

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИНТЕРКАЛИРОВАНИЕ ЛАНТАНА И ФУЛЛЕРЕНА ИЗ НЕВОДНЫХ ФТОРИДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ – НОВОЕ ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ПОВЫШЕНИЯ ЕМКОСТИ $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -ЭЛЕКТРОДА

Аннотация.

Актуальность и цели. Несмотря на большой объем производства литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), проблема повышения их эффективности и удешевления до сих пор является весьма актуальной. Следует отметить, что одной из основных проблем в создании положительных электродов на основе литированных оксидных соединений марганца, имеющих наиболее высокие характеристики, является отсутствие достаточно надежных, доступных и дешевых технологий получения материалов, обладающих способностью обратимо интеркалировать ионы лития, что в свою очередь приведет к повышению удельной емкости, расширению диапазона напряжений циклирования, а также уменьшению деградации материала при длительном циклировании и хранении. Целью настоящей работы было исследование кинетики и механизма внедрения лития в MnO_2 -электрод, подвергнутый предварительно электрохимическому модифицированию путем интеркалирования лантана совместно с фуллереном из неводных фторидсодержащих растворов, установление кинетических закономерностей литирования и механизма повышения емкостных характеристик модифицированного фуллереном и фторид-ионами $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электрода.

Материалы и методы. Материалами для работы служили полученные нами в научно-исследовательской лаборатории (НИЛ) «Литиевые источники тока» на кафедре «Химические технологии» Саратовского государственного технического университета (СГТУ) электроды: Li_xMnO_2 , $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\sigma}\text{F}_\sigma$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\sigma}\text{F}_\sigma(\text{C}_{60})_n$. Модифицированные с помощью метода катодного внедрения электроды циклировали в потенциодинамическом и гальваностатическом режимах, рассчитывали удельную емкость электродов после каждого очередного цикла заряда/разряда. Состав электродов исследовали с помощью рентгенофазового анализа и метода сканирующей электронной микроскопии.

Результаты. Для образцов, модифицированных лантаном в растворе, содержащем добавки фторида лития и фуллерена, характерны наибольшая отдача по емкости и наименьшая скорость деградации материалов электродов.

Выводы. Полученные данные по влиянию добавок фуллерена и фторид-ионов на кинетику модифицирования MnO_2 -электрода лантаном и на последующий процесс интеркалирования-деинтеркалирования лития позволяют сделать вывод об эффективности использования фуллерена и фторидов в качестве модификаторов, способствующих повышению сохранности заряда и тем самым увеличению длительности циклирования по ионам лития. Для

$\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\sigma}\text{F}_\sigma(\text{C}_{60})_n$ -электрода плотность тока заряда по сравнению с исходным MnO_2 -электродом возрастает в 4–5 раз и составляет 68 mA/cm^2 . После 100 циклов заряд-разряда емкость $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\sigma}\text{F}_\sigma(\text{C}_{60})_n$ -электрода в два раза превышает емкость исходного диоксида марганца.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, диоксид марганца, лантан, литий, интеркалирование, фуллерен, фторид-ион.

S. S. Popova, E. S. Guseva, R. K. Frantsev

ELECTROCHEMICAL INTERCALATION OF LANTHANUM AND FULLERENE FROM NONAQUEOUS FLUORIDE SOLUTIONS – A NEW PERSPECTIVE DIRECTION IN IMPROVEMENT OF $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -ELECTRODE CAPACITY

Abstract.

Background. Despite a large volume of lithium ion accumulators production, the urge to increase their efficiency and reduce costs is still very topical. It should be noted that one of the main problems in creation of positive electrodes based on the lithiimized manganese oxide compounds with the highest characteristics is a lack of reliable, available and cheap technologies of production of materials with capability to make a reverse lithium ion intercalation that in turn will bring an increase in specific reservoir, expansion of the range of tension of cycling, and also reduction of material degradation in case of long cycling. The purpose of the work is to make a research of kinetics and a mechanism of the joint electrochemical intercalation of lanthanum and fullerene from nonaqueous fluoride containing solutions in MnO_2 -electrode before it is lithiimized; and to define kinetic regularities and a mechanism of increasing capacitor characteristics, modified by fullerene and fluoride-ions of $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$.

Materials and methods. Cycling of Li_xMnO_2 , $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\sigma}\text{F}_\sigma$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\sigma}\text{F}_\sigma(\text{C}_{60})_n$ electrodes was carried out in the potentiodynamic mode. The authors calculated the specific electrode capacitance after each charge-discharge cycle. The structure of electrodes was researched by means of the X-ray phase analysis and the method of scanning electronic microscopy.

Results. The influence of simultaneous modifying of MnO_2 of an electrode by lanthanum and lithium in nonaqueous organic electrolyte containing fullerene soot in addition to lithium fluoride was considered. The comparative research of separate and joint influence of the used additives was conducted, the data on characteristics of charging and digit cycles for the researched electrodes were provided. According to the obtained data the highest density of current with the identical duration of processes were observed in case of simultaneous fullerene soot and lithium fluoride additives introduction into the electrolyte solution. The greatest capacity efficiency and the lowest rate of degradation are characteristic of the samples modified by lanthanum at presence of additives of fluoride of lithium and fullerene in the solution.

Conclusions. The obtained data on the influence of additives of fullerene and fluoride-ions on kinetics of the modified MnO_2 -electrode by lanthanum and on the subsequent process of intercalation-deintercalation of lithium brings us to a conclusion about the efficiency of using fullerene and fluorides as modifiers, promoting increased conservation of electrode charge and, thereby, increased cycling duration.

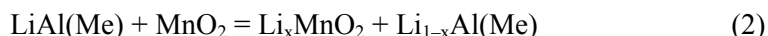
Key words: lithium ion accumulators, MnO_2 , lanthanum, lithium intercalation, fullerene, fluoride ion.

Поиски новых эффективных технологий в области литиевых источников тока (ЛИТ) направлены на увеличение практической удельной энергии и ведутся в основном в трех направлениях [1–9]:

- модифицирование свойств активных материалов электродов путем внедрения в их состав различных добавок путем специальной электрохимической или термохимической обработки;
- разработка биполярной конструкции электродов;
- разработка тонкопленочных аккумуляторов с твердым электролитом на полимерной основе.

Известно, что для металлов главных подгрупп характерно образование сильной ковалентной связи между компонентами сплава, что приводит к хрупкости межзеренных границ и снижению механической прочности электродов в процессе циклирования [1]. Подавление интеркристаллитного разрушения оказалось возможным благодаря замещению в интерметаллических соединениях части атомов атомами третьего компонента, обладающего более высокой разностью валентностей относительно атомов исходного сплава. Воздействие по «дефектам связи» на межзеренных границах сплава LiAl путем электрохимической обработки в растворах солей кадмия, цинка, свинца, лантаноидов по методу катодного внедрения позволило более чем в два–семь раз повысить циклируемость электродов и увеличить ресурс работы аккумулятора. Улучшились не только механические свойства модифицированного LiAl-электрода, сильное изменение претерпели и диффузионные характеристики процесса внедрения лития: начальная концентрация литиевых дефектов выросла более чем в десять раз (от $0,57 \cdot 10^{-2}$ до $(6,6 \dots 7,8) \cdot 10^{-2}$ моль/см³) [2, 10].

Исследование электрохимического поведения интерметаллических соединений лития с алюминием, цинком, магнием, кадмием, редкоземельными металлами в апротонных органических растворах солей лития показало, что метод электрохимического внедрения позволяет реализовать высокую обратимость таких систем в литиевом аккумуляторе благодаря использованию в качестве активного материала положительного электрода слоистых соединений графита типа C_8CrO_3 , $C_{15}V_2O_5$, C_xMnO_2 , интеркалирование которых ионами лития также характеризуется высокой степенью обратимости. Обратимая работа системы, например типа LiAl(Me)/LiClO₄, ПК+ДМЭ/ C_8CrO_3 (MnO_2), обеспечивается протеканием суммарной реакции



благодаря принципиально новому подходу к подбору материалов электродов [1]. В отрицательном электроде из интерметаллического соединения (LiAl) металл электродной основы (Al) служит как бы матрицей, «емкостью» для накопления лития (при заряде). При разряде положительного электрода на основе слоистого соединения графита (C_8CrO_3 , C_xMnO_2 и др.) происходит заполнение межслоевого пространства кристаллической решетки этого материала ионами лития с образованием нового слоистого соединения $Li_xC_8CrO_3$ (Li_xMnO_2) за счет изменения валентности хрома (или валентности марганца в MnO_2). Таким образом, C_8CrO_3 (или MnO_2) служат «резервуаром»

для ионов лития, участвующих в реакции катодного внедрения на отрицательном электроде.

Литированные оксиды марганца типа шпинелей являются среди наиболее широко используемых катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов лучшими по экономическим соображениям и экологической безопасности. К сожалению, успешной коммерциализации подобных материалов мешает заметное падение емкости электрода в ходе циклирования из-за диспропорционирования ионов марганца, искажения кристаллической решетки MnO_2 вследствие действия эффекта Яна – Теллера и собственно растворения активного материала. В настоящий момент большинство работ [4–8] направлено на поиск путей повышения стабильности структуры литированного оксида марганца и одновременно с этим уменьшения влияния этих факторов за счет модифицирования, позволяющего изменять состав без заметного искажения структуры. Одним из возможных вариантов решения данной проблемы является внедрение катионов других металлов, например редкоземельных элементов, в катионную подрешетку MnO_2 [2, 4]. Параллельно уменьшить степень окисления марганца, повысить его стабильность в апротонной среде и тем самым повысить емкость электродного материала можно путем внедрения в качестве модифицирующего материала в анионную подрешетку MnO_2 фторид-ионов [10].

Положительное влияние модифицирования литий-марганцевых шпинелей фторид-ионами по методу катодного внедрения и золь-гель-методу отмечено в [4, 11, 12]. Комплексные соединения, образуемые фторид-ионами на поверхности оксидов типа $MnO_{2-\sigma}F_\sigma$, отличаются высокой стабильностью и устойчивостью к восстановительным процессам [11, 13, 14].

Ионы фтора согласно спектральным данным располагаются в междоузлиях. Накопление их в междоузлиях и возможность их диффузии по кристаллу создают условия для захвата ионов F^- кубическими центрами ионов La^{3+} . Это приводит к генерации тетрагональных центров La^{3+} и согласуется с предположением о существовании в ближайшем окружении La^{3+} вакансий, которые способны захватывать ионы F^- , расположенные в междоузлиях [15].

Билогарифмический характер зависимости $E_{6/T}$ от времени позволяет говорить, что определяющую роль в стехиометрии образующегося слоя играет распределение катионов La^{3+} . Усилению донорной активности фторид-ионов должна способствовать высокая электроотрицательность фуллерена C_{60} .

Фуллерены и соединения на их основе обладают уникальными свойствами. В твердой фазе они имеют плотноупакованную гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку с относительно слабыми межмолекулярными связями, построенную из двух тетраэдрических и одной октаэдрической пустот на одну молекулу и большой плотностью дефектов упаковки. Это делает C_{60} удобным объектом для интеркалирования не только щелочных и редкоземельных металлов, но также кислорода, фтора и др. [15, 16].

При интеркаливании ионов щелочных металлов в твердотельной ячейке фуллерен C_{60} образует соединение M_xC_{60} :



После 11 циклов интеркалирования-деинтеркалирования, согласно данным рентгеновской дифрактометрии, состав соединения отвечал $x = 1,1$ [16].

В отличие от M_xC_{60} соединения $C_{60}F_x$ обладают высокими электронно-акцепторными свойствами. Согласно данным ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и рентгеноструктурного анализа (РСА) [15] растет плотность донорных состояний фтора и в соединении состава $C_{60}F_{18}$ все атомы фтора располагаются на одной полусфере. Таким образом, на их основе можно получать донорно-акцепторные комплексы с долгим временем жизни. Таким образом, представляется важным исследование влияния совместно фуллерена и фторид-ионов в растворе на количество интеркалированных ионов La^{3+} в подрешетке марганца и миграцию энергии возбуждения между ионами с локализацией дырок непосредственно на ионах La^{3+} .

Материалы и методы

Материалами для работы служили полученные нами в НИИ «Литиевые источники тока» на кафедре «Химические технологии» СГТУ электроды: Li_xMnO_2 , $Li_xLa_yMn_{1-y}O_2$, $Li_xLa_yMn_{1-y}O_{2-\sigma}F_\sigma$, $Li_xLa_yMn_{1-y}O_2(C_{60})_n$, $Li_xLa_yMn_{1-y}O_{2-\sigma}F_\sigma(C_{60})_n$.

Исследование электрохимического модифицирования MnO_2 -электрода лантаном одновременно с фуллереном и фторид-ионами проводили в растворе на основе апротонного органического растворителя (диметилформамида), содержащем помимо салицилата лантана $(La(OH-C_6H_4-COO)_3)$ фторид лития (LiF) или фуллерен (C_{60}). Катодное внедрение лантана осуществляли из 0,5 М раствора салицилата лантана в диметилформамид (ДМФ) в потенциостатическом режиме при потенциале $E = -2,9$ В (относительно неводного хлорсеребряного электрода (ХСЭ)) в течение 30 минут. Концентрация добавки фторида лития, вводимой в раствор соли лантана, составляла 14 г/л, содержание фуллерена $C_{60} = 28,1$ г/л.

Смещение бестоковых потенциалов $Li_xLa_yMn_{1-y}O_{2-\delta}F_\delta$ и $Li_xLa_yMn_{1-y}O_2(C_{60})_n$ в отрицательную сторону при увеличении концентрации в растворе как LiF, так и C_{60} (рис. 1) связано с тем, что наряду с внедрением лантана и лития происходит внедрение ионов F^- и фуллерена. Последнее подтверждается результатами и спектрами характеристического излучения (рис. 2).

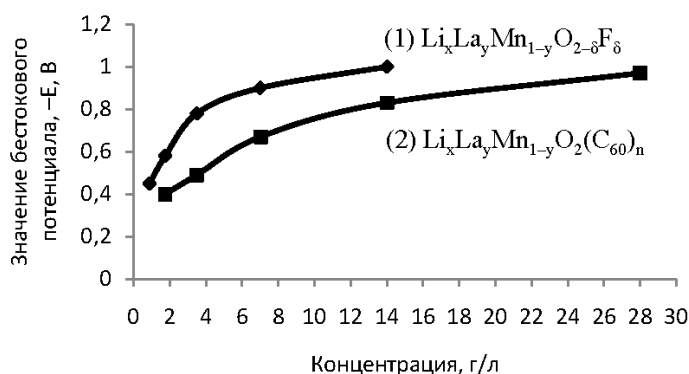


Рис. 1. Зависимость бестокового потенциала электродов $Li_xLa_yMn_{1-y}O_{2-\delta}F_\delta$ (1) и $Li_xLa_yMn_{1-y}O_2(C_{60})_n$ от концентрации добавки соответственно LiF (1) и C_{60} (2) в 0,5 М раствора салицилата лантана в ДМФ

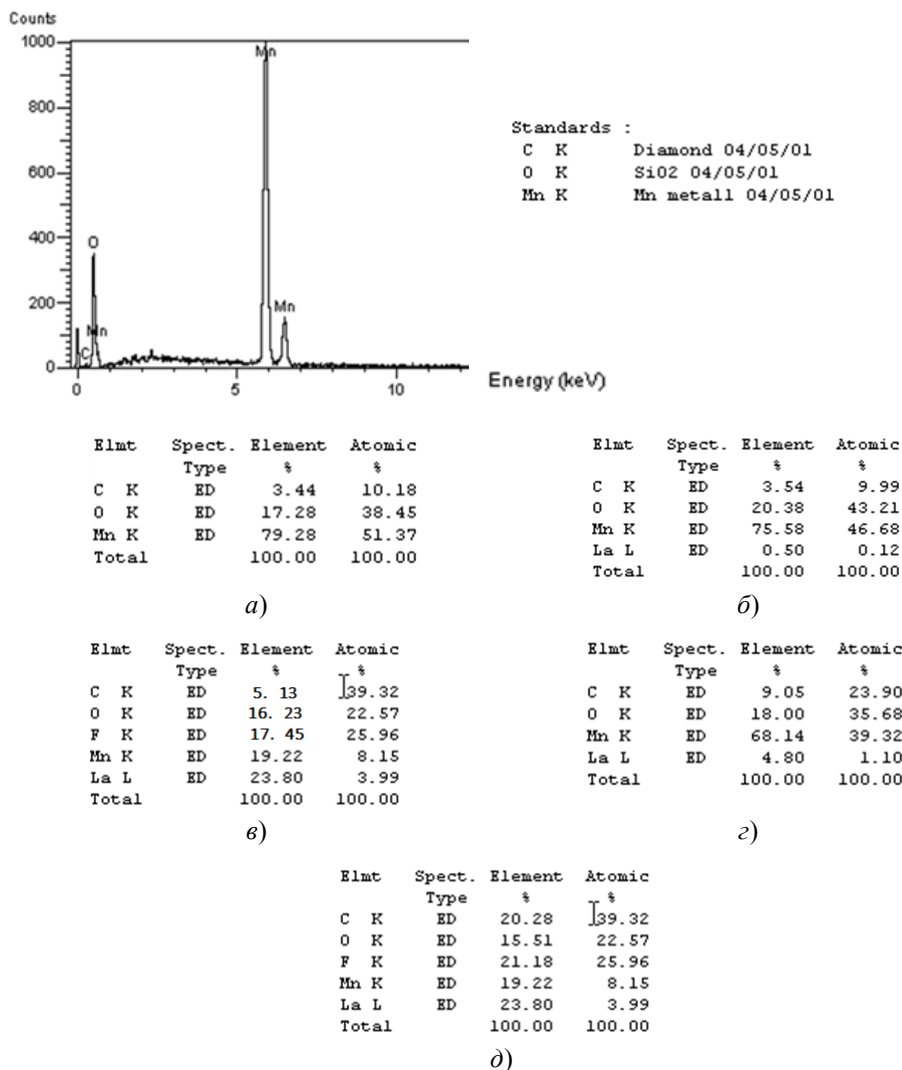


Рис. 2. Спектр характеристического излучения исходного MnO_2 , элементный состав электродов: а) MnO_2 ; б) $La_xMn_{1-y}O_2$; в) $La_yMn_{1-y}O_{2-\delta}F_\delta$; г) $La_yMn_{1-y}O_2(C_{60})_n$; д) $La_yMn_{1-y}O_{2-\delta}F_\delta(C_{60})_n$

При совместном введении фторид-ионов и фуллерена в раствор салицилата лантана эффект значительно усиливается и отрицательное значение $E_{\delta/T}$ $Li_xLa_yMn_{1-y}O_{2-\sigma}F_\sigma(C_{60})_n$ -электрода возрастает почти вдвое (рис. 3). Это позволяет говорить о синергизме совместного влияния фуллерена и фторид-ионов в составе $Li_xLa_yMn_{1-y}O_{2-\sigma}F_\sigma(C_{60})_n$ -электрода.

В исследованном интервале концентраций фторида и фуллерена (см. рис. 1, 3) бестоковые потенциалы $Li_xLa_yMn_{1-y}O_{2-\sigma}F_\sigma$ - и $Li_xLa_yMn_{1-y}O_2(C_{60})_n$ -электродов практически перестают зависеть от концентрации добавок. Смещение потенциала $E_{\delta/T}$ в отрицательную сторону однозначно указывает на участие катионов La^{3+} , C_{60} , LiF в формировании новой структуры с более высоким электроотрицательным потенциалом (см. рис. 1, 3), что способствует внедрению большего количества катионов $La^{3+} Li^+$.

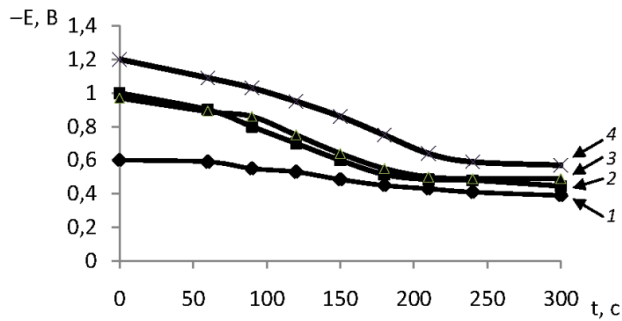


Рис. 3. Бестоковые хронопотенциограммы электродов $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ (1), $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\delta}\text{F}_\delta$ (2), $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$ (3) и $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\delta}\text{F}_\delta(\text{C}_{60})_n$ (4) в 0,8 М раствора LiClO_4 в смеси ПК + ДМЭ (1:1)

Модифицирование литием осуществляли в 0,8 М раствора перхлората лития в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана в соотношении 1:1 при потенциале $E = -2,9$ В в течение 1 часа. Результаты сравнительного исследования отдельного и совместного влияния используемых добавок соли лантана, фуллерена и фторид-ионов (рис. 4, 5) на литируемость изготовленных электродов хорошо согласуются с результатами бестоковой хронопотенциометрии в части увеличения лития в составе электрода и повышения его емкости по литию.

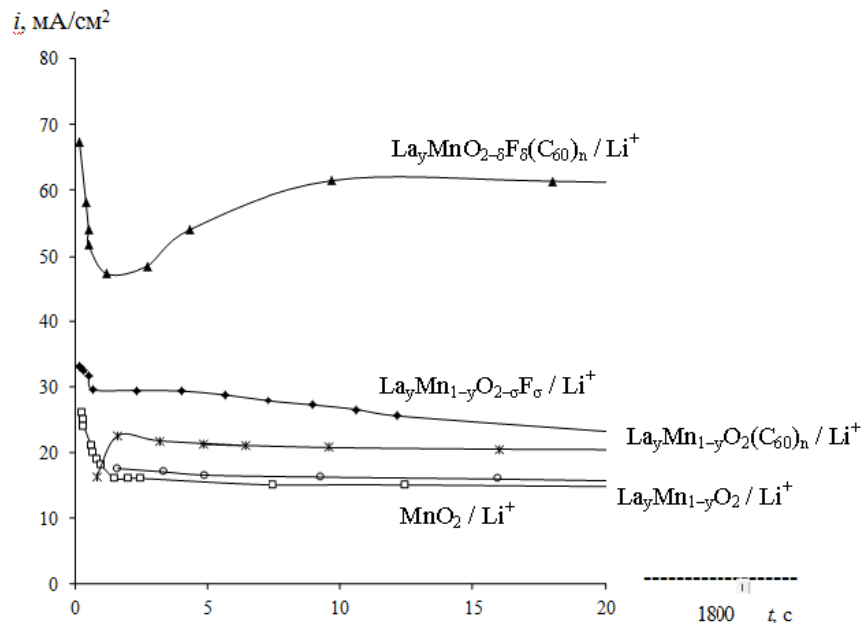


Рис. 4. Ход $i-t$ -кривых внедрения Li^+ при $E = -2,9$ В в MnO_2 - и $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электроды, изготовленные путем катодной обработки в 0,5 М раствора салицилата лантана в ДМФ в отсутствие и при введении в раствор добавок LiF (14 г/л) и фуллерена C_{60} (28,1 г/л). Время катодной обработки во всех случаях составило 30 минут

Модифицированные электроды циклировали в гальваностатическом и потенциодинамическом режимах. После каждого цикла заряда/разряда в гальваностатическом режиме рассчитывали удельную емкость (табл. 1).

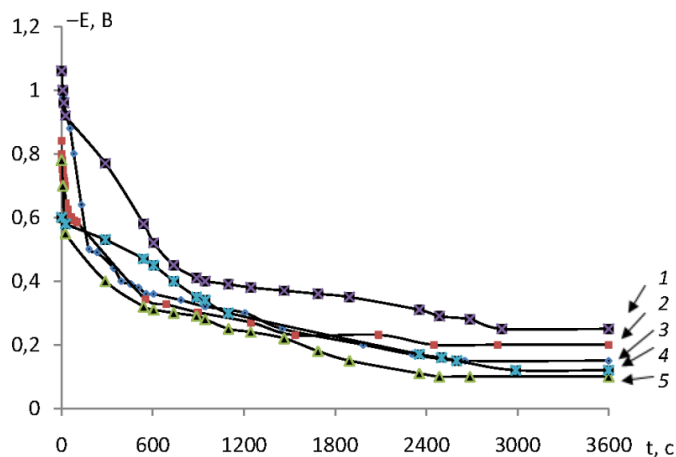


Рис. 5. Гальваностатические кривые модифицированных диоксидномарганцевых электродов в растворе 0,8 М LiClO₄ в смеси ПК + ДМЭ (при плотности тока $i = 0,05 \text{ mA/cm}^2$): 1 – Li_xLa_yMn_{1-y}O_{2-σ}F_σ(C₆₀)_n; 2 – Li_xLa_yMn_{1-y}O₂(C₆₀)_n; 3 – Li_xLa_yMn_{1-y}O_{2-σ}F_σ; 4 – Li_xLa_yMn_{1-y}O₂; 5 – Li_xMnO₂

Таблица 1

Значения удельной емкости заряда/разряда в зависимости от номера цикла при гальваностатическом режиме ($i_p = 0,05 \text{ mA/cm}^2$), конечный потенциал разряда $E_p = -(0,2 \pm 0,1) \text{ В}$

| Электрод | Номер цикла N | Удельная разрядная емкость Q_p , мАч/г | Удельная зарядная емкость Q_z , мАч/г | Отдача по емкости, % |
|---|---------------|--|---|----------------------|
| Li _x MnO ₂ | 1 | 218,7 | 240,0 | 91,1 |
| | 5 | 128,4 | 240,0 | 53,5 |
| | 10 | 39,3 | 240,0 | 16,4 |
| | 100 | 20,0 | 240,0 | 8,3 |
| Li _x La _y Mn _{1-y} O ₂ | 1 | 173,0 | 240,0 | 72,1 |
| | 5 | 137,3 | 240,0 | 57,2 |
| | 50 | 70,5 | 240,0 | 29,4 |
| | 100 | 38,6 | 240,0 | 16,1 |
| Li _x La _y Mn _{1-y} O _{2-σ} (C ₆₀) _n | 1 | 182,5 | 240,0 | 82 |
| | 5 | 132,5 | 240,0 | 55 |
| | 50 | 88,3 | 240,0 | 36,8 |
| | 100 | 72 | 240,0 | 30 |
| Li _x La _y Mn _{1-y} O _{2-σ} F _σ | 1 | 176 | 240 | 74 |
| | 5 | 144,0 | 240 | 60 |
| | 50 | 105,6 | 240 | 44 |
| | 100 | 53,2 | 240 | 22,5 |
| Li _x La _y Mn _{1-y} O _{2-σ} F _σ (C ₆₀) _n | 1 | 180,6 | 240 | 75,2 |
| | 5 | 141,4 | 240 | 58 |
| | 10 | 50,6 | 240 | 21,1 |
| | 100 | 40,8 | 240 | 16,8 |

Циклические потенциодинамические кривые (рис. 6) для каждого из модифицированных диоксидномарганцевых электродов Li_xMnO₂, Li_xLa_yMn_{1-y}O₂,

$\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\sigma}\text{F}_\sigma$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\sigma}\text{F}_\sigma(\text{C}_{60})_n$ снимали в диапазоне потенциалов от -4 до -1 В при скорости развертки потенциала 80 мВ/с.

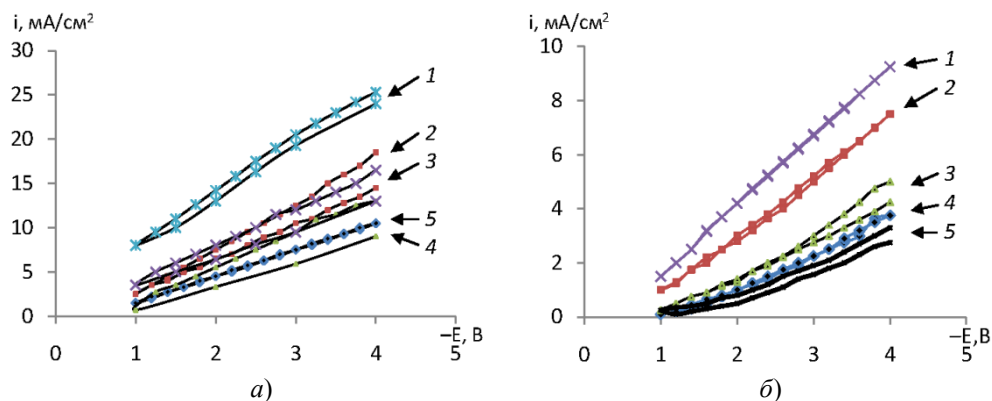


Рис. 6. Влияние состава материала модифицированных диоксидномарганцевых электродов: 1 – $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\sigma}\text{F}_\sigma(\text{C}_{60})_n$; 2 – $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\sigma}\text{F}_\sigma$; 3 – $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$; 4 – $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$; 5 – Li_xMnO_2 на ход циклических потенциодинамических поляризационных кривых (ЦПДК) на первом цикле (а), на ход ЦПДК на сотом цикле (б) при скорости развертки потенциала 80 мВ/с

Состав электродов исследовали с помощью рентгенофазового анализа и метода сканирующей электронной микроскопии.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН 3.0 в фильтрованном FeK_α -излучении с фокусировкой по Бреггу – Брентано. По перераспределению дифракционных максимумов анализировали изменение фазового состава и проводили идентификацию структуры образующихся фаз. Кроме того, были сняты рентгеновские дифрактограммы изготовленных образцов электродов $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\delta}\text{F}_\delta$ на дифрактометре «Rigaku ФМАХ 2200/РС» (рис. 7). Для статистического анализа дифракционных максимумов составляли таблицу распределения кристаллографических плоскостей в спектре дифракционных максимумов. Идентификацию вещества осуществляли по набору значений d/n путем сравнения экспериментальных значений d/n с эталонными образцами [17]. Для анализа дифрактограмм использовали базу данных РС PDFWIN, v. 2.02, 1999, Международного Центра по дифракционным данным (JCPDS).

Морфологию поверхности рабочих образцов исходного MnO_2 , La_yMnO_2 , $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\delta}\text{F}_\delta$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\delta}\text{F}_\delta(\text{C}_{60})_n$, в том числе и сколов, исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-5900LV фирмы JEOL (рис. 8). Одновременно снимали спектры характеристического рентгеновского излучения (см. рис. 2), которые позволили получить карты распределения элементов на отдельных участках образцов и провести расчеты концентраций элементов на микроучастках образцов диоксида марганца MnO_2 до и после катодной обработки в растворе салицилата лантана La_yMnO_2 , а также образцов $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ до и после введения добавок $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\delta}\text{F}_\delta(\text{C}_{60})_n$ фторида лития $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\delta}\text{F}_\delta$ и фуллерена $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$ (рис. 8).

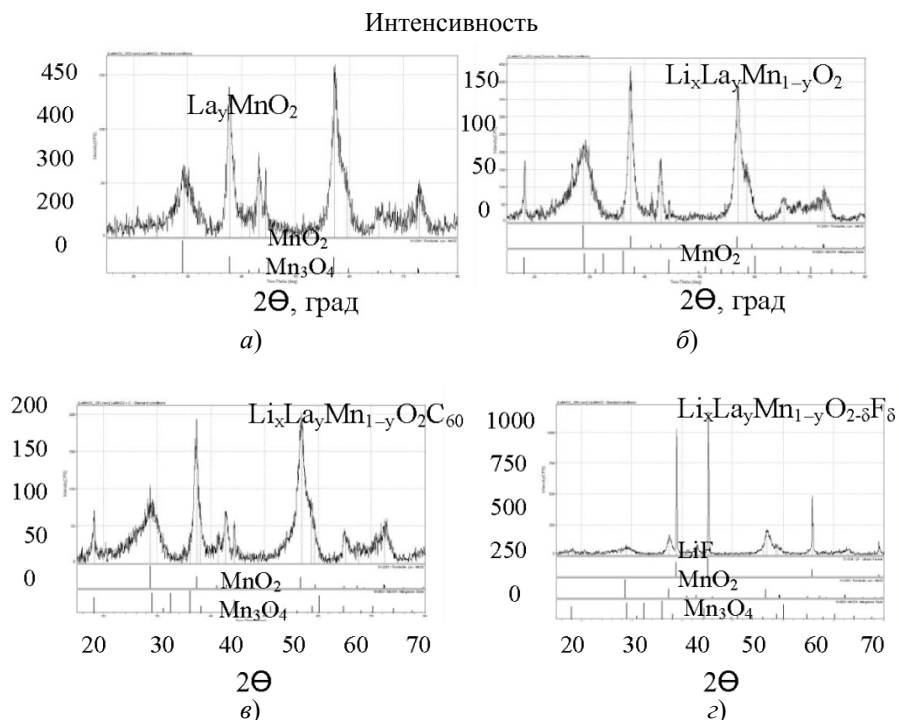


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы образцов, исследованных на «Rigaku ФМАХ 2200/РС»: а – La_yMnO_2 ; б – $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$; в – $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$; г – $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\delta}\text{F}_\delta$

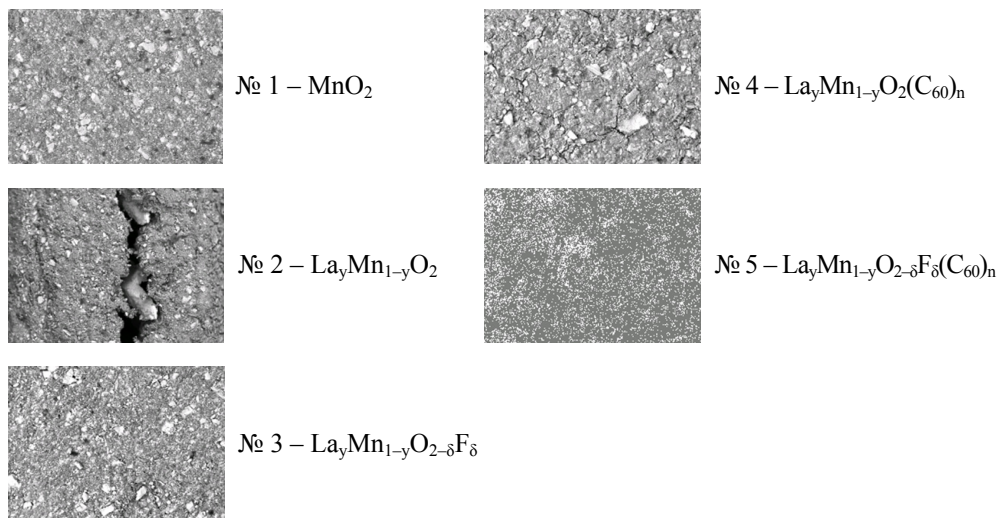


Рис. 8. Микрофотографии поверхности образца исходного MnO_2 (№ 1) и образца MnO_2 , обработанного в растворе салицилата лантана (№ 2), с добавками фторида лития (№ 3), фуллереновой сажи (№ 4), а также их смеси (№ 5)

Результаты и обсуждение

Известно, что катод на основе стехиометрической шпинели, LiMn_2O_4 , обнаруживает значительную потерю емкости при циклировании, в то время

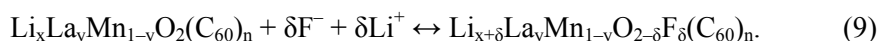
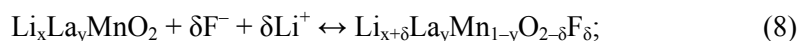
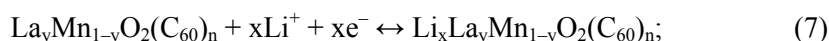
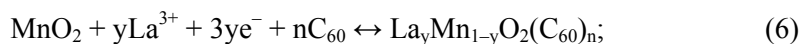
как для шпинели нестехиометрического состава потери емкости при циклировании значительно меньше [13].

Представленные на рис. 1, 3–5 данные о влиянии состава модифицированного MnO_2 -электрода на его потенциал в разомкнутой цепи и при поляризации в рабочем растворе хорошо согласуются в части увеличения емкости по литию с результатами циклирования в гальваностатическом (см. табл. 1) и потенциодинамическом (см. рис. 6) режимах и с данными по идентификации состава и структуры разработанных электродов (см. рис. 2, 7, 8). Установленное увеличение токовой нагрузки в ряду электродов $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\delta}\text{F}_\sigma$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\delta}\text{F}_\sigma(\text{C}_{60})_n$, их емкости по литию и лантану, степени обратимости при циклировании и обнаруженное перераспределение количества внедренных лантана, фуллерена, фторид-ионов при совмещении вводимых добавок (в атом. %) однозначно указывают на участие в электрохимическом процессе интеркалирования-деинтеркалирования лития всех составляющих компонентов (MnO_2 , La^{3+} , F^- , C_{60}) и значительное увеличение емкостных характеристик в процессе циклирования. Следует отметить, что в интервале от 50 до 100 циклов (см. рис. 6) емкостные характеристики практически перестают меняться и возрастают в ряду $\text{Li}_x\text{MnO}_2 < \text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2 < \text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n < \text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\delta}\text{F}_\sigma < \text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\delta}\text{F}_\sigma(\text{C}_{60})_n$.

Циклирование в заданном постоянном диапазоне потенциалов от -4 до -1 В характеризуется линейным ходом ЦПДК (см. рис. 6), что указывает на высокую обратимость электродов. Плотность тока на первом цикле при смещении потенциала от -1 до -4 В возрастает от $2,5$ до 18 мА/см^2 . На 100 цикле плотность тока при -1 В снижается до $0,5 \text{ мА/см}^2$, а при $E_p = -4$ В составляет $\approx 4 \text{ мА/см}^2$. Таким образом, величина $\Delta i/\Delta E$ меняется от $5,2$ на 1 цикле до $\sim 1,2 \text{ мА} \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ на 100 цикле. Это позволяет говорить не только о значительном насыщении решетки MnO_2 внедряющимися частицами La^{3+} , Li^+ и F^- , но и об участии фуллерена в этом процессе, что нашло подтверждение в результатах микроструктурных исследований, рентгенофазового анализа (см. рис. 2, 7, 8).

При интервале ΔE циклирования от -2 до $-4,5$ В величина ($\Delta i/\Delta E$) уменьшается до $3,6 \text{ мА В}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Таким образом, снижается проводимость модифицированного слоя вследствие заполнения вакансий в MnO_2 -решетке катионами La^{3+} , Li^+ и внедрением F^- -ионов в кислородную подрешетку.

Согласно сравнительным данным по характеристикам зарядно-разрядных циклов для модифицированного лантаном образца $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ и образцов, модифицированных фторид-ионами и фуллереном на стадии предобработки лантаном, и спектрам характеристического излучения (см. рис. 2), снятым после циклирования и позволившим определить элементный состав образцов, наибольшие значения плотности тока и, соответственно, емкость по литию при одинаковой длительности процесса наблюдаются при одновременном введении в раствор салицилата лантана на стадии предобработки добавок фуллереновой сажи и фторида лития (см. рис. 5). Время разряда электродов до 0 В в этом случае возрастает в два-три раза по сравнению с исходным MnO_2 -электродом. Обнаруженный синергетический эффект от совместного влияния добавок фуллереновой сажи и фторида лития в растворе соли лантана очевидно обусловлен протеканием следующих реакций:



Наибольшая отдача по емкости и наименьшая скорость деградации характерна для образцов, модифицированных лантаном совместно с добавками фторида лития и фуллерена.

Полученные данные по анализу влияния добавки фуллерена в электролит при модифицировании MnO_2 -электрода лантаном на процесс последующего интеркалирования-деинтеркалирования лития позволяет сделать вывод об эффективности использования фуллерена в качестве модификатора, позволяющего повысить сохранность заряда на электроде, тем самым увеличить длительность циклирования. Модифицирование фуллереном на стадии предобработки MnO_2 -электрода позволяет получить материалы с наименьшими ограничениями по диффузии лития, с большой токопроводимостью и наименьшим сопротивлением.

Список литературы

1. **Попова, С. С.** Горизонты электрохимических технологий / С. С. Попова // Актуальные проблемы электрохимической технологии : сб. ст. молодых ученых. – Саратов : СГТУ, 2008. – С. 3–6.
2. **Попова, С. С.** Влияние природы редкоземельного металла на кинетику электрохимических процессов на MnO_2 -электродах в апротонных органических растворах / С. С. Попова, Р. К. Францев, Е. С. Гусева // Электрохимическая энергетика. – 2011. – Т. 11, № 2. – С. 108–111.
3. **Беспалова, Ж. И.** Рентгенографические исследования состава титанового анода с электрокаталитическим покрытием на основе оксидов кобальта, марганца и никеля / Ж. И. Беспалова, В. В. Иванов, И. В. Смирницкая, Л. Н. Фесенко, Ю. Д. Кудрявцев // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, № 2. – С. 244–248.
4. **Францев, Р. К.** Электрохимическое интеркалирование MnO_2 -электрода в апротонных органических растворах солей редкоземельных элементов / Р. К. Францев, С. С. Попова, Е. С. Гусева // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54, № 5. – С. 94–98.
5. **Чуриков, А. В.** Электрохимические свойства шпинелей $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Me}_y\text{O}_4$ ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$) как катодных материалов для литий-ионного аккумулятора / А. В. Чуриков, Э. Н. Качибая, В. О. Сычева, И. А. Иванищева, Р. И. Имнадзе, Т. В. Панкидзе, А. В. Иванищев // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 2. – С. 185–192.
6. **Йи, Т.-Ф.** Кинетика электрохимической интеркаляции ионов лития для получения катодного материала – шпинели $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ / Т.-Ф. Йи, Ч. Я. Ли, Я.-П. Жу, Р.-С. Жу, Ж. Шу // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 2. – С. 236–242.
7. **Chang-chung, Jang.** Charge – discharge characteristics of composite MnO_2 cathode doped with metal oxides / Jang Chang-chung, Li Sheng-xian, Shi Zhong, Shi Zhong, Yang Hang-xi // 6th Int. Meet. Lithium Batteries. – Mag. 10–15: Extend. Abstr. and Program. – Münster, 1992. – С. 315–317.
8. **Delmas, C.** The cycling properties of the $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ electrode / C. Delmas, L. Saadoune, A. Rougier // 6th Int. Meet. Lithium Batteries. – Mag. 10–15: Extend. Abstr. and Program. – Münster, 1992. – С. 350–352.

9. **Arbizzani, C.** Lithium/polymer/polymer solid-state-rechargeable batteries / C. Arbizzani, A. M. Marinangeli, M. Mastragostino, L. Meneghello, T. Hamaide, A. Guyot // 6th Jnt. Meet. Lithium Batteries. – Mag. 10–15: Extend. Abstr. and Program. – Münster, 1992. – С. 256–258.
10. **Куренкова, М. Ю.** Фторуглеродные катоды для литиевых источников тока / М. Ю. Куренкова, Е. С. Гусева, С. С. Попова, К. Р. Касимов // Электрохимическая энергетика. – 2005. – Т. 5, № 4. – С. 263–265.
11. **De Boni, R.** Lithium battereum / R. De Boni // Elektrotechnik (Schuceiz). – 1988. – Vol. 39, № 3. – P. 77–78.
12. **Eberts, K.** Nur fuenf Prozent in zehn Jahren. Eigenschaften neuerer Lithiumbatterien / K. Eberts // Electrotechnik (BRD). – 1987. – Bd. 9, № 14. – S. 28–30, 32–33.
13. **Чурикова, А. В.** Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах / А. В. Чурикова // Тез. докл. VII Междунар. конф. (Серпухов, 24–28 июня 2002 г.). – Серпухов, 2002. – С. 35–44.
14. **Борисов, С. В.** Стабильные катионные каркасы в структурах фторидов и оксидов / С. В. Борисов, Н. В. Подберезская. – Новосибирск : Наука, 1984. – С. 65.
15. **Гольдт, И. В.** Синтез и физико-химические свойства фторида фуллерена C₆₀F₁₈ / И. В. Гольдт, Н. И. Денисенко, А. В. Стрелецкий // «Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials» ICHMS' 2003: VIII Intern. Confer. (Sudak, Crimea, Ukraine, Sept. 14–20, 2003). – Kiev : IHSE, 2003. – С. 634–635.
16. **Архангельский, И. В.** Электрохимическая интеркаляция фуллеренов / И. В. Архангельский, Е. В. Скокан, А. В. Егоров, Ю. А. Добровольский, Л. С. Леонова // «Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials» ICHMS' 2003: VIII Intern. Confer. (Sudak, Crimea, Ukraine, Sept. 14–20, 2003). – Kiev : IHSE, 2003. – С. 578–581.
17. **Плэмбек, Дж.** Электрохимические методы анализа : пер. с англ. / Дж. Плэмбек. – М. : Мир, 1985. – 496 с.

References

1. Popova S. S. *Aktual'nye problemy elektrokhimicheskoy tekhnologii: sb. st. molodykh uchennykh* [Topical problems of electrochemical technology]. Saratov: SGTU, 2008, pp. 3–6.
2. Popova S. S., Frantsev R. K., Guseva E. S. *Elektrokhimicheskaya energetika* [Electrochemical energetics]. 2011, vol. 11, no. 2, pp. 108–111.
3. Bepalova Zh. I., Ivanov V. V., Smirnitskaya I. V., Fesenko L. N., Kudryavtsev Yu. D. *Zhurnal prikladnoy khimii* [The journal of applied chemistry]. 2010, vol. 83, no. 2, pp. 244–248.
4. Frantsev R. K., Popova S. S., Guseva E. S. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [University proceedings. Chemistry and chemical technology]. 2011, vol. 54, no. 5, pp. 94–98.
5. Churikov A. V., Kachibaya E. N., Sycheva V. O., Ivanishcheva I. A., Imnadze R. I., Pankidze T. V., Ivanishchev A. V. *Elektrokhiimiya* [Electrochemistry]. 2009, vol. 45, no. 2, pp. 185–192.
6. Yi T.-F., Li Ch. Ya., Zhu Ya.-R., Zhu R.-S., Shu Zh. *Elektrokhiimiya* [Electrochemistry]. 2010, vol. 46, no. 2, pp. 236–242.
7. Chang-chung Jang., Li Sheng-xian, Shi Zhong, Yang Hang-xi. *6th Jnt. Meet. Lithium Batteries. Mag. 10–15: Extend. Abstr. and Program.* Münster, 1992, pp. 315–317.
8. Delmas C., Saadoun L., Rougier A. *6th Jnt. Meet. Lithium Batteries. Mag. 10–15: Extend. Abstr. and Program.* Münster, 1992, pp. 350–352.
9. Arbizzani C., Marinangeli A. M., Mastragostino M., Meneghello L., Hamaide T., Guyot A. *6th Jnt. Meet. Lithium Batteries. Mag. 10–15: Extend. Abstr. and Program.* Münster, 1992, pp. 256–258.

10. Kurenkova M. Yu., Guseva E. S., Popova S. S., Kasimov K. R. *Elektrokhimicheskaya energetika* [Electrochemical energetics]. 2005, vol. 5, no. 4, pp. 263–265.
11. De Boni R. *Elektrotechnik* (Schuceiz) [Electrician]. 1988, vol. 39, no. 3, pp. 77–78.
12. Eberts K. *Elektrotechnik* (BRD) [Electrician]. 1987, vol. 9, no. 14, pp. 28–30, 32–33.
13. Churikova A. V. *Tez. dokl. VII Mezhdunar. konf. (Serpukhov, 24–28 iyunya 2002 g.)* [Proceedings of VII International conference (Serpukhov, 24th–28th June 2002)]. Serpukhov, 2002, pp. 35–44.
14. Borisov S. V., Podberezhskaya N. V. *Stabil'nye kationnye karkasy v strukturakh fluoridov i oksidov* [Stable cationic frameworks in structures of fluorides and oxides]. Novosibirsk: Nauka, 1984, p. 65.
15. Gol'dt I. V., Denisenko N. I., Streletskiy A. V. “Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials” *ICHMS' 2003: VIII Intern. Confer. (Sudak, Crimea, Ukraine, Sept. 14–20, 2003)*. Kiev: IHSE, 2003, pp. 634–635.
16. Arkhangel'skiy I. V., Skokan E. V., Egorov A. V., Dobrovolskiy Yu. A., Leonova L. S. “Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials” *ICHMS' 2003: VIII Intern. Confer. (Sudak, Crimea, Ukraine, Sept. 14–20, 2003)*. Kiev: IHSE, 2003, pp. 578–581.
17. Plembek Dzh. *Elektrokhimicheskie metody analiza: per. s angl.* [Electrochemical analysis methods: translation from English]. Moscow: Mir, 1985, 496 p.

Попова Светлана Степановна

доктор химических наук, профессор,
кафедра химической технологии,
Энгельский технологический институт
(филиал) Саратовского государственного
технического университета
им. Ю. А. Гагарина (Россия,
г. Энгельс, ул. Площадь свободы, 17)

E-mail: eti@techn.sstu.ru

Popova Svetlana Stepanovna

Doctor of chemical sciences, professor,
sub-department of chemical technology,
Engels Technological Institute (branch)
of Saratov State Technical University
named after Y. A. Gagarin (17 Ploshchad
Svobody street, Engels, Russia)

Гусева Екатерина Станиславовна

кандидат химических наук, докторант,
инженер 2 категории, кафедра
химической технологии, Энгельский
технологический институт (филиал)
Саратовского государственного
технического университета
им. Ю. А. Гагарина (Россия, г. Энгельс,
ул. Площадь свободы, 17)

E-mail: kett-lada@mail.ru

Guseva Ekaterina Stanislavovna

Candidate of chemical sciences, doctoral
candidate, 2nd category engineer,
sub-department of chemical Technology,
Engels Technological Institute (branch) of
Saratov State Technical University
named after Y. A. Gagarin (17 Ploshchad
Svobody street, Engels, Russia)

Францев Роман Константинович

кандидат химических наук, начальник
лаборатории, Центральный научно-
исследовательский институт
машиностроения (Россия, г. Королев,
ул. Пионерская, 4)

E-mail: frantsev@bk.ru

Frantsev Roman Konstantinovich

Candidate of chemical sciences, head of
laboratory, Central Research Institute of
Machine Building (4 Pionerskaya street,
Korolyov, Russia)

УДК 541-138

Попова, С. С.

Электрохимическое интеркалирование лантана и фуллера из неводных фторидсодержащих растворов – новое перспективное направление повышения емкости $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электрода / С. С. Попова, Е. С. Гусева, Р. К. Францев // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2016. – № 3 (15). – С. 64–78. DOI: 10.21685/2307-9150-2016-3-7