

УДК 544.6

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
НАНОРАЗМЕРНОЙ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ $\text{Li}[\text{Li}_{0,017}\text{Mn}_{1,983}]\text{O}_4$,
СИНТЕЗИРОВАННОЙ ЦИТРАТНЫМ МЕТОДОМ**

Потапенко А.В.¹, Чернухин С.И.¹, Романова И.В.², Кириллов С.А.^{1,2}

¹*Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, Киев,
Украина*

²*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев, Украина
E-mail: katherinepersh@gmail.com*

Исследованы физико-химические и электрохимические свойства наноразмерной нестехиометрической литий-марганцевой шпинели состава $\text{Li}[\text{Li}_{0,017}\text{Mn}_{1,983}]\text{O}_4$, синтезированной цитратным методом. Произведено сравнение электрохимических параметров полученного материала и коммерческого образца. Показаны значительные преимущества $\text{Li}[\text{Li}_{0,017}\text{Mn}_{1,983}]\text{O}_4$ по сравнению с коммерческим образцом, в частности, перспективность его использования в высокомоощных литий-ионных аккумуляторах.

Ключевые слова: литий-марганцевая шпинель, литий-ионные аккумуляторы.

ВВЕДЕНИЕ

Литий-марганцевая шпинель LiMn_2O_4 широко используется в качестве положительного электрода для литий-ионных химических источников тока (Li-ХИТ) в силу ее дешевизны и доступности. Исходя из этого, выбор методов синтеза и подбор условий термообработки с целью получения материала с высокими энергетическими характеристиками является актуальной задачей. К основным недостаткам LiMn_2O_4 , синтезированного твердофазным методом [1], относят пониженное по сравнению с теорией значение удельной емкости и существенное падение емкости при циклировании (до 10 % после 50 циклов).

Решить проблему потери емкости при циклировании удастся, вводя в подрешетку марганца избыточные ионы лития и получая замещенные шпинели [2]. Доля Mn^{3+} при этом падает, удельная емкость уменьшается (напр., до 117 мАч/г для $\text{Li}_{1,063}\text{Mn}_{1,932}\text{O}_4$), но средняя степень окисления марганца превышает 3,5, что препятствует возникновению эффекта Яна-Теллера и деградации структуры при заряде.

Улучшить электрохимические параметры электродных материалов возможно при их получении в наноразмерной форме. При уменьшении размера частиц наблюдается не только увеличение длительности циклирования Li-ХИТ, но и становится возможным разряжать их большими токами [3-5]. Для этого проводится синтез электродных наноматериалов, которые обладают улучшенными

электрохимическими характеристиками. Особый интерес представляют методы синтеза наноразмерных шпинелей, основанные на разложении прекурсоров, содержащих соли металлов с оксикислотами, в особенности, с лимонной [6-10]. Преимуществами этих приемов по сравнению с твердофазным синтезом являются высокая гомогенность конечных продуктов и более низкие температуры термической обработки, при которых не происходит укрупнение частиц катодного материала.

В данной работе речь идет о физико-химических свойствах замещенной шпинели состава $\text{Li}[\text{Li}_{0,017}\text{Mn}_{1,983}]\text{O}_4$ с соотношением $\text{Li}:\text{Mn}=1,05:2$, синтезированной из цитратных прекурсоров [11], и об электрохимических характеристиках изготовленных из неё электродов. Полученные данные сравниваются с результатами исследования $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$ [12] и коммерческого образца фирмы МТИ (США/Китай).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Цитратные прекурсоры были получены по методу [11, 12]. Содержание лития и марганца в них контролировали при помощи метода атомно-адсорбционной спектрофотометрии (AA-8500, Jarrell-Ash). Для выбора температуры пиролиза прекурсоров и последующего отжига пиролизированных образцов использовали метод дериватографии (Q-1500D, MOM). Удельную поверхность (метод БЭТ) и пористость (метод Баррета-Джойнера-Галенды) определяли по изотермам адсорбции/десорбции азота на приборе ASAP 2000 (Micromeritics). Фазовый состав образцов, морфологию и размер частиц изучали, используя метод рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-4-07, ЛОМО, $\text{Co K}\alpha$ и $\text{Cu K}\alpha$ излучение). Электрохимические измерения осуществляли на автоматизированном испытательном стенде собственной конструкции. Для этого изготавливали макеты Li-ХИТ пуговичного типа в габаритах 2016 с сепаратором Celgard 2500 и электролитом, представляющим собой 1М раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбоната, диэтилкарбоната и диметилкарбоната в массовом соотношении 1:1:1. Рабочий электрод состоял из 82% активного вещества, 10% электропроводной добавки (сажи) и 8% связующего (поливинилидендифторида). Противоеlectродом и электродом сравнения служил металлический литий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [13] исследовано термическое разложение кристаллогидрата цитрата лития. Разложение цитратных прекурсоров оксидов переходных металлов происходит иначе [11,12]. Два главных участка потери массы при разложении прекурсора шпинели, как и в случае прекурсора оксидов марганца, наблюдаются в температурном интервале 150–200 °С и 200–400 °С. Первый отражает удаление воды и образование цитраконатов металлов, а наличие второго, сопровождающегося экзотермическим эффектом, связано с разложением цитраконатов и горением выделяющихся цитраконового и изомерного ему итаконового ангидридов.

Дифрактограммы отожженных образцов и коммерческого продукта хорошо согласуются со стандартными данными для LiMn_2O_4 (JCPDS 35-782). Установлено, что при повышении температуры кристаллиты литий-марганцевой шпинели растут за счет ускорения диффузии, характеризуясь поперечниками 12–30 нм, т.е. являются наноразмерными.

Значения удельных поверхностей S_{sp} исследуемых веществ и объемов пор V_p в них, полученные методом адсорбции-десорбции азота, составляют 20-35 $\text{м}^2/\text{г}$. Средние величины радиусов пор в них составляют 10-30 Å , что характерно для мезопористых образцов. Для коммерческого образца величина удельной поверхности составила 1,6 $\text{м}^2/\text{г}$. Анализ данных порометрии указывает на то, что он является беспористым.

Электрохимические испытания электродов, изготовленных из вышеуказанных материалов, проводились в потенциодинамическом и гальваностатическом режимах. Первоначальный контроль осуществлялся при скорости развертки 0,1 мВ/с. Полученные стационарные вольт-амперные кривые приведены на рис. 1. Видно, что для наноразмерного образца характерно более четкое разделение электрохимических пиков, отвечающих интеркаляции и деинтеркаляции лития в интервале составов $0 \leq x \leq 0,5$ и $0,5 \leq x \leq 1,0$, что свидетельствует о возможности разряда электрода при более высоких плотностях тока. Кроме того, для образца фирмы МТИ потенциалы пика (E_p) в анодной области смещены в более положительную сторону, что говорит о более высокой поляризации процесса при деинтеркаляции лития.

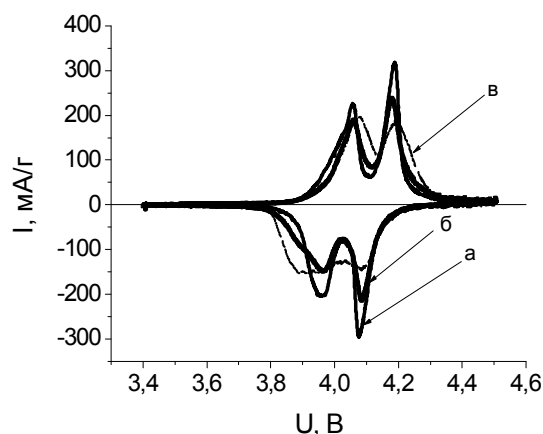


Рис. 1. Стационарные вольт-амперные характеристики образцов а) наноразмерной $\text{Li}[\text{Li}_{0,017}\text{Mn}_{1,983}]\text{O}_4$; б) наноразмерной $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$; в) коммерческого образца фирмы МТИ.

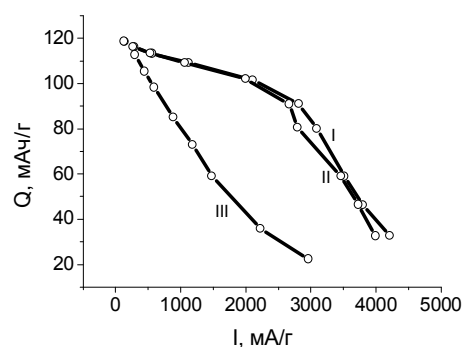


Рис. 2. Зависимость разрядной емкости от плотности разрядного тока для: (I) - наноразмерной $\text{Li}[\text{Li}_{0,017}\text{Mn}_{1,983}]\text{O}_4$; (II) - наноразмерной $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$; (III) - коммерческого образца фирмы MGI.

График зависимости емкости от плотности разрядного тока приведен на рис.2. Из него следует, что наноразмерные образцы шпинели нестехиометрического состава характеризуются более высокими токами разряда по сравнению с коммерческим образцом и, следовательно, перспективны для использования в высокоомощных Li-ХИТ.

ВЫВОД

Исследованы физико-химические и электрохимические свойства наноразмерной нестехиометрической литий-марганцевой шпинели состава $\text{Li}[\text{Li}_{0,017}\text{Mn}_{1,983}]\text{O}_4$, синтезированной цитратным методом. Произведено сравнение электрохимических параметров полученного материала и коммерческого образца. Показаны значительные преимущества $\text{Li}[\text{Li}_{0,017}\text{Mn}_{1,983}]\text{O}_4$ по сравнению с коммерческим образцом, в частности, перспективность его использования в высокоомощных литий-ионных аккумуляторах.

Список литературы

1. Fergus J.W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries / J.W. Fergus // J. Power Sources. –2010. – V. 195. – P. 939–954.
2. Xia Y. An investigation of lithium ion insertion into spinel structure Li-Mn-O compounds / Y. Xia., M. Yoshio // J. Electrochem. Soc. – 1996. – V. 143, N. 3. – P. 825–833.
3. Aricò A.S. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices / A.S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati et al. // Nat. Mater. – 2005. – V. 4, N 5. – P. 366–377.
4. Nikkan N. The effect of particle size on performance of cathode materials of Li-ion batteries / N. Nikkan, N. Munichandraiah // J. Indian Inst. Sci. – 2009. – V. 89, N 4. – P. 381–392.
5. Park O.K. Who will drive electric vehicles, olivine or spinel? / O.K. Park, Y. Cho, S. Lee et al. // Energy Environ. Sci. – 2011. – V. 4, N 5. – P. 1621–1633.
6. Liu W. Synthesis and electrochemical studies of spinel phase LiMn_2O_4 cathode materials prepared by the Pechini process / W. Liu, C.C. Farrington, F. Chaput // J. Electrochem. Soc. – 1996. – V. 143, N. 3. – P. 879–884.
7. 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. – V. 97–98. – P. 443–446.
8. Hwang B.J. Effect of various synthetic parameters on purity of LiMn₂O₄ spinel synthesized by sol-gel method at low temperature / B.J. Hwang, R. Santhanam, D.G. Liu // J. Power Sources. – 2001. – V. 101, N 1. – P. 86–89.
 9. Yi T. Effect of synthetic parameters on structure and electrochemical performance of spinel lithium manganese oxide by citric acid-assisted sol-gel method / T. Yi, C. Dai, K. Gao, X. Hu // J. Alloys Compd. – 2006. – V. 425, N 1–2. – P. 343–347.
 10. Shena P. LiMn₂O₄ cathode materials synthesized by the cellulose–citric acid method for lithium ion batteries / P. Shena, D. Jia, Y. Huang, L. Liu, Z. Guo // J. Power Sources. – 2006. – V. 158, N 1. – P. 608–613.
 11. Фарбун И.А. Комплексообразование при синтезе оксида цинка из цитратных растворов / И.А. Фарбун, И.В. Романова, Т.Е. Териковская и др. // Журн. прикл. химии. – 2007. – Т. 80, № 11. – С. 1773–1778.
 12. Потапенко А.В. Физико-химические и электрохимические свойства наноразмерного Li[Li_{0,033}Mn_{1,967}]O₄ / А.В. Потапенко, С.И. Чернухин, И.В. Романова, С.А. Кириллов // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2011. Т. 2. № 2. С. 175–181.
 13. Tobon-Zapata G.E. Thermal behaviour of pharmacologically active lithium compounds / G.E. Tobon-Zapata, E.G. Ferrer, S.B. Etcheverry, E.J. Baran // J. Therm. Anal. Calorim. – 2000. – V. 61, N 1. – P. 29–35.

Потапенко Г.В. Фізико-хімічні та електрохімічні дослідження літій-марганцевої шпінелі, синтезованої цитратним методом / Г.В. Потапенко, С.І. Чернухін, І.В. Романова, С.О. Кириллов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 167-171.

Досліджені фізико-хімічні, а також електрохімічні властивості нанорозмірної нестехіометричної літій-марганцевої шпінелі складу Li[Li_{0,017}Mn_{1,983}]O₄, синтезованої цитратним методом. Здійснено порівняння електрохімічних параметрів одержаного матеріалу та комерційного зразка. Показані значні переваги Li[Li_{0,017}Mn_{1,983}]O₄ у порівнянні з комерційним зразком, зокрема, перспективність його використання у високопотужних літій-йонних акумуляторах.

Ключові слова: літій-марганцева шпінель, літій-йонні акумулятори.

Potapenko A.V. Physico-chemical and electrochemical properties of nanosized Li[Li_{0,033}Mn_{1,967}]O₄, synthesized by a citric acid route / A.V. Potapenko, S.I. Chernukhin, I.V. Romanova, S.A. Kirillov // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 167-171.

Physico-chemical and electrochemical properties of the nanosized non-stoichiometric lithium-manganese spinel of the composition of Li[Li_{0,017}Mn_{1,983}]O₄ synthesized by means of a citric acid route have been studied. A comparison of electrochemical parameters of the material obtained and a commercial sample has been performed. Great advantages of Li[Li_{0,017}Mn_{1,983}]O₄ compared to the commercial sample have been shown, especially its prospects for the use in high-rate lithium ion batteries.

Keywords: lithium-manganese spinel, lithium ion batteries.

Поступила в редакцію 11.09.2011 г.