



УДК 541.135.3+541.136.8

© 2008

Н. І. Глоба, член-кореспондент НАН України В. Д. Присяжний,
О. В. Потапенко, О. О. Андрійко

Електрохімічні властивості літій-марганцевих шпінелей залежно від складу вихідних компонентів при синтезі

The electrochemical behavior of Li–Mn spinel samples is studied on the cycling at high discharge densities (over 5 C). The dependence of the specific capacity on the composition of the original substances used in the synthesis has been established. The diffusion coefficients for the spinel samples obtained have been calculated. It has been shown that, at high discharge densities, the capacity depends on the diffusion coefficient of lithium in a solid electrode material.

Головними вимогами при виборі катодного матеріалу для літійових та літій-іонних хімічних джерел струму (ХДС) є висока питома енергія, яка зберігається протягом усього тривалого циклування, мала токсичність і низька вартість. У літій-іонних ХДС найбільш широко використовується літійований оксид кобальту LiCoO_2 з питомою ємністю $140\text{--}160 \text{ мА} \cdot \text{год}/\text{г}$, з середньою напругою розряду — $3,7 \text{ В}$ та з досить високою стійкістю при циклуванні. До істотних недоліків LiCoO_2 належить його відносно висока токсичність та вартість. Альтернативою LiCoO_2 при використанні у літій-іонних ХДС є літій-марганцева шпінель LiMn_2O_4 . Її електрохімічні властивості значною мірою визначають методом синтезу і складом вихідних реагентів [1].

Традиційними методами дослідження шпінелей є прожарювання сумішей сполук літію, таких як LiOH , Li_2CO_3 , LiNO_3 , LiI з оксидами, ацетатами або гідроксидами марганцю у повітряній атмосфері [2]. Температура першої термообробки, при якій вивчають прекурсор, становить $400\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$. При $700\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$ проводять подальшу стадію відпалювання прекурсору і отримують шпінель. Вважається, що низькотемпературний відпал сприяє збільшенню ємності в області 3 В плато, у той час як високотемпературний відпал є необхідною умовою для досягнення більших значень ємності при високих потенціалах. При цьому температура впливає як на морфологію отриманого продукту, так і на його структурні характеристики [3]. Крім високотемпературного спікання, для синтезу шпінелі використовують золь-гельний метод синтезу на основі солей нітрату або ацетату марганцю та сполук літію [4–6].

Гальваностатична поведінка електродів $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ характеризується наявністю двох плато в інтервалі напруг $4,1$ та $3,95 \text{ В}$. У цій області напруг теоретична розрядна ємність

$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ становить $148 \text{ mA} \cdot \text{год}/\text{г}$ і пов'язана зі зміною значення “ x ” в інтервалі від 0 до 1. У реальних джерелах струму таке значення ємності, як правило, не досягається і питома ємність (C) не перевищує $120 \text{ mA} \cdot \text{год}/\text{г}$, що відповідає коефіцієнту використання близько 80% від теоретичного [7]. Питома ємність, як і її стійкість при циклуванні, визначається густиною струму розряду, при цьому зниження ємності в процесі циклування пояснюється по-різному. Автори статті [8] пов'язують втрату ємності при циклуванні великою кількістю залишкового літію у $\lambda\text{-MnO}_2$. За даними робіт [9, 10], зниження ємності при циклуванні пов'язане зі структурними змінами в $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ наприкінці розрядного процесу. Разом з тим цікавість до катодних матеріалів, здатних розряджатися при високих швидкостях розряду за наш час, досить висока, що зумовлено необхідністю використання катодів у потужних батареях, гібридних пристроїв для транспортних засобів [11–13].

Отже, нами була досліджена залежність питомих характеристик марганцевих шпінелей при циклуванні високими швидкостями розряду (понад $5 C$) від складу вихідних речовин та умов синтезу.

Експериментальна частина. Для синтезу шпінелей діоксиду марганцю використовували такі комбінації вихідних речовин:

Зразок 1. Діоксид мангану MnO_2 (з розміром частинок менше 40 мкм отриманий хімічно, згідно з патентом [13]) + карбонат літію (Li_2CO_3).

Зразок 2. Діоксид мангану MnO_2 (з розміром частинок менше 40 мкм — електролітичний, який використовується в первинних Li-MnO_2 джерелах струму) + карбонат літію (Li_2CO_3).

Зразок 3. Суміш карбонату мангану і карбонату літію ($\text{MnCO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$).

Порошки вихідних речовин ретельно перетирали в ступці, термообробляли на повітрі в трьох температурних режимах:

1 — при $370\text{--}380 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год;

2 — при $440\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 4 год;

3 — при $750\text{--}770 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 6 год, після чого знову проводили подрібнення в ступці.

Для рентгенівських досліджень використовували дифрактометр ДРОН-УМ у CuK_α -випромінюванні. Питома поверхню визначали за допомогою пристрою Quantachrom за адсорбцією рідкого азоту.

Електрохімічні дослідження проводили при кімнатній температурі $20\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$ в елементах дискової конструкції (габарити 2016). Катодну масу готували шляхом перемішування компонентів, які складаються з LiMn_2O_4 , електропровідної домішки та політетрафторетиленового сполучника, взятих у співвідношеннях: $0,85 : 0,1 : 0,05$. Катоди сушили при $140\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$ на повітрі протягом 5–6 год, після чого переносили у сухий бокс.

Катодний та анодний простори в елементі розділяли сепаратором марки Celgar товщиною 25 мкм . Літійовий анод напресовували на кришку корпусу. Збирання проводили у сухому боксі. Електроліт — 1 M розчин LiClO_4 в еквімолярній суміші EC-DMS. Циклування елементів відбувалося в інтервалі напруг $3,0\text{--}4,5 \text{ В}$ з використанням потенціостата ПІ-50-1,1 та програматора ПР-8. Отримані результати реєстрували потенціометром XY Recorder АЗ.

Результати та обговорення. Як один з можливих шляхів покращення електролітичних характеристик $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ розглядається модифікація умов синтезу. Залежності насипної густини синтезованих шпінелей від вихідних матеріалів, які використовували в ході дослідження, та значення розрядної питомої ємності в них, які отримано при струмі розряду $1,25 \text{ mA}/\text{cm}^2$, наведено в табл. 1.

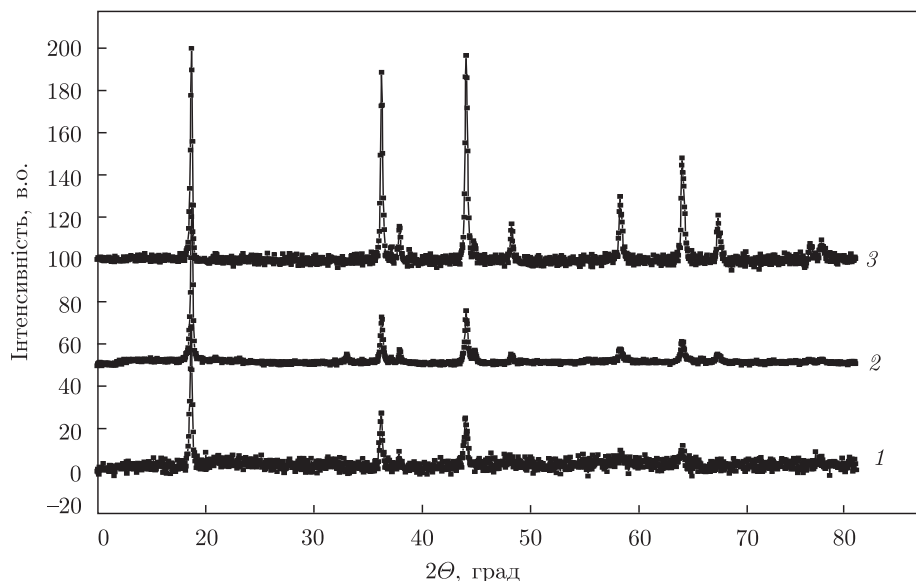


Рис. 1. Дифрактограми зразків $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (1, 2, 3 — номери зразків)

Згідно з даними таблиці, синтезовані зразки шпінелі значно відрізняються за насипною вагою, що можна пояснити різницею в розмірах частинок отриманих порошків та їх поруватістю. Втім, значення питомої поверхні синтезованих зразків мало відрізняються між собою.

Високі значення густини катода дозволяють отримувати високі об'ємні характеристики електродів, $\text{mA} \cdot \text{год}/\text{г}$. Але в джерелах струму катод, як правило, є сумішшю активного катодного матеріалу і електропровідної домішки, і тому густина катода — це сумарна величина, яка визначається процентним вмістом електропровідної домішки в катодній суміші, її природою та технологією виготовлення катода. На рис. 1 наведено дифрактограми синтезованих зразків. Набір піків та їх розміщення точно відповідає літературним даним [14], характерним для LiMn_2O_4 .

Гальваностатичні розрядні криві для всіх синтезованих зразків, отриманих при різних швидкостях розряду, ілюструє рис. 2. Максимальна розрядна ємність $110 \text{ mA} \cdot \text{год}/\text{г}$ отримана для зразка **3**. При низьких густинах струму (до $0,5 \text{ C}$) для них характерна наявність двох плато розрядної напруги. При збільшенні густини струму плато зникають і розрядні криві набувають пологого характеру.

Збільшення густини струму розряду від $0,1$ до 10 C веде до неоднозначної зміни ємності (рис. 3). Вона залежить від типу вихідних матеріалів, які використовували при синтезі шпінелі, і є максимальною для зразка **3**. Тут явно простежується залежність C від насипної ваги синтезованої шпінелі.

Таблиця 1

Номер зразка	Насипна вага, $\text{г}/\text{см}^3$	Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$	Густина катода, $\text{г}/\text{см}^3$	Питома розрядна ємність, $\text{mA} \cdot \text{год}/\text{г}$
1	2,20	2	1,30	102
2	1,95	4	1,094	96
3	1,34	5	0,93	110

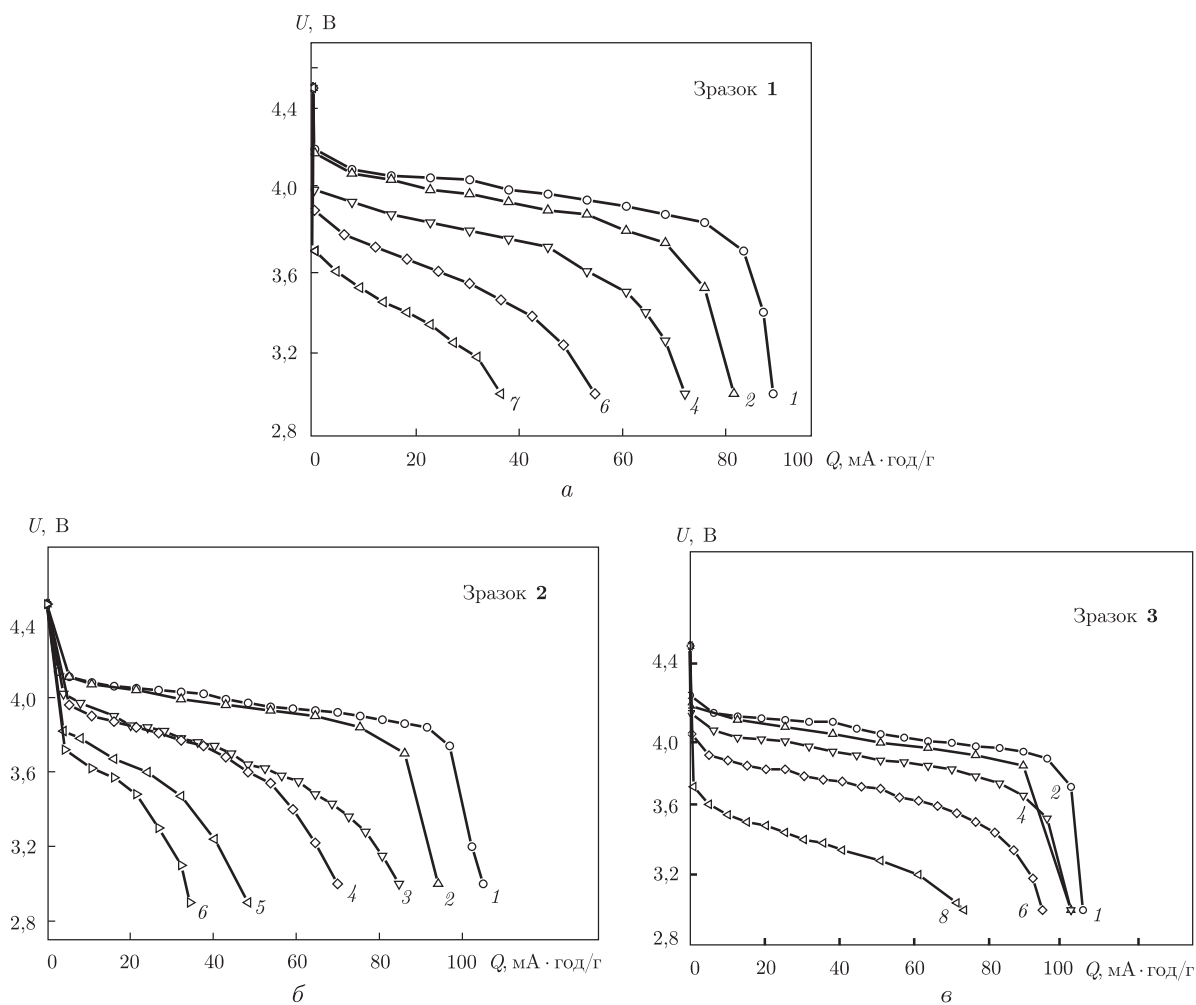


Рис. 2. Розрядні характеристики на основі $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ -катодів (а, б, в) при швидкостях розряду, mA/cm^2 : 1,25 (1); 2,5 (2); 3,75 (3); 5 (4); 7,5 (5); 10 (6); 15 (7) й 20 (8)

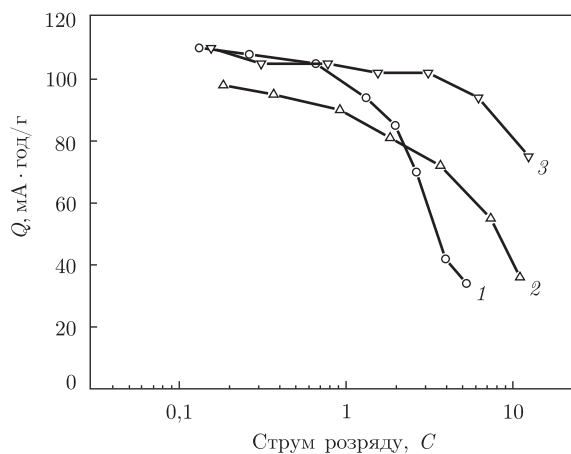


Рис. 3. Залежність питомої розрядної ємності шпінелей $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ від густини струму розряду C

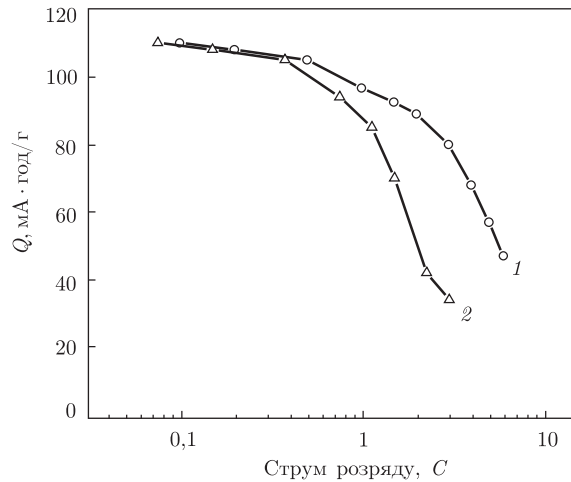


Рис. 4. Вплив ультразвукової обробки шпінелі на зміну питомої ємності $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ від густини струму розряду C :

1 — після обробки ультразвуком; 2 — вихідний зразок

Таблиця 2

Номер зразка	Маса на одиницю поверхні m_S , г/см ²	ρ , г/см ³	l , см	Q_m , мА · год/г	D , см ² /с
1	$12,9 \cdot 10^{-3}$	1,30	0,0100	$92,0 \pm 1,1$	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$
2	$9,2 \cdot 10^{-3}$	1,094	0,0084	$114,4 \pm 2,4$	$(7,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$
3	$10,9 \cdot 10^{-3}$	0,93	0,0117	$108,3 \pm 1,7$	$(6,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-7}$

Ми припускаємо, що можливо така залежність пов'язана з розмірами частинок синтезованих шпінелей. Для зменшення розміру частинок зразок **1** обробляли в ультразвуковому диспергаторі протягом 30 хв.

На рис. 4 показано зміну C від густини струму. Незважаючи на те, що ультразвукова обробка спричинює збільшення розрядної ємності, а воно не є таким значним, ніж те, що отримане при використанні зразків, синтезованих з різних вихідних продуктів.

Значення ефективних коефіцієнтів дифузії (D , см²/с) літію в катодному матеріалі $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (табл. 2) були розраховані за методикою [15] з використанням розрядних характеристик у вигляді лінійних залежностей розрядної ємності (Q) від густини струму (ρ).

Значення D , отримані для кожного зразка, значно відрізняються і найбільше його значення отримане для зразка шпінелі, що була синтезована з суміші карбонатів літію та марганцю. Це дозволяє зробити висновок, що для високих величин розрядної ємності при значних швидкостях розряду важливим є дифузія літію в твердій фазі шпінелі, яка значною мірою залежить від вихідних продуктів, що використовуються при її синтезі.

1. Ahn D. S., Song M. Y. Improvement in the cycling performance of LiMn_2O_4 by the substitution of Fe for Mn // Sol. State Ionics. – 1998. – **112**. – P. 245–248.
2. Глоба Н. И., Шембель Е. М., Задерей Н. Д. и др. Влияние свойств оксидных материалов на основе диоксида марганца на удельные характеристики литий-ионных батарей: Материалы VI Междунар. конф. “Литиевые источники тока”, 19–21 сент. 2000 г. – Новочеркасск: Набла, 2000. – С. 82–83.

3. *Shinshu F., Kaida S., Nagayama M., Nitta Y.* X-ray absorption fine structure study on Li–Mn–O compounds: LiMn_2O_4 , $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ and Li_2MnO_3 // *J. Power Sources.* – 1997. – **68.** – P. 609–612.
4. *Bach S., Henry M., Baffier N., Livage J.* Sol-gel synthesis of manganese oxides // *J. Sol. State Chem.* – 1990. – **88.** – P. 325–333.
5. *Pereira-Ramos J. P.* Electrochemical properties of cathodic materials synthesized by low-temperature techniques // *J. Power Sources.* – 1995. – **54.** – P. 120–126.
6. *Gorgova M., Zhecheva E.* Effect of the lactate precursor on the microstructure of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ with $0 \leq x \leq 0.33$ // *Sol. State Ionics.* – 2000. – **135.** – P. 223–228.
7. *Kokslund R., Barker J., Shi H., Saidi M.* Cathode materials for lithium rocking chair batteries // *Ibid.* – 1996. – **84.** – P. 1–21.
8. *G. Berg H., Thoas J. O.* Neutron diffraction study of electrochemically delithiated LiMn_2O_4 spinel // *Ibid.* – 1996. – **126.** – P. 227–234.
9. *Levi E., Levi M. D., Salitra G. et al.* In situ XRD study of Li deintercalation from two different types of LiMn_2O_4 spinel // *Ibid.* – 1999. – **126.** – P. 109–119.
10. *Choa J., Thackeray M. M.* Structural Changes of LiMn_2O_4 Spinel Electrodes during Electrochemical Cycling // *J. Electrochem. Soc.* – 1999. – **146.** – P. 3577–3581.
11. *Terada N., Yanagi T., Arai A. et al.* Development of lithium batteries for energy storage and EV applications // *J. Power Sources.* – 2001. – **100.** – P. 80–92.
12. *Horiba T., Hironaka K., Matsumura T. et al.* Manganese-based lithium batteries for hybrid electric vehicle applications // *Ibid.* – 2003. – **119–121.** – P. 893–896.
13. *Пат. 2003122437; Спосіб одержання діоксиду марганцю для катода літійових джерел струму / О. М. Шембель, В. М. Пісний, Н. І. Глоба та ін. – Заявл. 25.12.03; Опубл. 15.05.06.*
14. *Calvin J. Curtis, Jiaxiong Wang, Douglas L. Schulz* Preparation and Characterization of LiMn_2O_4 Spinel Nanoparticles as Cathode Materials in Secondary Li Batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – **151.** – P. 590–598.
15. *Andriiko A. A., Rudenok P. V., Nyrkova L. J.* Diffusion coefficient of Li^+ in solid-state rechargeable battery materials // *J. Power Sources.* – 1998. – **72.** – P. 146–149.

Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, Київ

Надійшло до редакції 27.11.2007