

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДОПІНГОВАНОЇ ЛІТІЄМ
МАРГАНЦЕВОЇ ШПІНЕЛІ $Li_{1,05}Mn_{1,95}O_4$, ОТРИМАНОЇ
ТВЕРДОФАЗНИМ СИНТЕЗОМБ. Бахматюк^{a, *}, І. Григорчак^a, М. Матвіїв^b, А. Підлужна^a, В. Фоменко^b^a Національний університет “Львівська політехніка”
вул. С.Бандери 12, 79013, Львів, Україна^b Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Університетська, 1, Львів, 79000, Україна

(Отримано 12 травня 2004 р.)

Допінговану літієм марганцеву шпінель складу $Li_{1,05}Mn_{1,95}O_4$ синтезовано методом твердофазного синтезу при температурі 775°C. Електрохімічні властивості шпінельної фази $Li_{1,05}Mn_{1,95}O_4$ досліджено з метою використання її додатним електродом в літій-іонних батареях. $Li_{1,05}Mn_{1,95}O_4$ -електрод показав добру оборотність процесів інтеркаляції-деінтеркаляції іонів літію Li^+ в області високих напруг 3,7–4,0 В порівняно з Li/Li^+ , що відповідає розрядній енергії ~ 390 мВтгод/г. Визначені кінетичні параметри процесів інтеркаляції-деінтеркаляції іонів літію показують близькі значення до відомих з літератури для стехіометричної шпінельної фази $Li_{1,0}Mn_{2,0}O_4$. Одержані електрохімічні характеристики $Li_{1,05}Mn_{1,95}O_4$ в 1М розчині $LiClO_4$ у пропіленкарбонаті роблять цю марганцеву шпінель цікавою для використання як додатний електрод в літій-іонних батареях.

Ключові слова: марганцева шпінель, літій-іонні батареї, імпедансна спектроскопія, кінетичні параметри, процеси інтеркаляції-деінтеркаляції.

PACS: S0013-4686(02)0000-8-7

УДК: 541.136.3

Вступ

На сьогодні літійвмісні шпінельні фази, а насамперед це стосується $LiMn_2O_4$, є найперспективнішими катодними матеріалами для хімічних джерел струму з літійєвим анодом. Літій-марганцева шпінель поєднує високий потенціал порівняно Li/Li^+ (2,9–4,2 В), теоретичну розрядну ємність з 148,2 МА-год/г, добру оборотність в поєднанні з відносно низькою вартістю і відсутністю токсичного впливу на людину і навколишнє середовище, а також можливість використання в парі з літійвмісним вуглецевим або іншим анодом. Але комерційному використанню стехіометричної $LiMn_2O_4$ заважає сильне падіння ємності після циклювання в області 4 В [1]. Цікавими в цьому сенсі є спроби відвернути падіння ємності стабілізацією структури за допомогою легування низьковалентними катіонами [2–4]. У роботах [5–7] показано, що створення надлишку літію в стехіометричній $LiMn_2O_4$ суттєво покращує здатність шпінелі зберігати ємність. А в роботі [8] показано, що молярне співвідношення $Li/Mn = 1,06/1,94$ шпінелі, отриманої золь-гель технікою забезпечує найвищу оборотну ємність і найкраще циклювання. Метою нашої роботи було встановити сту-

пів інваріантності експлуатаційних характеристик щодо способів отримання літій-допінгованої шпінелі та вивчити вплив надлишку літію на електрохімічні властивості.

І. Методика експерименту

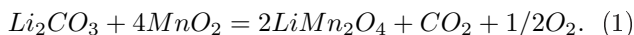
Вихідні компоненти для синтезу – Li_2CO_3 і MnO_2 марки “ч.д.а.” висушено при 110°C і тиску 10 мм.рт.ст. протягом 20 год. Висушені Li_2CO_3 і MnO_2 у співвідношенні $Li/Mn = 1,05/1,95$ змішано до однорідної суміші в сухому боксі і піддано твердофазному синтезу при температурі 775°C протягом 96 год. з трьома проміжними перетираннями для механоактивації процесу.

Електроди для досліджень мали склад: 88 % $Li_{1,05}Mn_{1,95}O_4$, 8 % ацетиленова сажа, 4 % полівініліденфторид. Цю суміш підготовано в ацетоні і нанесено на нікелеву сітку. Для приготування електроліту (1М розчин $LiClO_4$ у пропіленкарбонаті) вихідну сіль висушували при температурі 110 °C і тиску 10 мм.рт.ст. протягом 20 год. Вихідний розчинник доосушено натрієвими цеолітами протягом 5 діб. Скляні двохелектродні електрохімічні чарунки з $Li_{1,05}Mn_{1,95}O_4$ катодом, літійметалевим анодом

* Автор-респондент

в 1М розчині $LiClO_4$ у пропіленкарбонаті (ПК) зібрано в сухому боксі. Електрохімічні методи дослідження – потенціодинамічний і імпедансний спектроскопії – проведено за допомогою спектрометра AUTOLAB з комп’ютерним управлінням. Гальваностатичний цикл заряд-розряд забезпечено стандартною електронною схемою.

Синтез можна зобразити хімічним рівнянням



Рентгеноструктурний аналіз для матеріалу показує наявність чистої шпінельної фази зі сталою ґратки $a = 0,82154$ нм, що є найближче до співвідношення $Li/Mn = 1,05/1,95$ [8].

II. Результати та їх обговорення

Одержана потенціодинамічна крива (рис. 1) записана із швидкістю розгортки потенціалу $1 \cdot 10^{-4}$ В/с, засвідчує добру оборотність струмоутворюючої реакції з участю допінгованої шпінельної фази в області 3,8–4,41 В (катодна гілка – інтеркаляція, анодна – деінтеркаляція). Деінтеркаляція одного атома Li із структури $Li_{1,05}Mn_{1,95}O_4$ приводить до утворення $\lambda-Mn_2O_4$, на що вказують два піки А (4,18 В) і В (4,3 В) потенціодинамічної кривої (рис. 1). Інтеркалювання $\lambda-Mn_2O_4$ проходить з доброю оборотністю назад до $Li_{1,05}Mn_{1,95}O_4$, про що свідчать відповідно два піки А' (4,0 В) і В' (3,9 В), як видно з рис. 1. Отже, встановлено повну подібність фазових перетворень допінгованої шпінельної фази $Li_{1,05}Mn_{1,95}O_4$ до перетворень у стехіометричній формі. Добра оборотність допінгованої шпінельної фази підтверджена і даними гальваностатичного заряду-розряду з $i_z = i_p = 0,2$ мА/см² (рис. 2). На рис. 3 зображено відношення одержаної питомої розрядної ємності до максимально теоретично можливої (148,2 мА·год/год).

сті до максимально теоретично можливої (148,2 мА·год/год).

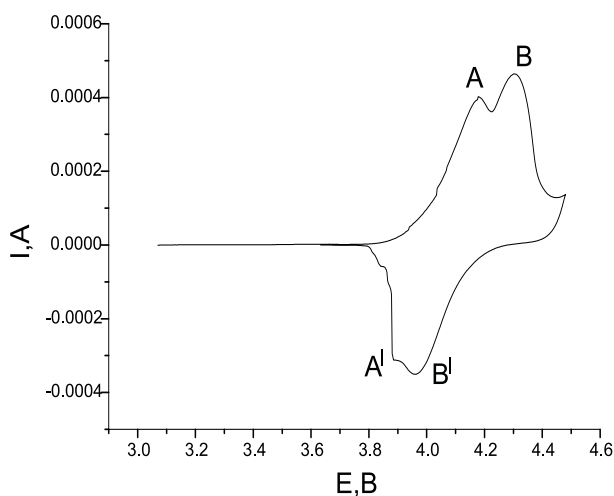


Рис. 1. Потенціодинамічна крива $Li_{1,05}Mn_{1,95}O_4$ в 1М $LiClO_4$ у пропіленкарбонаті

Для визначення основних кінетичних параметрів процесів інтеркаляції-деінтеркаляції літію: опору перенесення заряду (R_{ct}) і коефіцієнта дифузії літію в $Li_{1,05}Mn_{1,95}O_4$ (D), виміряні частотні ($10^{-2} - 10^5$ Гц) залежності імпедансу спроектовано на комплексну площину (рис. 4).

Отримано добрий збіг експериментальних точок з теоретичною кривою, побудованою з урахуванням еквівалентної схеми межі розділення електрод-електроліт – Раундлеса-Ершлера [9], як видно на рис. 4. Дифузійний імпеданс (імпеданс Варбурга), виражається в комплексній площині, як:

$$Z_w = \sigma(1 - j)\omega^{-1/2}, \quad (2)$$

тут σ – коефіцієнт Варбурга, ω – кутова частота.

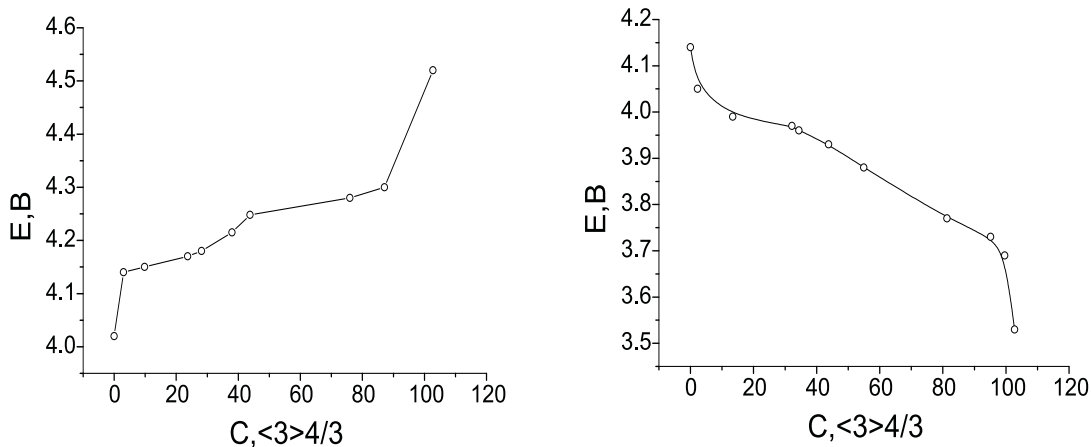


Рис. 2. Типовий гальваностатичний заряд (а) і розряд (б) з $i_z = i_p = 0,2/2$ для $Li_{1,05}Mn_{1,95}O_4$ в 1М $LiClO_4$ у пропіленкарбонаті

Величину коефіцієнта Варбурга визначали за нахилом лінійної частини графіка залежності дійсної складової імпедансу ReZ від $\omega^{-1/2}$, (рис. 5).

Якщо розглядати лінійну дифузію в напівнескінченному просторі, що добре описується II законом Фіка, зміна σ залежно від напруги розімкненого кола електрохімічної чарунки, подається у вигляді [10]:

$$\sigma = \{V_m/nF(2D)^{1/2}\}\{dE/dx\}, \quad (3)$$

тут E – зарядженість, x – молярна частка літію в $Li_{1,05}Mn_{1,95}O_4$, V_m – середнє арифметичне молярних об'ємів Mn_2O_4 і $Li_{1,05}Mn_{1,95}O_4$.

Із формули (3) знаходимо $D = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, при $R_{ct} = 40 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Аналогічного порядку значення для коефіцієнта дифузії літію властиве і стехіометричній шпінелі $LiMn_2O_4$, що не залежить від зарядженості, повідомляється в роботі [11].

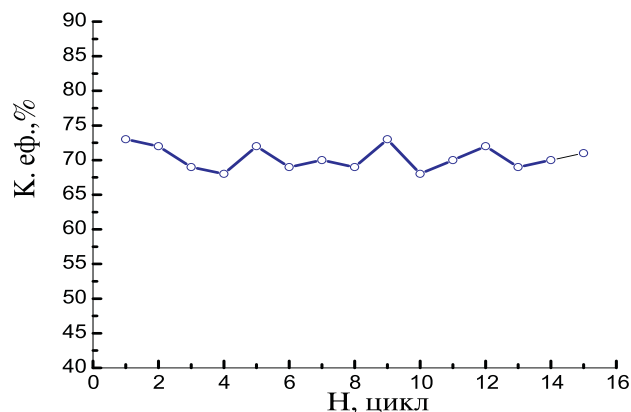


Рис. 3. Відношення одержаної питомої розрядної ємності до максимально теоретично можливої для $Li_{1,05}Mn_{1,95}O_4$ в 1М $LiClO_4$ у пропіленкарбонаті

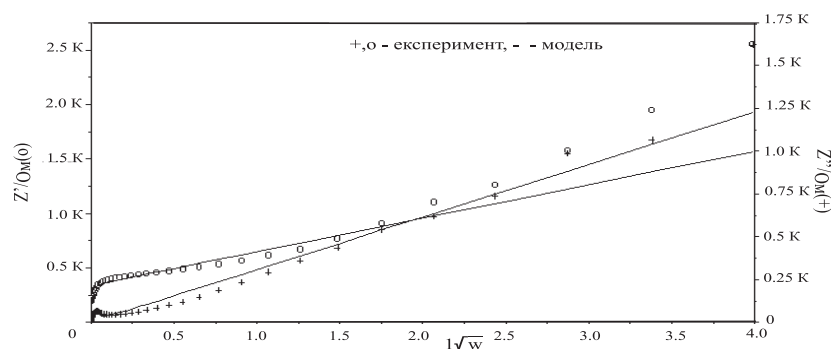


Рис. 4. Типова імпедансна залежність (о – експеримент, – – модель) і еквівалентна електрична схема Рандлеса-Ершлера межі розділення $Li_{1,05}Mn_{1,95}O_4|1MLiClO_4$ в ПК

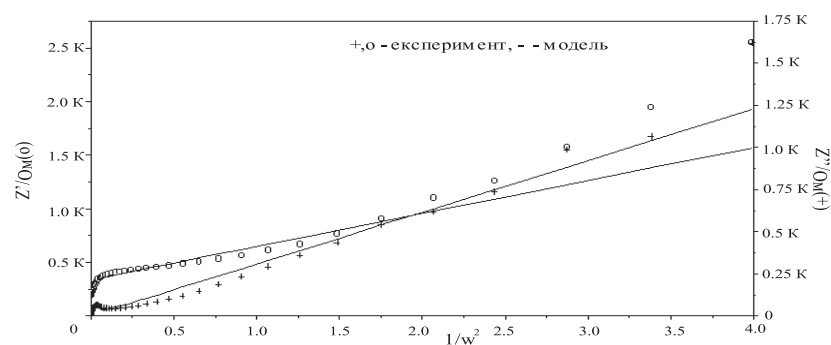


Рис. 5. Залежності дійсної (Z') і уявної ($-Z''$) частин імпедансу від $\omega^{-1/2}$

Висновки

Проведені електрохімічні дослідження показують, що допінгування літієм $LiMn_2O_4$ при механоактива-

ційному твердофазному синтезі в оптимальній кількості $x = 0,05$ не змінює закономірностей оборотного перетворення фаз під час заряду-розряду і швидкості дифузії літію.

Література

- [1] Thackray M.M., Shao-Horn Y., Kahanian A.J., Electrochem. Solid State Lett, **1**, 7 (1998).
 [2] Gao Y., Dahn J.R., J. Electrochem. Sos., **143**, 100 (1996).
 [3] Wang G.X., Bradhurst D.H., Liu H.K., et all, Solid State Ionics, **120**, 95 (1999).
 [4] Song D., Ikuta H., Uchida T., Wakihara M., Solid State Ionics, **117**, 151 (1999).
 [5] Sun Y.K., Lee K.H., Moon S.I., Oh I.H., Solid State Ionics, **112**, 237, 1998.
 [6] Tarascon J.M., McKinnon W.R., Coowar F. et all., J. Electrochem. Sos., **141**, 1421 (1994).
 [7] Amatucci G.G., Blyr A., Sigala C., Alfonse P., Tarascon J.M., Solid State Ionics, **104**, 13 (1997).
 [8] Жен З., Тан З., Жан Ж., Шен В., Электрохимия, **39**, 305 (2003).
 [9] Стойнов З.Б., Графов Б.Б., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. – М.: Наука, 1991. – 335с.
 [10] Naraayanan S.R., Shen D.H., Surampudi S., Afid A.J. and Halpert G., J. Electrochem. Sos., **140**, 1813 (1993).
 [11] Guyomard D., Tarascon J.M., J. Electrochem. Sos., **139**, 937 (1992).

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES LI-DOPED MANGANESE SPINEL $Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ OBTAINED BY SOLID STATE SYNTHESIS

B. Bakhmatiuk^{a, *}, I. Grygorchak^a, M. Matvijiv^b, A. Pidlugna^a, V. Fomenko^b

^aLviv Polytechnic National University
 12, S. Bandery Str., Lviv, 79013, Ukraine

^bIvan Franko Lviv National University,
 1 Universytets'ka Str., Lviv, UA-79000, Ukraine

Li-doped Mn-spinel of structure $Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ was obtained by the method of solid state synthesis at the temperature 775°C. Electrochemical properties of spinel phase $Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ were investigated with the purpose of use as positive electrode in Li-ion sells. $Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ – electrode shows good convertibility of Li-ion intercalate-deintercalate processes in the high voltage range 3.7–4.0 V relatively Li/Li^+ , that corresponds discharge energy ~ 390 mVh/g. Determined kinetic parameters of Li-ion intercalate-deintercalate processes shows close values to known one from literature for stoichiometric spinel phase $LiMn_2O_4$. The obtained electrochemical characteristic of $Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ in 1M solution of $LiClO_4$ in propilencarbonate makes this Mn-spinel interesting for use as positive electrode in Li-ion sells.

Keywords: manganese spinel, Li-ion sells, impedance spectroscopy, kinetic parameters, intercalate-deintercalate processes.

PACS: S0013-4686(02)0000-8-7

UDK: 541.136.3

*Corresponding author