

Р.П. Песков, И.М. Максютa, Е.М. Шембель

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ MnO_2 – КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Показана возможность улучшения электрохимических характеристик MnO_2 путем его предварительной механической активации (МА). Данные гальваностатического циклирования показали, что литиевые источники тока с катодом на основе активированного MnO_2 обладают более высокими значениями удельной разрядной емкости и напряжения при циклировании. По данным импедансной спектроскопии у элементов с катодом на основе активированного MnO_2 наблюдается существенное снижение суммарного внутреннего сопротивления.

Введение

Литиевые источники тока (ЛИТ) отличаются от других источников тока высокими энергетическими характеристиками, низким саморазрядом, широким температурным интервалом работоспособности. Усовершенствование и модернизация существующих ЛИТ направлены на повышение их энергоемкости, надежности и безопасности [1,2].

Перспективным направлением повышения энергетических характеристик ЛИТ является оптимизация структуры порошков электродных материалов. Предварительная механическая активация (МА) электродных материалов успешно используется для управления синтезом высокодисперсных материалов с разупорядоченной структурой ($LiMnO_2$, $LiCoO_2$, $Li_{1+x}V_3O_8$). Изменение физико-химических свойств твердого вещества при механической обработке происходит вследствие образования новой поверхности (диспергирования) и накопления в кристаллах дефектов различного рода (активирование). Все изменения, происходящие в твердом веществе, в конечном итоге приводят к диспергированию и активации. Наличие структурного разупорядочения электродных материалов оказывает положительное влияние на их электрохимическое поведение, приводя к уменьшению поляризации, увеличению разрядной емкости и ее стабильности в процессе эксплуатации. Это объясняется большей стабильностью дефектных структур, особенно поверхностных дефектов, к процессам интеркаляции ионов лития [3-5]. Высказываются также предположения, что наличие дефектных структур приводит к повышению коэффициента диффузии катионов лития в твердой фазе электродных материалов.

В [6] показано, что в зависимости от длительности механической активации удельная раз-

рядная емкость электролитического MnO_2 в $Zn-MnO_2$ элементах увеличивается на 20-45%.

Элементы системы Li/MnO_2 широко используются на рынке в качестве первичных источников тока, однако их также можно использовать в качестве источников тока многократного циклирования.

Целью данной работы явилось исследование возможности повышения электрохимических характеристик MnO_2 путем его предварительной МА. Для исследований использовался MnO_2 синтезированный на основе украинских руд. Этот диоксид марганца обладает повышенной плотностью, порядка 2,64 г/см³, а также электронной проводимостью. Результаты исследования проводимости порошков MnO_2 будут представлены в следующей статье.

Экспериментальная часть

В качестве активного катодного материала использовался химический диоксид марганца (ХДМ). Механическую активацию MnO_2 проводили в барабанной шаровой мельнице. Мощность электродвигателя мельницы составляет 25 Вт, скорость вращения барабана 63 об./мин, объем барабана 60 см³. Материал шаров – сталь, диаметр шаров составляет 8 мм. Отношение массы шаров к массе материала 1/8.

Для исследований использовались фракции $MnO_2 < 100$ мкм (массовая доля фракции, проходящей через сито с сетками: № 01 – 100%; № 0071 – 98%; № 004 – 40%) и < 40 мкм. В зависимости от исходного фракционного состава MnO_2 длительность активации изменялась от 30 мин до 2-х ч. Фракцию $MnO_2 < 100$ мкм активировали в течение 2-х ч, фракцию $MnO_2 < 40$ мкм активировали 30 мин.

Катодная смесь состояла из MnO_2 – 85%; сажи – 5%; графита ЭУЗМ – 5% и фторопластового связующего – 5%. Площадь электрода 2 см².

В качестве электролита использовался 1 М LiClO₄, в смеси растворителей пропиленкарбонат и диметоксиэтан (3:1). Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре общего назначения ДРОН-3 в монохроматизированном Cu-K_α-излучении. Электронную микроскопию проводили на установке РЭМ-106И.

Импедансные спектры снимали в диапазоне частот 100 КГц–1 МГц на установке Voltalab с компьютерным управлением. Для построения годографов использовалась программа Volta Master. Гальваностатическое циклирование проводили на стенде с использованием программы Multi Cycle. Диапазон рабочих токов был следующий: I_{зар} = 0,1 мА, I_{раз} = 0,2 мА. Диапазон рабочих напряжений от 3,6 В до 2,0 В. Испытания проводились в дисковых элементах, габарит 2325.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Влияние эффекта активации на разрядные характеристики

Для изучения влияния механической активации MnO₂ на его электрохимические характеристики использовалась фракция MnO₂ < 100 мкм (массовая доля фракции, проходящей через сито с сетками: № 01 – 100%; № 0071 – 98%; № 004 – 40%). Время механической активации составляло 2 часа. После механической активации фракционный состав MnO₂ был следующим: № 0071 – 100%; № 004 – 90%. На рис. 1 показаны сравнительные разрядные характеристики элементов с катодами на основе исходного (образец № 1) и активированного (образец № 2) MnO₂.

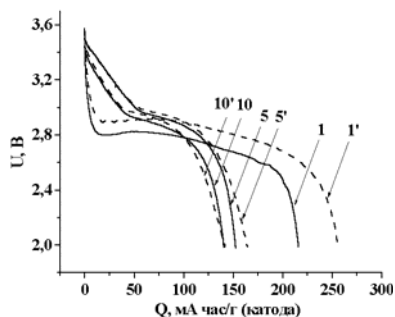


Рис. 1. Сравнительные разрядные характеристики элементов с катодами на основе MnO₂ (фракция < 100 мкм): образец № 1 – исходный MnO₂, кривые – 1, 5, 10; образец № 2 – активированный MnO₂, кривые – 1', 5', 10'; Цифры на кривых – номер цикла

Видно, что механическая активация существенно повышает удельную разрядную емкость и величину разрядного напряжения на первом цикле. При использовании активированного MnO₂ удельная разрядная емкость на первом цикле составляет 256,7 мАч/г, тогда как неактивированного (исходного) 216,2 мАч/г. Также следует отметить, что величина разрядного напряжения у элемента на основе активированного MnO₂ возрастает на 120–180 мВ. При дальнейшем циклирова-

нии влияние активации на разрядную емкость проявляется в меньшей степени.

Зависимость эффекта активации от размера частиц исходного порошка оксида марганца

Влияние фракционного состава MnO₂ на степень улучшения его электрохимических характеристик вследствие механической активации исследовано для фракционного состава MnO₂ < 40 мкм. Разрядные характеристики элементов с катодами на основе исходного MnO₂ (образец № 3) и механически активированного (образец № 4) сопоставлены на рис. 2.

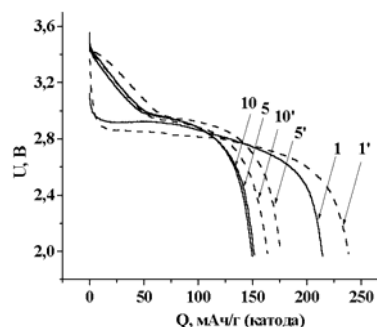


Рис. 2. Сравнительные разрядные характеристики элементов с катодами на основе MnO₂ (фракция < 40 мкм): образец № 3 – исходный MnO₂, кривые – 1, 5, 10; образец № 4 – активированный MnO₂, кривые – 1', 5', 10'; Цифры на кривых – номер цикла

Из рис. 2 видно, что первоначальная удельная разрядная емкость активированного MnO₂ составляет 238,4 мАч/г, тогда как неактивированного – 214,7 мАч/г. При дальнейшем циклировании образцов № 3 и № 4 влияние активации на разрядную емкость проявляется в меньшей степени.

На рис. 3 показана сравнительная зависимость удельной разрядной емкости от напряжения на первом цикле для катодов на основе активированного (образец № 2) и неактивированного (образец № 3) MnO₂.

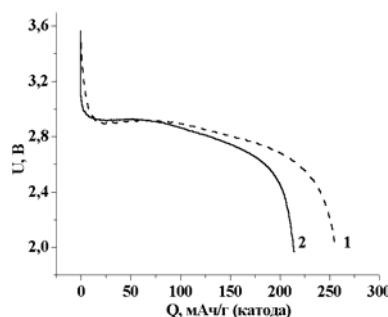


Рис. 3. Сравнительные разрядные характеристики элементов с катодами на основе MnO₂ на первом цикле: 1 – активированный MnO₂, фракционный состав 90% < 40 мкм (образец № 2); 2 – неактивированный MnO₂, фракционный состав 100% < 40 мкм (образец № 3) Образец № 2 состоит из активированного

MnO_2 (фракционный состав $90\% < 40$ мкм), а образец № 3 – из неактивированного MnO_2 (фракционный состав $100\% < 40$ мкм).

Видно, что несмотря на то, что электрод образца № 2 состоит из более крупной фракции по сравнению с электродом образца № 3, у элемента на основе активированного MnO_2 наблюдается увеличение удельной разрядной емкости на первом цикле на 20%, по сравнению с элементом на основе неактивированного MnO_2 . Это свидетельствует о том, что удельная разрядная емкость элемента на основе MnO_2 во многом зависит не только от фракционного состава и рабочей удельной поверхности электрода, но и от степени дефектности структуры активного материала.

Сравнительная характеристика изменения удельной разрядной емкости в процессе циклирования элементов с катодами на основе образцов № 1-4 представлена на рис. 4.

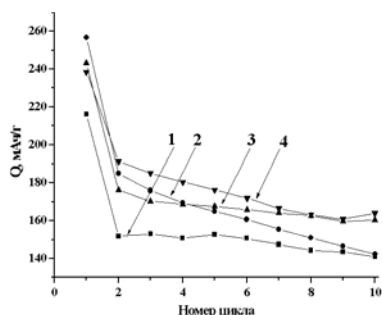


Рис. 4. Изменение удельной разрядной емкости элементов в процессе циклирования: 1 – исходный MnO_2 , фракция < 100 мкм (образец № 1); 2 – активированный MnO_2 , фракция < 100 мкм (образец № 2); 3 – исходный MnO_2 , фракция < 40 мкм (образец № 3); 4 – активированный MnO_2 , фракция < 40 мкм (образец № 4)

Видно, что в случае активированного MnO_2 (образцы № 2 и № 4) удельная разрядная емкость при циклировании превышает разрядную емкость элементов на основе неактивированного MnO_2 (образцы № 1 и № 3) в соответствии с используемым фракционным составом. Это может объясняться:

- 1) увеличением количества поверхностных дефектов в структуре MnO_2 ;
- 2) уменьшением размера частиц активного материала, что подтверждается данными электронной микроскопии (рис. 8).

Влияние активирования катодной смеси

Исследовано влияние совместного активирования MnO_2 с электропроводными добавками на электрохимические характеристики источника тока. Для этого использовали MnO_2 , предварительно просеянный через сито 40 мкм. В качестве электропроводных добавок использовалась смесь сажи (5%) и графита (5%). Время активации составляло 2 ч. Сравнительные разрядные кривые для образцов на основе активированного MnO_2

(образец № 4) и активированной катодной смеси (образец № 5) представлены на рис. 5.

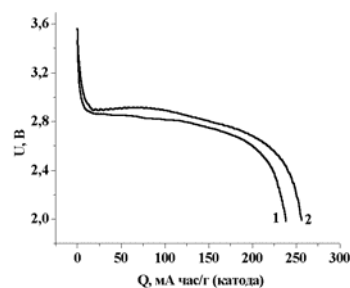


Рис. 5. Сравнительные разрядные характеристики элементов с катодами на основе MnO_2 (фракция < 40 мкм) на первом цикле: 1 – активированный MnO_2 (образец № 4); 2 – активированная катодная смесь (образец № 5)

Из рис. 5 видно, что образец № 5 обладает большей удельной разрядной емкостью и величиной разрядного напряжения по сравнению с образцом № 4. Это может объясняться тем, что при активации катодной смеси степень гомогенизации активного вещества с электропроводными добавками увеличивается. За счет этого происходит снижение поляризации положительного электрода, что приводит к увеличению разрядной емкости и напряжения.

Влияние активации на внутреннее сопротивление элемента

Для определения внутреннего сопротивления элементов был использован метод импедансной спектроскопии. Результаты импедансных измерений представлены в виде годографов в координатах $1/\omega C - R$, где C и R – емкость и сопротивление, измеренные по двухэлектродной схеме замещения. Сравнительная импедансная характеристика элементов на основе исходного (образец № 3), активированного (образец № 4), и активированной катодной смеси MnO_2 с электропроводными добавками (образец № 5), представлена на рис. 6.

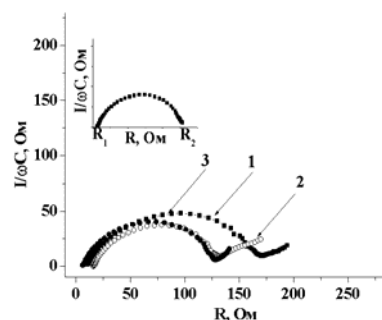


Рис. 6. Импедансные спектры элементов с катодами на основе MnO_2 (фракция < 40 мкм): 1 – исходный MnO_2 (образец № 3); 2 – активированный MnO_2 (образец № 4); 3 – активированная катодная смесь (образец № 5)

Видно, что годограф представляет собой полуокружность. Диаметр полуокружности, который отсекает годограф на оси абсцисс, соответствует

суммарному сопротивлению переноса заряда на двух границах раздела фаз: катод/электролит и анод/электролит [7]. Это сопротивление определяется из разности $R_2 - R_1$, где R_1 и R_2 – сопротивления, которые получается при экстраполяции полуокружности годографа с осью активных сопротивлений в области высоких и низких частот соответственно. Видно, что элементы на основе активированного MnO_2 , а также активированной катодной смеси обладают значительно меньшим значением суммарного внутреннего сопротивления по сравнению с элементами на основе неактивированного MnO_2 , что согласуется с данным гальваностатического циклирования. Поскольку годографы были сняты по 2-х электродной схеме, а элементы были собраны в идентичных условиях, то мы предполагаем, что основное различие в значениях суммарного внутреннего сопротивления элементов вносит эффект «механической активации».

Результаты XRD и электронной микроскопии

На рис. 7 показаны рентгеновские дифрактограммы исходного и активированного порошков MnO_2 . Видно, что предварительная механическая активация не влияет на фазовый состав MnO_2 , а также, в составе активированной смеси отсутствуют примеси материала мелющих тел. Также следует отметить, что у активированного MnO_2 наблюдается незначительное уширение пиков, что скорее всего связано с уменьшением гранулометрического состава вследствие механической активации.

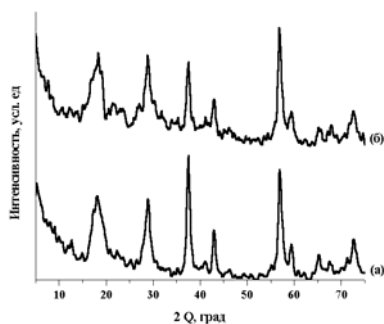


Рис. 7. Рентгенодифрактограммы: а – исходный MnO_2 ; б – активированный MnO_2

На рис. 8 показана электронная микроскопия морфологии поверхности зерен исходного и активированного MnO_2 , полученные с помощью растрового электронного микроскопа.

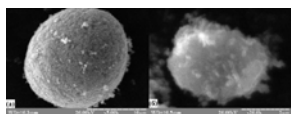


Рис. 8. Электронная микроскопия морфологии поверхности зерен: а – исходный MnO_2 ; б – активированный MnO_2

Видно, что зерна MnO_2 в обоих случаях имеют шарообразную форму, причем у активирован-

ного MnO_2 размер зерна существенно меньше, чем у исходного.

Выводы

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что механическая активация в значительной степени повышает электрохимические характеристики катодов на основе активированного MnO_2 на первом цикле, приводя к увеличению разрядной емкости и среднего разрядного напряжения. При дальнейшем циклировании влияние механической активации на разрядную емкость и напряжение проявляется в меньшей степени. Использование активированного MnO_2 позволяет увеличить энергетические параметры первичных $Li-MnO_2$ источников тока. Удельная разрядная емкость на первом цикле для активированного MnO_2 (образец № 2) составляет 256,7 мАч/г, тогда как неактивированного (образец № 1) – 21 6,2 мАч/г. При этом величина разрядного напряжения у образца № 2 возрастает на 120–180 мВ. Это может объясняться увеличением дефектности структуры и уменьшением размера частиц активного материала. Также следует отметить, что у элементов на основе активированного MnO_2 наблюдается значительное снижение суммарного внутреннего сопротивления по сравнению с неактивированным MnO_2 , что хорошо согласуется с данными гальваностатического циклирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каневский Л.С., Дубасова В.С. Дegrаdация литий-ионного аккумулятора и методы борьбы с ней // Электрохимия. – 2005. – № 1. – С.3-19.
2. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Проблемы в области литиевых источников тока // Электрохимия. – 1995. – Т.31. – № 4. – С.342-349.
3. Косова Н.В., Девяткина В.В., Каичев В.В. Композиционные катодные материалы на основе $LiMn_2O_4$ и $LiCoO_2$, полученные с применением метода механической активации // Электрохимия. – 2009. – Т.45. – № 3. – С.296-304.
4. Синтез $LiCoO_2$ – катодного материала для литий-ионных аккумуляторов – с использованием механической активации / Н.В. Косова, В.Ф. Ануфриенко, Т.В. Ларина, Е.Т. Девяткина // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – С.235-242.
5. Использование механической активации при создании перезаряжаемых литиевых аккумуляторов // Косова Н.В., Девяткина Е.Т., Ануфриенко В.Ф. и др. – Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – С.127-133.
6. Кононов Ю.С., Жижжаев А.М., Патрушев В.В. Механохимическое воздействие на электролитический диоксид марганца // Журн. прикл. химии. – 2003. – Т.76. – Вып.6. – С.1039-1041.
7. Электрохимический импеданс / З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б.С. Савова-Стойнова, В.В. Елкин. – М.: Наука, 1991. – 336 с.

Поступила в редакцию 20.11.12