

ТЕХНОЛОГІЯ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ТА СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 541.136

Р. Д. Апостолова, Р. П. Песков, О. М. Шембель
ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”

ПАДІННЯ РОЗРЯДНОЇ ЄМНОСТІ КОМПОЗИТНИХ LiMn₂O₄-ЕЛЕКТРОДІВ З ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ, ДОСЛІДЖЕНЕ ЗА МЕТОДОМ ІМПЕДАНСНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

© Апостолова Р. Д., Песков Р. П., Шембель О. М., 2014

Композиції шпінелі LiMn₂O₄ з багатостінними вуглецевими нанотрубками досліджено в макетному літєвому акумуляторі для визначення характеристик деградаційних процесів редокс-реакції шпінельного композиту з літєм з застосуванням методу електрохімічного імпедансу.

Ключові слова: шпінель LiMn₂O₄; вуглецеві нанотрубки; літєвий акумулятор; імпедансна спектроскопія; деградація.

Spinel LiMn₂O₄ compositions with multiwall carbon nanotubes in lithium layout accumulator for establishment of characteristics of degradation processes in the redox reaction of spinel composite with lithium have been studied. The method of an electrochemical impedance is used.

Key words: spinel LiMn₂O₄; carbon nanotubes; lithium accumulator; impedance spectroscopy; degradation.

Вступ. Літій-іонні батареї (ЛІБ) добре зарекомендували себе в портативних електронних пристроях типу ноутбуки, телефони, фотокамери та мають широкий попит на комерційному ринку батарей. Для такого ж масштабного застосування їх у більш потужних і енергоємних пристроях, як електромобілі, потрібно знизити вартість електродних матеріалів, що є найзначнішою складовою вартості ЛІБ. Проблему зниження вартості можна вирішити, замінивши дорогий електродний оксидний матеріал LiCoO₂, який використовується в комерційних ЛІБ, на дешевшу шпінель LiMn₂O₄.

Одним з недоліків шпінелі LiMn₂O₄ є низька електронна провідність. Для її підвищення в активний електродний матеріал вводять електропровідний вуглецевий наповнювач. Найчастіше в комерційних ЛІБ в якості наповнювача використовують графіт. У наших попередніх дослідженнях у модельних літєвих акумуляторах показано, що швидкісні і ресурсні характеристики механічних сумішей шпінелі LiMn₂O₄ з природним графітом поступаються таким сумішам шпінелі з багатостінними вуглецевими нанотрубками (БВНТ) [1]. У тонкошарових електродах на основі композицій шпінелі LiMn₂O₄ з багатостінними вуглецевими нанотрубками досягнута висока стабільність під час циклування модельного літєвого акумулятора з високою швидкістю розряду і високою розрядною ємністю. Електрохімічне перетворення шпінельного композитного електрода в редокс-реакції з літєм визначається процесами переносу зарядів в окремих фазах і через міжфазні межі. У імпедансних температурних дослідженнях системи шпінельний БВНТ-композит/електроліт встановлено, що найбільш енерговитратними електродними процесами є дифузійні процеси в об'ємі композиту і перенесення зарядів через межу розподілу шпінельний композит/електроліт. У роботі продовжено

вивчення композицій шпінелі з вуглецевими нанотрубками в макетному літєвому акумуляторі для визначення деградаційних електродних процесів за методом електрохімічного імпедансу. У центрі дослідження є перенесення зарядів через поверхню розділу шпінельний композит/електроліт.

Методика експерименту. Електрохімічне перетворення композицій шпінелі LiMn_2O_4 з багатостінними вуглецевими нанотрубками досліджували в тонких плівках на алюмінієвій основі в модельному літєвому акумуляторі. Тонкошарові електроди LiMn_2O_4 , БВНТ/Al отримували механічним втиранням суміші шпінелі (Merck) з БВНТ (10 мас. %) в алюмінієву матрицю товщиною 50 мкм за методом [2]. Використовували алюмінієву фольгу для конденсаторів, відповідно до ГОСТу 25905 – 83. Маса композицій в електроді становить 0,20 – 0,50 мг·см⁻².

В якості електропровідної домішки в композитних електродах використовували БВНТ, синтезовані каталітичним піролізом етилену [3]. Продукт піролізу являє собою чорний порошок з насипною щільністю 25 – 30 г·дм⁻³. Зовнішній діаметр нанотрубок становить близько 10 – 30 нм, питома поверхня 230 м²·г⁻¹.

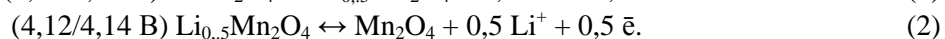
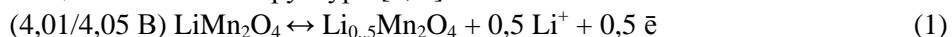
Електрохімічні дослідження проводили в двохелектродному макетному дисковому літєвому джерелі струму в габаритах 2325 при гальваностатичному розрядно-зарядному циклуванні, а також в ізольованій трьохелектродній комірці з літєвим протиелектродом і Li/Li⁺-електродом порівняння за методом електрохімічної імпедансної спектроскопії за допомогою аналітичного радіометра VoltaLab PGZ 301.

Макетні акумулятори та експериментальну комірку заповнювали електролітом складу етиленкарбонат (ЕК, Merck), диметилкарбонат (ДМК, Merck), 1 М LiClO₄ (йодобром). Вміст води в електролітах не перевищував 0,006 % за методом К. Фішера. Збирали макети і комірки в рукавичному боксі в атмосфері сухого аргону.

Імпедансні спектри (IS) реєстрували і аналізували в частотному ряду 100 кГц – 0,01 Гц за допомогою програм Zview, Zplot (Scribner Associates). IS отримані в ряду температур 287 – 327 К.

Результати та їх обговорення. У разі механічного втирання вихідної шпінелі з розміром частинок ≤ 20 мкм в алюмінієву матрицю включаються частинки, що не перевищують 200 нм.

У макетному літєвому акумуляторі досліджували композити шпінелі LiMn_2O_4 , що працює в чотривольтовій області потенціалів відносно Li/Li⁺-електрода, теоретична питома ємність якої 148 ма·год·г⁻¹. Реакції (1), (2) представляють двофазні процеси деінтеркаляції/інтеркаляції іонів літію з/в тетраедричних позицій шпінельної структури [4, 5]:



Розрядна ємність тонкошарового композитного електрода LiMn_2O_4 , БВНТ/Al в перших циклах становить 112 – 119 ма·год·г⁻¹. отримано високі швидкісні розрядні характеристики такого електрода. Розрядна ємність досягає 98 – 100 ма·год·г⁻¹ при розрядній швидкості 22,4 с. с – характеристика, що має розмірність ма·г⁻¹, хс – значення струму, яким розряджається питома ємність протягом (1·х⁻¹) год.

Тонкошаровий композитний електрод LiMn_2O_4 , БВНТ/Al циклували в макетному літєвому акумуляторі протягом більше ніж 500 зарядно-розрядних циклів при високій швидкості розряду до падіння розрядної ємності майже наполовину. На рис. 1 наведені розрядні криві на початку циклування з високою оборотною ємністю (крива 1) і в кінці циклування після значного падіння останньої (крива 2).

Імпедансні характеристики LiMn_2O_4 , БВНТ/Al-електрода в контакті з електролітом визначені в максимумах електрохімічної активності композиту залежно від температури. максимумами електрохімічної активності композитного шпінельного електрода відповідають потенціалам відносно Li/Li⁺-електрода, що знаходяться поблизу 4,14 і 4,05 в в деінтеркаляційному (зарядному) процесі та 4,12 і 3,96 в – в інтеркаляційному (розрядному) процесі (рис. 2). Вони є відображенням фазових переходів, що відбуваються в чотривольтовій області потенціалу, для редокс-пар 4,14/4,12 в і 4,05/3,96 в.

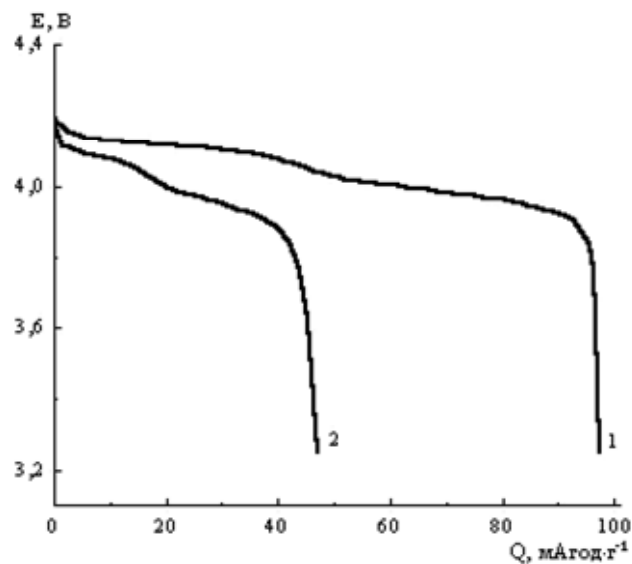


Рис. 1. Розрядні криві композитного LiMn_2O_4 , БВНТ/Al-електрода в макетному літійовому акумуляторі за швидкості розряду (3С):
1 – 30-й цикл; 2 – 450-й цикл

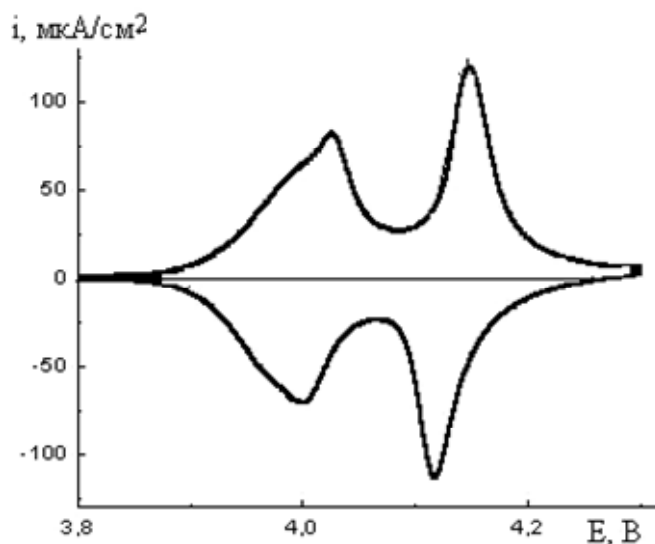


Рис. 2. Циклічна вольтамперограма композитного LiMn_2O_4 , БВНТ/Al-електрода в редокс-реакції з літєм за швидкості розгортки потенціалу $1 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$

На рис. 3 відображені температурні годографи імпедансу системи LiMn_2O_4 , БВНТ/Al/електроліт в максимумі електрохімічної активності деінтеркаляційного та інтеркаляційного процесів для фазового переходу, що характеризується редокс-парою 4,14/4,12 В, отримані на початку циклування композитного шпінельного електрода, який віддавав ємність $Q = 98 - 100 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$. Потенціал 4,14 В відноситься до максимуму активності деінтеркаляційного процесу, потенціал 4,12 В – до максимуму інтеркаляційного процесу.

Годограф імпедансу складається з двох півкіл в високо- і середньочастотній областях та лінійного шлейфу у низькочастотній області. Параметри елементів годографів імпедансу визначені під час використання модельної класичної електричної схеми Рендлса. У попередніх дослідженнях

встановлено, що менше високочастотне півколо (рис. 2, вставки) характеризує опір міграції іонів літію (R_s) через поверхневу плівку, утворену на шпінельному композиті під час взаємодії його з електролітом, шунтоване поверхневою ємністю (C_s). Велике півколо відноситься до елементу $R_{ct}C_{el}$, який представляє опір переносу зарядів (R_{ct}) через поверхню композит/електроліт, шунтованого ємністю подвійного електричного шару (C_{el}). Лінійна область ІС – характеристика дифузійних процесів в шпінельному композиті. Ці елементи відображають процеси масопереносу зарядів у поверхневій плівці, через міжфазну межу композит/електроліт, в об'ємі шпінельного композиту і визначають ефективність електрохімічного перетворення композиту. Визначено параметри складових елементів і розраховані значення енергії активації міграції іонів літію в поверхневій плівці (E_m), перенесення зарядів через міжфазну межу композит/електроліт (E_{ct}).

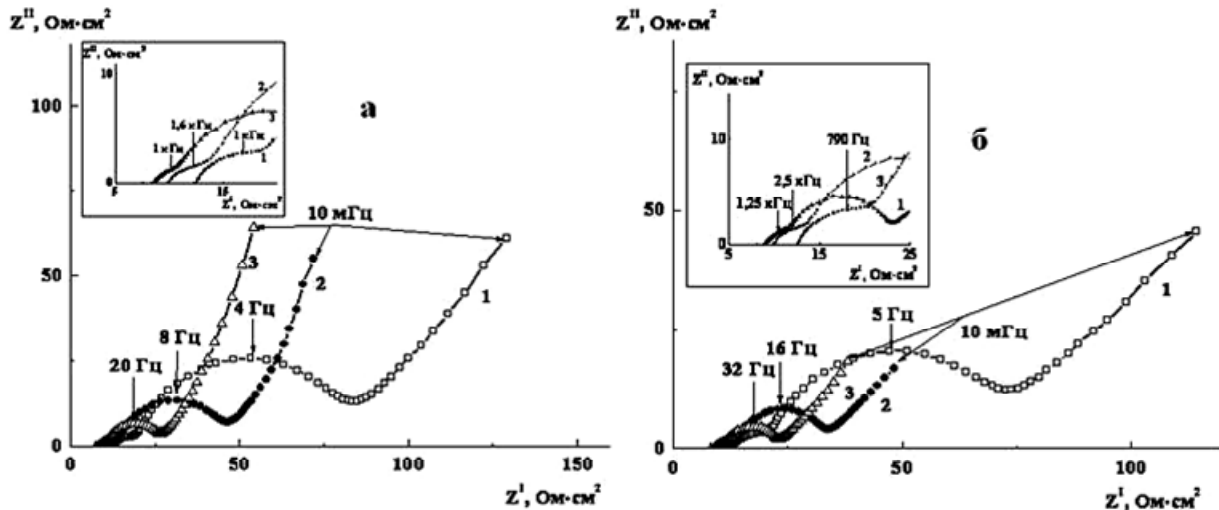


Рис. 3. Годографи імпедансу, отримані для редокс-пари (4,14/4,12 В) залежно від температури, К: 1) 287; 2) 307; 3) 327. На вставках – високочастотна область. а – деінтеркаляція, б – інтеркаляція. $Q=98 - 100 \text{ мАгод}\cdot\text{г}^{-1}$

Для визначення E_{ct} розраховували струм обміну (i_0) залежно від температури відповідно до закону Butler-Volmer (3), враховуючи значення опору переносу зарядів (R_{ct}), прийнятого таким, що дорівнює діаметру великого півкола ІС:

$$R_{ct} = \frac{RT}{Fi_0nS}, \quad (3)$$

де R – універсальна газова стала, $8,31 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ К}$; T – абсолютна температура, К; F – число Фарадея, $96487 \text{ К}\cdot\text{моль}^{-1}$; i_0 – струм обміну, $\text{А}\cdot\text{см}^{-2}$; n – число молей, що беруть участь в електрохімічній реакції, S – геометрична площа електрода (1 см^2).

По нахилу $\frac{d \lg i_0}{d \cdot 1/T}$, встановленому із залежності $\lg i_0 - 1/T$, згідно з рівнянням Арреніуса (4), розрахована енергія активації процесу перенесення зарядів E_{ct} , дорівнює $33,16 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ в максимумі зарядного процесу для редокс-пари 4,14/4,12 В, в початкових циклах, коли розрядна ємність становить $98 - 100 \text{ мАгод}\cdot\text{г}^{-1}$:

$$\left(\frac{d \lg i_0}{dT} \right)_E = \frac{E_{ct}}{RT^2}. \quad (4)$$

Аналогічно отримано значення енергії активації процесу перенесення зарядів E_{ct} в максимумі активності інтеркаляційного процесу при $E = 4,12 \text{ В}$ (рис. 3б), що дорівнює $34,67 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Воно

практично не відрізняється від встановленої величини енергії активації деінтеркаляційного процесу при потенціалі 4,14 В, що є наслідком високої оборотності редокс-пари 4,14/4,12 В.

Для процесу міграції іонів літію через плівку на поверхні шпінельного композиту енергія активації (E_m), визначена за нахилом $d \lg \sigma / d(1/T)$ у відповідності до рівняння (5):

$$E_m = -2,3 \cdot R \cdot d \lg \sigma / d(1/T), \quad (5)$$

де σ – зворотна величина опору поверхневої плівки (R_s), прийнята такою, що дорівнює діаметру малого півкола ІС (6):

$$\sigma = 1/R_s \quad (6)$$

Встановлено, що в максимумах електрохімічної активності редокс-пари 4,14/4,12 В енергія активації E_m в деінтеркаляційному процесі досягає 23,05 кДж·моль⁻¹, в інтеркаляційному – 18,61 кДж·моль⁻¹.

Враховуючи годографи імпедансу, отримані за максимальної електрохімічної активності шпінельних композицій в редокс-реакції з літієм (4,04 і 3,96 В для відповідно деінтеркаляції і інтеркаляції), розраховані значення енергії активації E_{ct} і E_m для редокс-пари 4,05/3,96 В.

Розрахункові дані для визначення E_{ct} і E_m наведені в табл.1.

Таблиця 1

Розрахункові дані для визначення E_{ct} та E_m для редокс-пари 4,05/3,96 В і отримані значення E_{ct} та E_m

Процес	E_c/E^* , В	$10^3/T$, К ⁻¹	$-\lg i_0$ (А·см ⁻²)	$-\lg \sigma$ (Ом ⁻¹ ·см ⁻²)	E_{ct} , кДж·моль ⁻¹	E_m , кДж·моль ⁻¹
Деінтеркаляція	4,04/4,00	3,484	3,47	1,188	26,90	15,73
		3,257	3,12	0,819		
		3,058	2,83	0,695		
Інтеркаляція	3,96/3,99	3,470	3,63	1,041	36,50	22,12
		3,257	3,14	0,740		
		3,058	2,86	0,701		

* E_c – потенціал під струмом, E – потенціал у відсутності струму

У підсумковій табл. 2 зіставлені отримані значення енергії активації E_{ct} , E_m для композицій LiMn₂O₄, БВНТ, визначені в максимумах електрохімічної активності електродного процесу деінтеркаляції/інтеркаляції іонів літію на початку циклування композиту з розрядною ємністю 98 – 100 мАгод·г⁻¹ (рис.1, крива 1).

Таблиця 2

Значення енергії активації E_{ct} , E_m для композицій LiMn₂O₄, БВНТ

Процес	Редокс-пара, В	E_{ct} , кДж·моль ⁻¹	E_m , кДж·моль ⁻¹
Деінтеркаляція	4,14/4,12	33,60	23,05
	4,05/3,96	26,30	15,73
Інтеркаляція	4,14/4,12	34,67	18,71
	4,05/3,96	36,50	22,12

Отримані значення енергії активації окремих стадій електродного процесу відрізняються одне від одного, але відмінності не мають екстремального характеру. Величини енергії активації переносу зарядів E_{ct} в пікових позиціях електрохімічного процесу збігаються. Лише для деінтеркаляційної редокс-пари 4,05/3,96 В E_{ct} трохи відрізняється від загального ряду значень меншою величиною. Енергія активації переносу зарядів через поверхневу плівку менше майже в півтора разу, ніж така E_{ct} . Енергія активації дифузійного процесу визначена тільки для редокс-пари 4,14/4,12 В в деінтеркаляції (44,26 кДж·моль⁻¹), оскільки після тривалих температурних досліджень розрядна ємність шпінельного композиту знизилася до 80 мАгод·г⁻¹. Це свідчить про появу деградаційних процесів у шпінельному композиті, який успішно циклували в перших 250 циклах зі стабільною ємністю.

Імпедансні дослідження LiMn_2O_4 , БВНТ/Al-електрода в контактi з електролітом продовжені, і годографи імпедансу проаналізовані після падіння розрядної ємності в результаті тривалого циклування майже наполовину. На рис. 4 наведені годографи досліджуваного електрода з оборотною ємністю менш, ніж $50 \text{ MAгод}\cdot\text{г}^{-1}$ (рис. 1, крива 2).

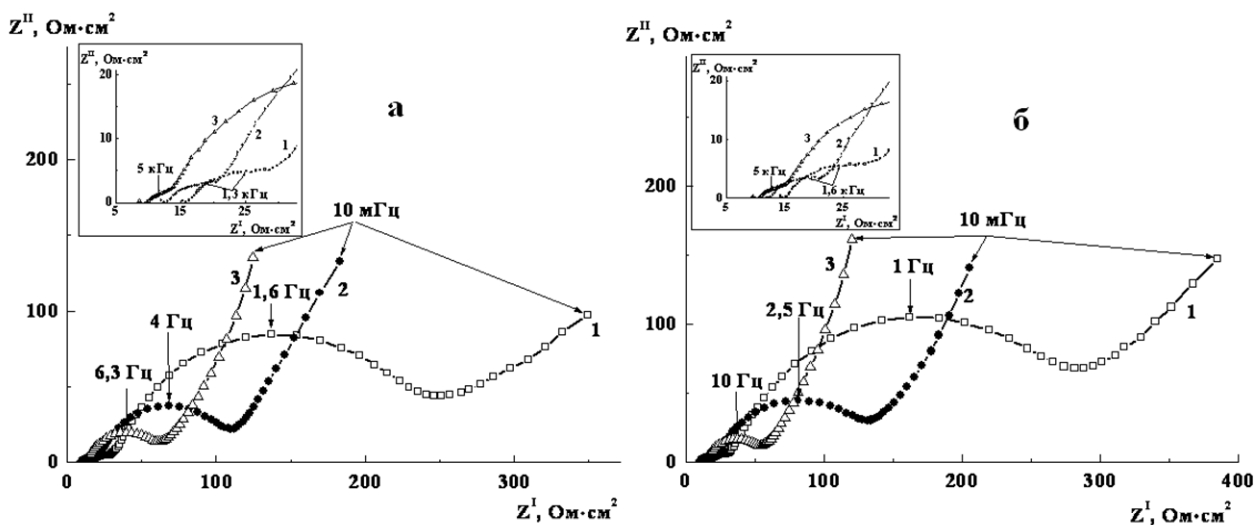


Рис. 4. Годографи імпедансу, отримані для редокс-пари (4,14/4,12 В) залежно від температури, К: 1) 287; 2) 307; 3) 327. На вставках – високочастотна область. а – деінтеркаляція, б – інтеркаляція. $Q=47 - 50 \text{ MAгод}\cdot\text{г}^{-1}$

У разі падіння розрядної ємності шпінельного композитного електрода профіль годографа імпедансу (рис. 4) не змінюється порівняно з таким того самого електрода з високою розрядною ємністю (рис. 3). Змінюються параметри складових елементів годографа. Істотно зростає велике півколо, що характеризує опір переносу зарядів через поверхню розділу композит/електроліт, а також високочастотне півколо. Це наочно видно під час зіставлення годографів імпедансу системи композит/електроліт з різною електрохімічною ефективністю за однієї і тієї ж температури на рис. 5.

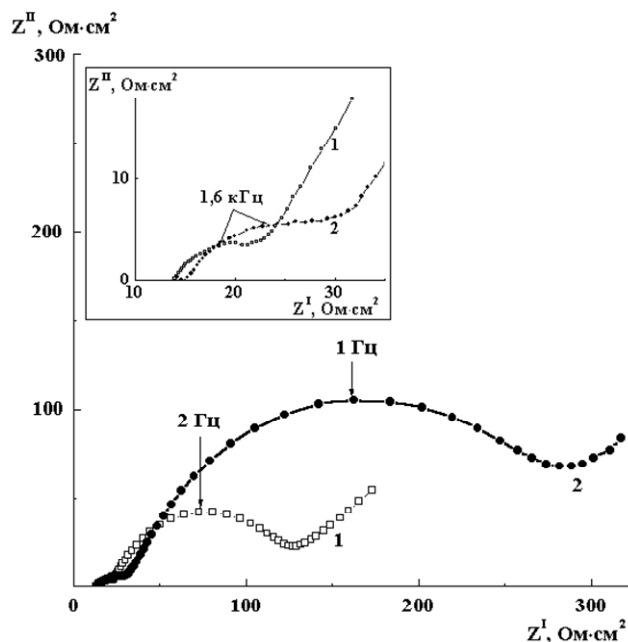


Рис. 5. Порівняння годографів імпедансу композитного шпінельного електрода в контактi з електролітом, отриманих при 287 К в інтеркаляційному процесі на початку циклування (крива 1) та після падіння розрядної ємності (крива 2). На вставці – високочастотна область

Підсумком аналізу годографів імпедансу та розрахунку елементів схеми композитного шпінельного електрода в контакт з електролітом після тривалого циклування стали результати, наведені в табл. 3 для редокс-пари 4,14/4,12 В. Значення енергії активації процесів переносу зарядів через поверхню розділу композит/електроліт та міграції іонів літію в поверхневій плівці показані до деградації електродного процесу і після такої.

Таблиця 3

Значення енергії активації електродних процесів редокс-пари 4,14/4,12 В до і після падіння розрядної ємності

Процес	Редокс-пара, В	E_{ct} , кДж·моль ⁻¹		E_m , кДж·моль ⁻¹	
		До деградації	Після деградації	До деградації	Після деградації
Деінтеркаляція	4,14/4,12	33,60	29, 53	23,05	25,40
Інтеркаляція	4,14/4,12	34,67	41,34	18,71	29,09

Висновки. У роботі, використовуючи м'яку відпалену алюмінієву фольгу для конденсаторів як матрицю для композицій шпінелі $LiMn_2O_4$ з вуглецевими нанотрубками в модельному літійовому акумуляторі, вдалося досягти стабільної розрядної ємності акумулятора за високої швидкості розряду (більше ніж 20 С). У температурних імпедансних дослідженнях системи шпінельний БВНТ-композит/електроліт визначена енергія активації процесів міграції іонів літію через поверхневу плівку на композиті, енергія активації переносу зарядів через межу композит/електроліт на початку циклування при значенні оборотної ємності 98 – 100 мАгод·г⁻¹ і після її падіння до 47 – 50 мАгод·г⁻¹. Отримані значення енергії активації зазначених стадій електродного деінтеркаляційного процесу свідчать про незначні зміни масопереносу в поверхневій плівці і через межу композит/електроліт при тривалому циклуванні. Спостережуване деяке зниження енергії активації переносу зарядів через поверхню розділу шпінельний композит/електроліт важко пояснити з позиції деградаційного електродного процесу. Не виключено корозійну участь алюмінієвої матриці шпінельного композиту в електродному деінтеркаляційному процесі. Це слід з'ясувати в подальших дослідженнях. Однак у інтеркаляційному процесі енергія активації переносу зарядів через межу композит/електроліт і міграції іонів літію в поверхневій плівці у разі деградації системи підвищилася. Це свідчить про те, що якоюсь мірою деградація досліджуваної системи пов'язана з перенесенням зарядів через межу композит/електроліт і міграцією іонів у поверхневій плівці. Міграція іонів у поверхневій плівці, представлена в годографі імпедансу стиснутого півкола, може бути ускладнена супутнім процесом у твердій фазі композиту і вимагає подальшого детального аналізу.

1. Comparison study of $LiMn_2O_4$ composites with graphite and carbon nanotubes in the electrodes for Li-ion batteries / R. Peskov, R. Apostolova, E. Shembel, and M. Danilov // *Advanced batteries (ABAF-13): Accumulators and Fuel Cells: 14th Int. Conf. Abstr.* – Brno, 2013. – p. 48–51.
2. Electrochemical behavior of electrodes comprising micro- and nano-sized particles of $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$: A comparative study / Daniela Kovacheva, Boris Markovskiy, Gregory Salitra et al. // *Electrochim. Acta.* – 2006. – Vol. 50, № 28. – P. 5553–5560.
3. Мележик В. А., Синтез тонких углеродных нанотрубок на соосажденных металлоксидных катализаторах / А. В. Мележик, Ю. И. Семенов, В. В. Янченко // *Журн. прикл. химии.* – 2005. – Т. 78. – С. 938–944.
4. Hwang B. J. Characterization of nanoparticles of $LiMn_2O_4$ synthesized by citric acid sol-gel method / B. J. Hwang, R. Santhanam, D. G. Liu // *J. Power Sources.* – 2001. – Vol. 97–98. – P. 443–446.
5. Eftekhari A. On the fractal study of $LiMn_2O_4$ electrode surface / A. Eftekhari // *Electrochim Acta.* – 2003. – Vol. 48, № 19. – P. 2831 – 2839.