для элементарного акта переноса в/из инжектированный слой справедлив принцип взаимности, то для флуктуаций концентрации вследствие диффузии применима теорема о флуктуациях Крукса [9] – вероятность перехода иона вглубь экспоненциально больше вероятности обратного перехода:

$$P(\Delta C) \exp\left(-\frac{\alpha \Delta C}{kT}\right) = P(-\Delta C), \quad (7)$$

здесь α – химический потенциал ионов лития в решетке Li_xMnO_2 ,

и среднее значение потока диффузии:

$$J = [n_{\text{MnO}_2} - n_{\text{Li}^+}], \quad (8)$$

где n_{MnO_2} – число ионов лития, диффундирующих в объем частицы диоксида марганца, а n_{Li^+} – возвращающихся обратно.

С другой стороны, из теоремы Крукса:

$$n_{\text{MnO}_2} \exp\left(-\frac{\alpha \Delta C}{kT}\right) = n_{\text{Li}^+} \quad (9)$$

и средняя амплитуда флуктуаций $S(C) = J(C) \text{ch}(\alpha \Delta C / 2kT)$.

При $\alpha \Delta C \gg 2kT$, т.е. когда изменение энергии и энтропии при диффузии велико, система вдали от равновесия, формула сводится к дробовому шуму, т.е. $S \rightarrow J$.

Из уравнения Фика поток диффузии зависит от времени как

$$J(x, t) = C_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \exp\left(\frac{-x^2}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (10)$$

Считая, что потенциал зависит от концентрации по уравнению Нернста, для электрического шума получаем зависимости

$$\langle \Delta E \rangle = \frac{RT}{F} \frac{d \ln C}{dt} = \frac{\sqrt{\pi D t}}{C_0} \ln J(t) \quad (11)$$

или

$$\langle \Delta E \rangle \sim D \ln \frac{x^2}{\sqrt{Dt}} = 2D \ln \frac{l}{\sqrt{D}} + \frac{D}{2} \ln \frac{1}{t}, \quad (12)$$

поскольку $x = l$, т.е. расстоянию от поверхности до фронта диффузии.

При этом мы не учитываем флуктуаций концентрации на разных участках поверхности частицы, считая, что наблюдаемый потенциал выравнивается за счет электронной проводимости.

Можно также отметить, что аналогичный вывод можно получить просто как уменьшение амплитуды флуктуаций со временем в результате действия шумовой ЭДС, шунтированной диффузионным импедансом при достаточно больших временах [10].

Поскольку электрохимический шум измеряли прямо на выводах источника тока, то возможно влияние шума отрицательного (литиевого) электрода. Шум таких электродов был исследован в [11–14]. При протекании процесса разряда, т.е. при растворении лития, электрохимический шум катода достаточно силен и достигает 25 мкВ при разрядном токе 1 А/см². Однако после выключения разрядного тока наблюдается только шум вследствие восстановления пассивирующей пленки, который очень быстро спадает до уровня теплового шума (3 мВ). Поскольку мы здесь анализировали релаксацию шума элемента, начиная со 100–200 с после разряда, то влиянием шума катода в своих рассуждениях пренебрегали.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика экспериментов

Для измерения релаксационных процессов коммерческий элемент питания Camelion CR2032 (корпус – “Coiner”, ЭДС 3.2 В, емкость 220 мА ч (макс.), ток нагрузки 4 мА) разряжали в потенциостатическом режиме до достижения требуемой глубины (степени) разряда (далее SOC – state of charge) с помощью потенциостата

(Элинс, Россия); нагрузка соответствовала напряжению 1 В. Перед измерением элемент выдерживали без нагрузки минимум сутки, затем осуществлялся “измерительный” разряд в течение 30 мин для измерения шума и 1 ч для измерения с нагрузкой 1 В. Сразу после выключения разряда ЭДС элемента составляла около 2.5–2.25 В.

После измерительного разряда производили измерение амплитуды электрохимического шума (среднее значение логарифма стандартного отклонения от линии тренда, $\lg(SD)$). В качестве прибора для измерения электрохимического шума (ЭХШ) использовали модифицированный прибор НМ-5-10К (Электрохимические приборы, Россия) [15]. Измерительная аппаратура обеспечивала скорость передачи данных АЦП 250 отсчетов в секунду с коэффициентом усреднения 60 для получения массива из 30000 точек данных. Перед выполнением расчетов стандартного отклонения (SD) использовалась процедура удаления дрейфа полиномиальной аппроксимации 5-го порядка. Собственный шум аппаратуры не превышал 0.002 мкВ.

Более подробно аппаратура и методика предобработки электрохимического шума описана в [16, 17].

Измерение магнетосопротивления *in situ* конкретно для CR2032 и аналогичных промышленных ХИТ невозможно в силу конструкции, поэтому после “измерительного разряда” элемент разбирали и активную массу катода помещали в 4-электродную ячейку с планарным линейным расположением электродов из позолоченной меди. Из-за этой процедуры измерение релаксации магнетосопротивления начинали не сразу после окончания разряда, а спустя время разборки около 6 мин.

Для измерения магнетосопротивления через токовые электроды подавали постоянный измерительный ток с помощью простейшего стабилизатора на полевом транзисторе с питанием от 12-вольтовой батареи. Сначала измеряли сопротивление между потенциальными электродами вне магнитного поля путем измерения постоянного падения напряжения с помощью вольтметра В7-78/1 (АКИП, РФ). Сопротивления подпрессованного образца катодной массы находились в диапазоне 6–16 Ом.

Измерение собственно магнетосопротивления, т.е. девиации сопротивления в переменном магнитном поле, проводилось на установке, содержащей механический модулятор магнитного поля, перемещавший ячейку поперек поля постоянного магнита с индукцией ± 2 Тл. Частота качания ячейки составляла 5 Гц. Поскольку направление поля не влияет на величину магнетосопротивления, частота модуляции сопротивления составила 20 Гц. Паразитная ЭДС индукции ча-

стотой 5 Гц, возникающая при таких скоростях механической модуляции из-за движения проводника в магнитном поле, отфильтровывается фильтром высоких частот (ФВЧ) 1-го порядка, работающим на частоте 15 Гц. В фильтре использовались два конденсатора (МБМ 1 мкФ и К73-17 2.2 мкФ) с чип-резисторами сопротивлением 10 кОм с точностью 1%.

Таким образом, измерение магнетосопротивления проводилось при том же измерительном токе, что и измерение постоянного сопротивления. Измеряли среднюю амплитуду импульсов напряжения, возникающих между потенциальными электродами при модуляции магнитного поля (т.е. импульсов сопротивления, учитывая стабилизацию измерительного тока). Влияние эффекта Холла при выбранной конфигурации измерительного электрода незначительно; кроме того, поскольку эффект Холла зависит от направления магнитного поля, частота импульсов Холла также была ниже, чем импульсов от модуляции сопротивления, составляя 10 Гц. Для измерения средней амплитуды импульсов использовался синхронный детектор УПИ-1 (ИРЭ АН СССР), встроенный генератор опорной частоты которого был модернизирован для повышения фазовой стабильности. Холловская составляющая сигнала дополнительно отфильтровывалась внутренним полосовым фильтром этого прибора. Сигнал синхронизации генерировался с помощью дополнительного индукционного датчика (отрезок медного провода, приклеенный к ячейке, концы которого с помощью витой пары гибкого многожильного провода (литцендрата ЛЭШО 0.03) соединяли с выходным разъемом), сигнал которого усиливался с помощью прецизионного усилителя У7-6 (МРП, СССР).

Постоянная времени интегрирования составляла 2 с. На синхронный детектор сигнал подавался после малошумящего предусилителя с коэффициентом усиления 60 дБ и активного режекторного фильтра 2-го порядка с частотой 50 Гц и коэффициентом подавления 22 дБ для уменьшения наводок промышленной частоты.

Подробно установка для измерения магнетосопротивления и методика измерений описаны в [5].

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Релаксация электрохимического шума

Если считать, что генерация электрохимического шума в наших измерениях обеспечивается флуктуациями диффузионного потока, и, принимая во внимание соотношения (8) и (9), нужно анализировать экспериментальные данные по средней амплитуде шума $\langle \Delta E \rangle$, приведенные в [1], в координатах $\Delta E - \ln(1/t)$. График в таких координатах приведен на рис. 3.

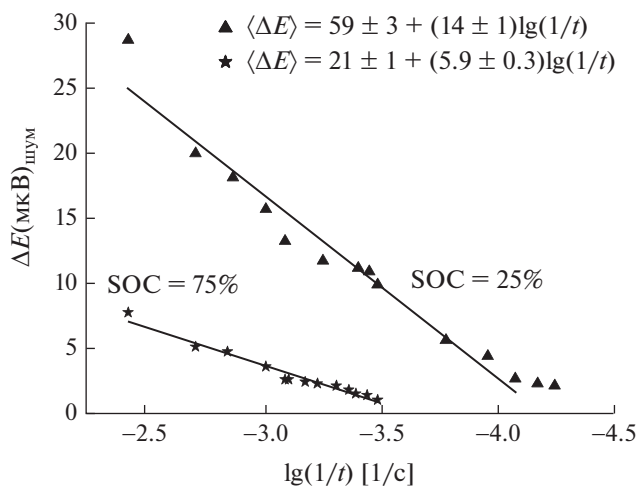


Рис. 3. Релаксация амплитуды (среднего стандартного отклонения от базовой линии) электрохимического шума после прекращения процесса разряда элемента. Параметры линейного фиттинга приведены на графиках. SOC – state of charge, степень разряда элемента, т.е. количество лития, инжектированного в MnO_2 по отношению к максимальному его количеству.

Эти графики (за исключением начального скачка и конечного участка) линеаризуются как

$$\langle \Delta E \rangle = E_0 + k \ln \frac{1}{t},$$

т.е. соответствуют предлагаемой модели (12). Входящую в это выражение скорость диффузионной релаксации k можно записать как

$$k = \frac{RT}{F} \frac{D}{2}. \tag{13}$$

В работе [1] показано, что в Li_xMnO_2 до степени разряда 75% коэффициент диффузии лития D не меняется. Поэтому, чтобы объяснить изменение скорости релаксации шума с изменением степени разряда, мы приняли модель, предложенную в работе [2], где показано, что по мере интеркаляции лития в частицу MnO_2 формируются две фазы: Li_xMnO_2 и MnO_2 с фазовой границей между ними. Соответственно, флуктуации диффузионного потока и соответствующие колебания потенциала создаются на межфазной границе, имеющей форму сферы радиуса $R(SOC)$ (см. рис. 4). Таким образом, интеркаляция лития приводит к увеличению ширины слоя интеркалированного материала Li_xMnO_2 в процессе разряда, но не заполняет литием весь объем частицы диоксида марганца. В результате скорость рассасывания поверхностного слоя инжектированного лития ограничивается не диффузией из этого слоя, а продвижением диффузионного фронта ионов лития вглубь частицы MnO_2 . При этом, как видно на рис. 4, площадь этого фронта уменьшается при увеличении толщины слоя при разряде.

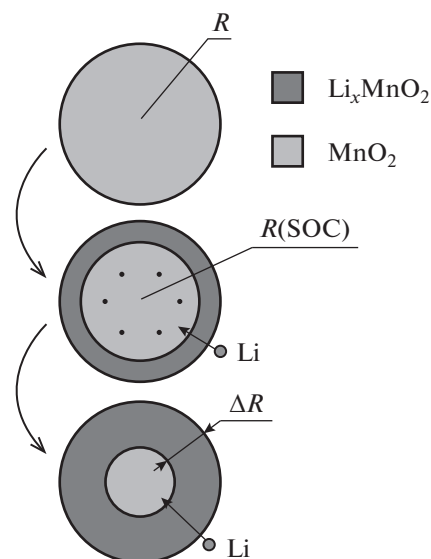


Рис. 4. Предложенная в [3] модель процесса инжекции лития в частицу MnO_2 .

Следовательно, можно ввести дополнительный коэффициент, учитывающий уменьшение площади $4\pi R^2(SOC)$ диффузионного потока через фазовую границу по мере разряда элемента (где SOC – степень разряда элемента). Тогда (13) преобразуется в

$$k = \frac{RT}{F} \frac{D}{2} \left(\frac{R(SOC)}{R_0} \right)^2, \tag{14}$$

т.е. $k \sim R^2(SOC)$. Учитывая это, для нашего эксперимента можно определить отношение

$$\left(\frac{R(25\%)}{R(75\%)} \right)^2 = \frac{0.83}{0.40} = 2.1 \text{ поскольку очевидно } R(SOC) = R_0 \sqrt[3]{1 - SOC} \text{ (см. рис. 4).}$$

В то же время фиттинг релаксационных зависимостей на рис. 3 дает отношение

$$\frac{k(25\%)}{k(75\%)} = \frac{14 \pm 1}{5.9 \pm 0.3} = 2.37 \pm 0.27.$$

Что касается параметра E_0 в (10), то, в соответствии с уравнением (9), E_0 пропорционально $2 \ln \frac{l}{\sqrt{D}}$, величина l равна длине диффузии до фазовой границы, т.е.:

$$l = \Delta R = R_0 - R(SOC) = R_0 \left(1 - \frac{R(SOC)}{R_0} \right).$$

Получаем отношение $\frac{E_0(25\%)}{E_0(75\%)} = 2 \ln \frac{l(25\%)}{l(75\%)} = 2 \ln \frac{0.09}{0.37} = 2.8.$

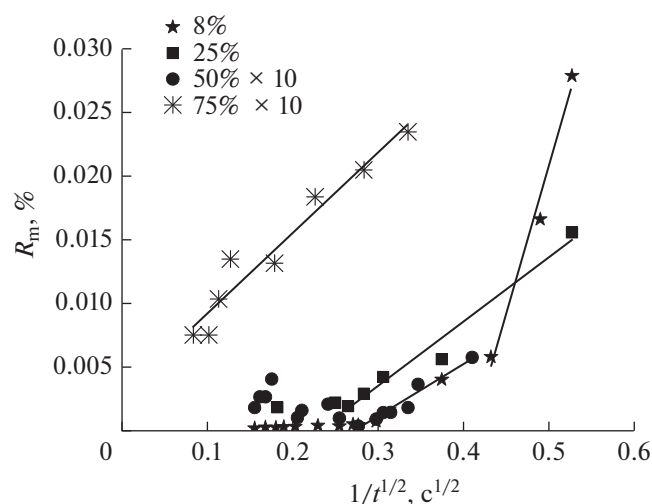


Рис. 5. Релаксация магнетосопротивления в координатах $1/\sqrt{t}$.

Фиттинг по данным рис. 3 дает

$$\frac{E_0(25\%)}{E_0(75\%)} = \frac{59 \pm 3}{21 \pm 1} = 2.8 \pm 0.3.$$

Таким образом, наблюдается хорошее совпадение предсказаний двухфазной модели [3] и эксперимента. Также это можно считать подтверждением предполагаемого источника электрохимического шума в этой системе — это шум диффузии ионов лития.

Измерение релаксации магнетосопротивления

Экспериментальное значение зависимости скорости релаксации и величины магнетосопротивления от y можно определить из аппроксимации релаксационных зависимостей магнетосопротивления на рис. 5, где приведены величины относительного магнетосопротивления катодного материала исследуемых элементов от времени из [5] в координатах $R_m - 1/\sqrt{t}$. Графики состоят из правого начального участка релаксации с линейной зависимостью в этих координатах и хаотических колебаний измеренного значения после завершения релаксации — слева.

В соответствии с уравнениями (5) и (6), релаксация магнетосопротивления во времени имеет характерную диффузионную временную зависимость:

$$R_m(t) \sim \rho_0(t) \mu 2B = k \frac{1}{\sqrt{t}}, \quad (15)$$

где коэффициент k дается уравнением (6): $\ln(k) = -(9.72)y_0$, т.е. линейно зависит от степени разряда батареи. Полученная в экспериментах зависимость k от y (по аппроксимации данных на

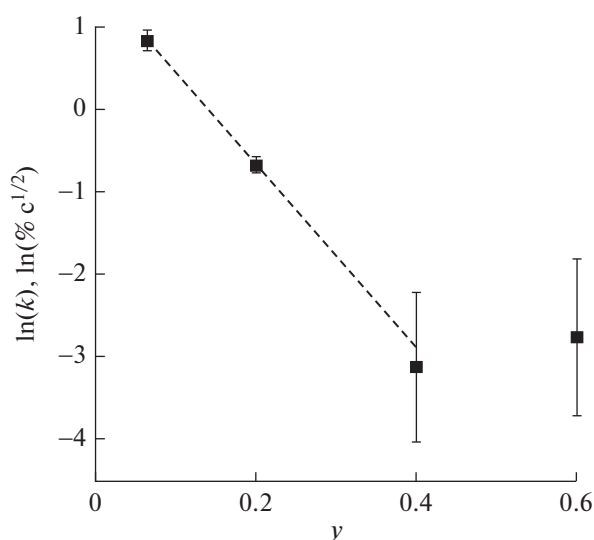


Рис. 6. Зависимость скорости релаксации магнетосопротивления (коэффициента k при $1/\sqrt{t}$ в уравнении (13)) от степени разряда элемента в единицах y . Первые три точки графика аппроксимируются прямой с наклоном 11.2 ± 0.3 . Ожидаемая величина наклона этой зависимости равна (6) $\ln(k) = -9.72y$.

рис. 5) приведена на рис. 6. Соответствующий коэффициент зависимости скорости релаксации относительного магнетосопротивления от y равен -11.2 ± 0.3 , что близко к расчетной величине из зависимости сопротивления (пропорционально концентрации носителей) от y и коэффициента диффузии (5), (15).

Также из рис. 6 видно, что релаксация при больших степенях разряда (75%) уже не подчиняется такой зависимости. Возможное объяснение также связано с изменением фазового состава Li_yMnO_2 . Изменения механизма релаксации инжекционного слоя лития при достижении 70–80% разряда отмечено в работе [18], где также измеряли амплитуду электрохимического шума непосредственно при разряде элемента $\text{Li}-\text{MnO}_2$ малыми токами, когда релаксация ограничивается скоростью инъекции, а не скоростью диффузии.

Для отображения на одном графике (рис. 5) зависимости для степеней разряда 50 и 75% умножены на 10. Коэффициенты линейной аппроксимации при $1/\sqrt{t}$ приведены в табл. 1 и на рис. 6.

Авторы обнаружили, что электрохимический шум очень мал (меньше 1 нВ), что является закономерным следствием ограниченности потока диффузии. Однако после достижения 75–80% шум резко возрастает до 300 мкВ в низкочастотной области [19, 20]. Возможно, это связано как раз с превращением всего объема частицы в шпинельную фазу и, как следствие, увеличением диффузионного потока. Также при исследовании ин-

Таблица 1. Параметры линейной аппроксимации $R_m = R_{m0} + k/\sqrt{t}$ зависимости релаксации магнетосопротивления от $1/\sqrt{t}$ (по рис. 5)

SOС, %	y	R_{m0}	k
8	0.06	-0.094 ± 0.015	2.3 ± 0.03
25	0.2	-0.012 ± 0.002	0.51 ± 0.05
50	0.4	-0.012 ± 0.001	0.45 ± 0.04
75	0.6	0.0028 ± 0.001	0.63 ± 0.06

жекции лития в Li_yMnO_2 методом импеданса в [2, 6] было показано, что изменения фазового состава при $0.5 \leq y < 0.55$ приводит к тому, что сопротивление инъекции лития, по-видимому, определяемое электронным сопротивлением поверхностного инъекционного слоя, резко падает примерно на порядок, возвращаясь к значениям сопротивления при $y = 0.4$. Соответственно, можно ожидать такого же возврата и в значениях магнетосопротивления, что и наблюдается на графиках рис. 5 и 6. Более того, поскольку электропроводность инжектированного слоя, а значит и подвижность электронов, при $y = 0.4$ и 0.6 одинакова [2], то коэффициент k в уравнении (5) определяется уже не экспоненциальным уменьшением сопротивления, а меньшим относительным изменением концентрации при инъекции. Иначе говоря, скорость релаксации магнетосопротивления уже не падает, а растет пропорционально y . Эффект наблюдается на рис. 6 в диапазоне $0.4 \leq y \leq 0.6$, где увеличение коэффициента k в эксперименте пропорционально y : для элемента, разряженного на 75% ($y = 0.6$), наклон зависимости R_m от $1/\sqrt{t}$ равен 0.063, а для разряженного на 50% ($y = 0.4$) он равен 0.042. Сравнение дает для этих степеней разряда отношение концентраций и коэффициентов $y = 0.4/0.6 = 0.67$, а отношение экспериментальных коэффициентов k при $1/\sqrt{t}$ равно $0.042/0.063 = 0.667$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

– В результате анализа релаксации амплитуды электрохимического шума первичных марганец-литиевых источников тока после кратковременного разряда и анализа уменьшения во времени эффекта магнетосопротивления в катодном материале LiMnO_2 удалось показать, что амплитуда электрохимического шума определяется величиной диффузионного потока инжектированных ионов лития, что доказывает генерацию электрохимического шума в этих элементах за счет флуктуаций при диффузии лития в катодном материале.

– Изменение величины магнетосопротивления при не очень высоких степенях разряда определяется, по-видимому, уменьшением электрон-

ной проводимости Li_yMnO_2 при увеличении содержания лития, следовательно, допирование катодного материала донорными примесями может увеличить разрядные токи таких элементов.

– Получены дополнительные доказательства предложенной в [3, 4] модели уменьшения фазовой границы между литированным слоем и нелитированным ядром при большой глубине разряда за счет роста с поверхности частиц слоя со шпильной структурой. Соответственно, этот механизм может быть использован для диагностики степени разряда этих элементов по скорости релаксации электрохимического шума после кратковременного разряда. Также изменение скорости релаксации магнетосопротивления позволяет по этим данным оценить коэффициент диффузии лития в катодном материале.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 20-03-00951 а, идентификатор АААА-А20-120021890174-1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Molenda, J., Ziernicki, M., Molenda, M., Bućko, M., and Marzec, J., Transport and electrochemical properties of orthorhombic LiMnO_2 cathode material for Li-ion batteries, *Mater. Sci. Poland*, 2006, vol. 24, p.75.
2. Tan, H. and Wang, S., Kinetic behavior of manganese dioxide in Li/MnO_2 primary batteries investigated using electrochemical impedance spectroscopy under nonequilibrium state, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, p. A1927. <https://doi.org/10.1149/2.0981412jes>
3. Astafev, E.A. and Dobrovolsky, Yu.A., Relaxation electrochemical noise of Li/SOCl_2 and Li/MnO_2 primary batteries, *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 23, p. 3319. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04425-z>
4. Astafev, E.A., Ukshe, A.E., and Dobrovolsky, Y.A., Measurement of electrochemical noise of a Li/MnO_2 primary lithium battery, *J. Solid State Electrochem.*, 2018, vol. 22, p. 3597. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-4074-0>
5. Ukshe, A.E. and Astafev, E.A., Magnetoresistance analysis of intercalated lithium layer relaxation following discharge of primary lithium-manganese elements, *J. Solid State Electrochem.*, 2022, vol. 26, p. 2765. <https://doi.org/10.1007/s10008-022-05271-2>
6. Кошкина, А.А., Ярославцева, Т.В., Укше, А.Е., Кузнецов, М.В., Суриков, В.Т., Бушкова, О.В. Деградация поверхности литий-марганцевой шпильки в контакте с электролитным раствором, содержащим гексафторфосфат лития. *Электрохимическая энергетика*. 2023.

7. Тихонов, А.Н., Самарский, А.А. *Уравнения математической физики*, М.: Наука, 2004 г.
8. Цуканов, Д.А., Рыжкова, М.В. Исследование структурных и электрических свойств реконструированной поверхности Si(111) после адсорбции лития. *ЖТФ*. 2022. Т. 92. С. 1224. <https://doi.org/10.21883/JTF.2022.08.52788.83-22>
9. Crooks, G.E., Entropy Production Fluctuation Theorem and the Nonequilibrium Work Relation for Free Energy Differences, *Phys. Rev. E*, 1999, vol. 60, p. 2721. [Crooks, G.E., The Entropy Production Fluctuation Theorem and the Nonequilibrium Work Relation for Free Energy Differences, arXiv:cond-mat/9901352v4.] <https://doi.org/10.48550/arXiv.cond-mat/9901352> <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.60.2721>
10. Астафьев, Е.А. Сравнение метода и аппаратуры электрохимического импеданса с методом измерения и анализа электрохимических шумов. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 1044. [Astafev, E.A., Comparing the method and hardware for electrochemical impedance with the method of measuring and analyzing electrochemical noise, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 1022.] <https://doi.org/10.1134/S1023193518130049> <https://doi.org/10.1134/S0424857018130066>
11. Графов, Б.М. Фрактальная теория диффузионного электрохимического шума. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 3. [Grafov, B.M., Fractal theory of electrochemical diffusion noise, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 1.] <https://doi.org/10.1134/S1023193516030046> <https://doi.org/10.7868/80424857015010077>
12. Каневский, Л.С., Графов, Б.М., Астафьев М.Г. Динамика электрохимических шумов литиевого электрода в апротонных органических электролитах. *Электрохимия*. 2005. Т. 41. С. 1226. [Kanevskii, L.S., Grafov, B.M., and Astafev, M.G., Dynamics of electrochemical noise of the lithium electrode in aprotic organic electrolytes, *Russ. J. Electrochem.*, 2005, vol. 41, p. 1091.] <https://doi.org/10.1007/s11175-005-0186-9>
13. Каневский, Л.С., Графов, Б.М. Исследование методом электрохимических шумов динамики пассивирования литиевого электрода в апротонных органических электролитах. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 615. [Kanevskii, L.S. and Grafov, B.M., Dynamics of lithium electrode passivation in aprotic organic electrolytes, studied by electrochemical noise method, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 570.] <https://doi.org/10.1134/S1023193508050108>
14. Каневский, Л.С. Исследование и диагностика литиевых источников тока методом электрохимических шумов I. Динамика электрохимических шумов литиевого электрода в апротонных органических электролитах. *Электрохим. энергетика*. 2008. Т. 86. С. 92. [Kanevskii, L.S., Investigation and diagnostics of lithium power sources by the method of electrochemical noise I. Dynamics of electrochemical noise of a lithium electrode in aprotic organic electrolytes, *Elektrochim. Energetika* (in Russian), 2008, vol. 86, p. 92.]
15. Астафьев, М.Г., Каневский, Л.С., Графов, Б.М. Исследование электрохимических шумов литиевого электрода в органических электролитах методом корреляционных функций. *Электрохимия*. 2006. Т. 42. С. 586. [Astafev, M.G., Kanevskii, L.S., and Grafov, B.M., Electrochemical noise of a lithium electrode in organic electrolytes: a study by a correlation function method, *Russ. J. Electrochem.*, 2006, vol. 42, p. 523.] <https://doi.org/10.1134/S1023193506050107>
16. Astafev, E.A., The instrument for electrochemical noise measurement of chemical power sources, *Rev. Sci. Instrum.*, 2019, vol. 90, #025104. <https://doi.org/10.1063/1.5079613>
17. Astafev, E., Electrochemical noise measurement methodologies of chemical power sources, *Instrument. Sci. & Technol.*, 2019, vol. 47, p. 233. <https://doi.org/10.1080/10739149.2018.1521423>
18. Martemianov, S., Adiantov, N., Evdokimov, Y.K., Madier, L., Maillard, F., and Thomas, A., New methodology of electrochemical noise analysis and applications for commercial Li-ion batteries, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19, p. 2803.
19. Astafev, E. and Ukshe, A., Peculiarities of Hardware for Electrochemical Noise Measurement in Chemical Power Sources, *IEEE Transactions on Instrument. and Measurement*, 2019, vol. 68, p. 4412. <https://doi.org/10.1109/TIM.2018.2889232>
20. Astafev, E.A., Wide frequency band measurement and analysis of electrochemical noise of Li/MnO₂ primary battery, *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 23, p. 1705. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04274-w>