

УДК 669.177.035.4

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК В НЕВОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ MnO_2 -ЭЛЕКТРОДА

Гусева Е.С., Попова С.С., Францев Р.К.

Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» (ЭТИ СГТУ), e-mail: kett-lada@mail.ru

Рассмотрено влияние фуллерена и фторид-ионов на процесс электрохимического модифицирования диоксид-марганцевого электрода лантаном и литием в апротонном органическом электролите методом катодного внедрения (интеркалирования). Установлена природа продуктов внедрения и характер зависимости кинетических характеристик процесса от величины потенциала, температуры и длительности поляризации. Впервые получены емкостные характеристики модифицированного MnO_2 -электрода с поверхностными слоями состава $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2\text{F}$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2\text{F}(\text{C}_{60})_n$. Наличие лития, лантаноида (лантан), фуллерена (C_{60}) и фторид-ионов (F^-) в модифицированных поверхностных слоях MnO_2 -электрода установлено путем измерения потенциала без тока $E_{\text{от}}$ и представлено как доказательство методами ВИМС, рентгенофотонной спектроскопии, рентгенофазового анализа и также методом сканирующей электронной микроскопии. Предложен механизм процесса внедрения лития и лантана из растворов, содержащих фуллерен и фторид-ионы.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, ДМФА (диметилформамид), лантаноиды, фторид лития, фуллерен, интеркалирование, катодное внедрение, диоксид марганца

THE INFLUENCE OF ADDITIONS INTO NON-AQUEOUS SOLUTIONS ON MnO_2 ELECTRODE ELECTROCHEMICAL MODIFYING

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

Engels technological Institute (branch) of Federal State-Funded Educational Institution «Saratov State Technical University named after Gagarin Yu.A.», e-mail: kett-lada@mail.ru

The influence of fullerene and fluoride ions on the process of electrochemical manganese dioxide electrode modification with lanthanum and lithium in aprotic organic electrolyte by the method of cathode introduction was considered. The nature of introduction products and the dependence character of the kinetic process characteristics from the potential value, temperature and duration of polarization were established. For the first time the capacitive characteristics of the modified MnO_2 electrode with superficial layers of $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2\text{F}$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2\text{F}(\text{C}_{60})_n$ were obtained. The presence of lithium, lanthanum, fullerenes and fluoride ions in the modified superficial layers of MnO_2 electrode was established by measuring a current-free potential and was confirmed by BIMS, X-ray spectroscopy, XFES diffraction and scanning electron microscopy. The mechanism of the implementation process of lithium and lanthanum from a solutions containing fullerene and fluoride ions was proposed.

Keywords: lithium-ion accumulator, DMFA (dimethylformamide), lanthanides, lithium fluoride, fullerene, intercalation, cathode introduction, manganese dioxide

Теоретический анализ

На пороге XXI века литиевые аккумуляторы в повседневной реальности стали уверенно теснить традиционные химические источники тока (ХИТ) [1]. Однако использование в них в качестве материала отрицательного электрода металлического лития не получило своего развития вследствие образования на литии при контакте с окружающей средой пассивирующей пленки, а также дендритообразования и инкапсулирования, что неизбежно ведет к снижению коэффициента использования зарядной емкости и срока службы электрода. Более эффективным оказалось использование сплавов лития с более электроположительными металлами (серебро, алюминий, кадмий, магний, свинец, цинк, кремний, сплавы Вуда и другие) [2]. Наиболее перспективным оказался сплав лития с алюминием. Однако из-за низкой морфологической ста-

бильности этот сплав при циклировании довольно быстро разрушается, что также не могло устроить потребителя. Поэтому поиск энергоёмких электрохимических систем с высокой эффективностью циклирования по литию остаётся не менее актуальным и в настоящее время. В настоящее время большая часть работ посвящена разработке способов модифицирования литий-содержащих сплавов, их оксидов и оксофторидов, обеспечивающих стабильность их структуры и, соответственно, их циклируемость. Среди ряда перспективных направлений поиска можно выделить разработку технологий, основанных на активации электродов литиевых аккумуляторов (ЛА) посредством механических, физико-химических и электрохимических способов обработки. Один из наиболее эффективных способов активации связан с появлением нового направления в теории и технологии ЛА – это способ, основанный на ис-

пользовании метода электрохимического внедрения, который позволяет реализовать высокую циклируемость электродов [3]. Обратимая работа электродов в этом случае обеспечивается благодаря принципиально новому подходу к подбору активных материалов, основанному на том, что в этом случае как положительный (литированные оксиды и оксофториды переходных металлов, так и отрицательный (сплавы лития и его соединения с углеродом) электроды являются своеобразными «резервуарами» для ионов лития, участвующих в переносе зарядов между электродами. При разряде ионы Li^+ покидают анод и перемещаются к катоду, где по каналам, туннелям, межслоевым пространствам кристаллической решетки материала катода внедряются в структуру электрода с образованием соединений внедрения Li_xMeA_y (A: O, S, Se...) вследствие изменения валентности потенциалоопределяющего переходного металла (Me: Cr, Ni, V, Mn, Nb, Pb и др.). При заряде ионы лития покидают решетку Li_xMeA_y и восстанавливаются по механизму электрохимического внедрения на отрицательном электроде из сплава лития (LiAl и др.) [4].

Все вышесказанное предопределило цель данного исследования – выявление роли электрохимически активных добавок в электролит и установление закономерностей, обеспечивающих улучшение электрохимических характеристик литированного MnO_2 электрода путем модифицирования его по методу катодного внедрения катионов РЗЭ, анионов F^- и фуллерена C_{60} , как особой формы углерода, обладающей электрохимической активностью [5]. Это может позволить решить проблему отрицательного влияния процесса диспропорционирования ионов марганца (IV) и связанного с этим искажения кристаллической решетки MnO_2 как вследствие возможного влияния эффекта Яна – Теллера [6], так и растворения активного материала катода.

Повышению донорной активности ионов фтора по отношению к ионам лантана и его аналогов должна способствовать достаточно высокая адсорбционная активность высокомолекулярных фуллеренов, их способность переходить в анионную форму и образовывать эндоэдральные (с лантаном и литием) и экзоэдральные (с фтором) соединения [7]. Согласно данным ЯМР и РСА [5], это приводит к росту плотности донорных состояний ионов фтора – в соединении состава $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ все ионы фтора размещаются на одной полусфере молекулы C_{60} , что делает возможным существование донорно-акцепторных комплексов с наиболее долгим временем жизни.

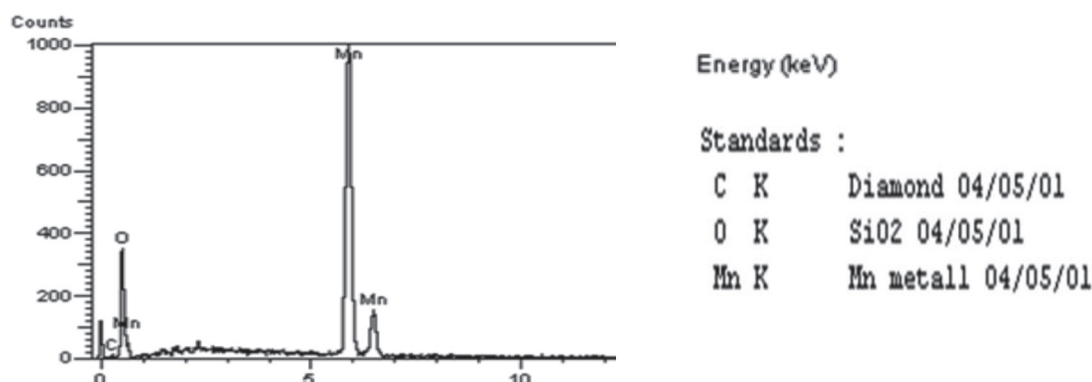
Исходя из вышесказанного, исследование влияния добавок фуллерена совместно с ионами фтора в органические апротонные растворы солей лантана и лития на кинетику внедрения ионов La^{3+} в подрешетку марганца, а также на способность ионов La^{3+} и Li^+ накапливаться во фторированных сферах фуллерена C_{60} и на электрохимическое поведение модифицированного MnO_2 -электрода в условиях циклирования, является актуальным.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования служили исходные MnO_2 электроды, полученные по методике [8] и модифицированные по методу катодного внедрения электроды: Li_xMnO_2 , $\text{Li}_x\text{LaMn}_{1-y}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{LaMn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\sigma}\text{F}_\sigma$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\sigma}(\text{C}_{60})_n$. Катодное интеркалирование лантана осуществляли из раствора 0,5 М салицилата лантана в ДМФ в потенциостатическом режиме при потенциале $E = -2,9$ В (относительно неводного ХСЭ) в течение 30 минут. Выбранная концентрация добавки фторида лития в раствор соли лантана составляла 14 г/л, соответственно фуллерена $\text{C}_{60} - 28,1$ г/л.

Согласно предварительным исследованиям в растворах соли лантана с добавками фторид-ионов и фуллерена указанных концентраций были зафиксированы наиболее высокие отрицательные значения бестоковых потенциалов модифицированных диоксидомарганцевых электродов, что однозначно указывает на увеличение содержания лантана в них. Поляризационная емкость модифицированных электродов тем более резко меняется в первые 10–20 с, чем ниже концентрация добавки, но при увеличении времени контакта с раствором ($t = 20 \dots 120$ с) перестает зависеть от концентрации добавки и составляет величину $\approx 32 \pm 2$ Ф/см², что на порядок выше, чем на начальном этапе ($C_{\text{пол}} \approx 2,8 \pm 0,2$ Ф/см²). При более длительном контакте бестоковый потенциал сохраняет постоянное значение и емкость электрода стабилизируется. Повышение стабильности заряда литированного диоксида марганца при модифицировании, наряду с ионами лантана и его аналогов, фторид-ионами и фуллереном при потенциалах катодного внедрения щелочного металла согласно [7], обусловлено образованием на поверхности MnO_2 электрода слоя оксофторидов типа $\text{MnO}_{2-\sigma}\text{F}_\sigma$, которые отличаются высокой стабильностью структуры и явно выраженной устойчивостью к восстановительным процессам. Значительное накопление ионов в междоузлиях и возможность их диффузии внутри кристаллической решетки по вакансионному механизму [9] создают благоприятные условия для захвата фторид-ионов кубическими центрами ионов La^{3+} и переходом последних в тетрагональную форму.

Значительное смещение бестокового потенциала модифицированных $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\sigma}\text{F}_\sigma$ и $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$ электродов и уменьшения разрядной емкости с введением в раствор соли лантана добавок фторид-ионов и фуллерена в область более отрицательных значений благодаря электрокаталитическому действию фторид-ионов и фуллерена на процесс внедрения ионов лантана и лития и на емкость MnO_2 -электрода по лантану и литию согласуется с результатами сканирующей электронной микроскопии, согласно ранее полученным спектрам характеристического излучения (рис. 4) [10].



а)

Материал электрода	C (%)	Mn (%)	O (%)	La (%)	F (%)
MnO ₂	3,44	79,28	17,28	-	-
La _y MnO ₂	3,54	75,58	20,38	0,50	-
Li _x La _y MnO ₂	2,83	71,29	25,67	0,20	-
Li _x La _y MnO ₂ (C ₆₀) _n	9,05	68,14	18,00	4,80	-
Li _x La _y MnO _{2-δ} F _δ (C ₆₀) _n	10,28	69,22	15,51	3,80	1,18

б)

Рис. 1. а) Спектр характеристического излучения материала исходного MnO₂, б) элементный состав: MnO₂, La_xMn_{1-y}O₂, La_yMn_{1-y}O_{2-δ}F_δ, La_yMn_{1-y}O₂(C₆₀)_n, La_yMn_{1-y}O_{2-δ}F_δ(C₆₀)_n электродов

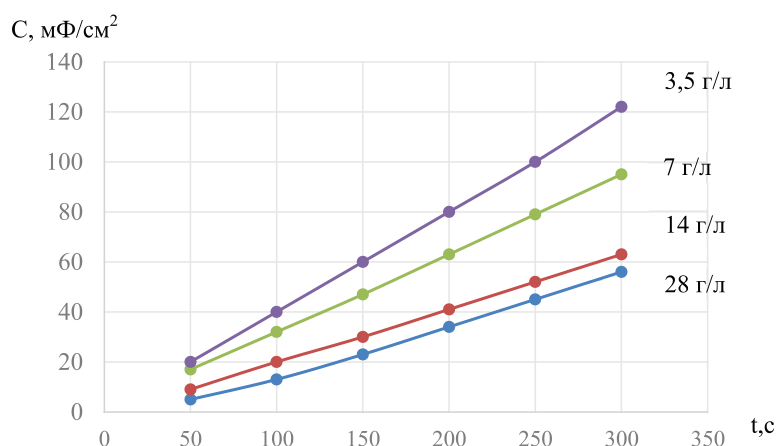
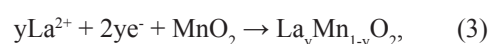
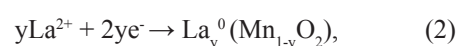
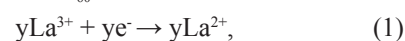


Рис. 2. Зависимость поляризационной ёмкости модифицированной La_yMn_{1-y}O₂(C₆₀)_n электрода при разряде в бестоковом режиме от содержания фуллерена в электролите

На гальваностатических кривых разряда (рис. 4) можно видеть три задержки потенциала. Характерно, что во всех случаях наибольшая ёмкость электрода достигается, когда модифицирование лантаном проводили из раствора салицилата лантана с добавками фторид-ионов и фуллерена. Значения ёмкости при заряде и разряде разработанных на основе MnO₂ модифицированных электродов приведены в таблице.

Обобщение полученных данных позволяет предложить следующую схему электрохимиче-

ских превращений на электродах MnO₂, La_yMn_{1-y}O₂, La_yMn_{1-y}O_{2-δ}F_δ, La_yMn_{1-y}O₂(C₆₀)_n, La_yMn_{1-y}O_{2-δ}F_δ(C₆₀)_n в лантан- и литий – содержащих электролитах с добавками фуллерена C₆₀ и фторид-ионов:





Значения удельной емкости заряда/разряда до $-(0,20 \pm 0,05)$ В от номера цикла в гальваностатическом режиме при ($i_p = 0,05$ мА/см²)

Электрод	Номер цикла, N	Удельная разрядная емкость Q_p , мАч/г	Удельная зарядная емкость Q_z , мАч/г	Отдача по емкости, %
Li_xMnO_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
$\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\sigma}\text{F}_{\sigma}(\text{C}_{60})_n$	1	180,6	240	75,2
	5	141,4	240	58
	10	50,6	240	21,1
	100	40,8	240	16,8

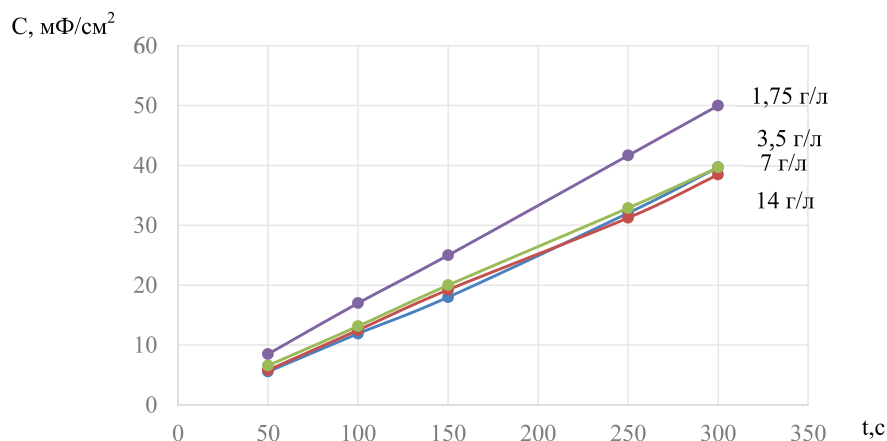


Рис. 3. Зависимость поляризационной ёмкости модифицированного $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\sigma}\text{F}_\sigma$ электрода при разряде в бестоковом режиме от концентрации фторид-ионов в электролите

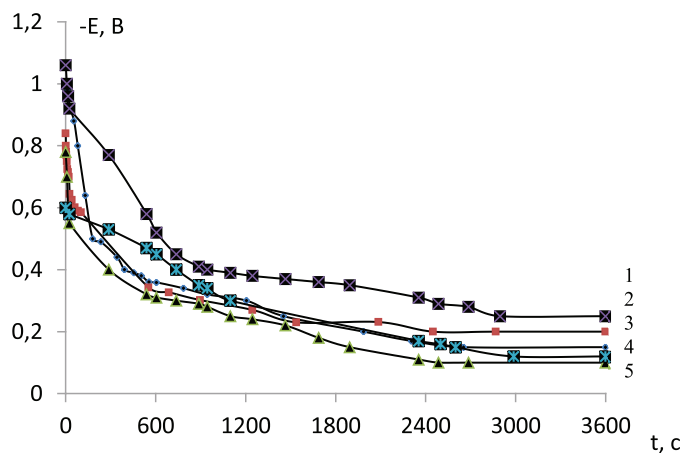
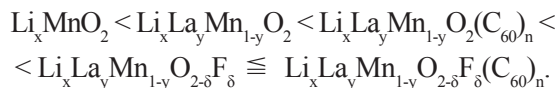


Рис. 4. Гальваностатические кривые разряда модифицированных диоксидномарганцевых электродов в растворе 0,8М LiClO₄ в смеси ПК+ДМЭ (плотность тока $i = 0,05$ мА/см²): 1 – $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\sigma}\text{F}_\sigma(\text{C}_{60})_n$; 2 – $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$; 3 – $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\sigma}\text{F}_\sigma$; 4 – $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$; 5 – Li_xMnO_2

Результаты исследования и их обсуждение

Анализ результатов циклирования разработанных электродов в гальваностатическом режиме показал, что после 50 цикла и далее до 100 (таблица) емкостные характеристики электродов перестают меняться, но влияние состава электролита модифицирования сохраняется: емкость возрастает в ряду



В потенциодинамическом режиме (80 мВ/с) плотность тока при смещении потенциала от –1 до –4 В на первом цикле повышается от 2,5 до 18 мА/см². На 100 цикле она снижается до 0,5 мА/см² при –1 В, а при –4 В составляет ≈ 4 мА/см².

Можно сделать вывод, что наибольшая отдача по емкости, наименьшая скорость деградации характерна для исследуемых образцов, модифицированных лантаном в электролите, содержащем соль лантана одновременно с добавками фторида лития и фуллерена. Полученные нами данные по влиянию добавок фуллерена и фторид-ионов в электролит лантанирования при модифицировании MnO₂-электрода лантаном на стадии предобработки позволяет получать материалы с наименьшими ограничениями по диффузии лития, с большой токопроводимостью и наименьшим сопротивлением для последующего процесса интеркалирования-деинтеркалирования ионов лития позволяет говорить об эффективности введения добавки фуллерена в сочетании с фторид-ионами в электролит лантанирования на стадии предобработки как обеспечивающего наиболее высокую сохранность заряда и увеличение длитель-

ности циклирования электрода разработанного состава.

Список литературы

1. Попова С.С. Горизонты электрохимических технологий. – Саратов: СГТУ, 2008. – С. 3–6.
2. Скудин А.М. Литий-ионные аккумуляторы: современное состояние, проблемы и перспективы / А.М. Скудин // Электрохимическая энергетика. – 2001. – Т. 1, № 1, 2. – С. 5–15.
3. Попова С.С. Влияние природы редкоземельного металла на кинетику электрохимических процессов на MnO₂ – электродах в апротонных органических растворах / С.С. Попова, Р.К. Францев, Е.С. Гусева // Электрохимическая энергетика. – 2011. – Т. 11, № 2. – С. 108–111.
4. Йи Т.-Ф. Кинетика электрохимической интеркаляции ионов лития для получения катодного материала – шпинели LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ / Т.-Ф. Йи, Ч.Я. Ли, Я.-Р. Жу, Р.-С. Жу, Ж.Шу // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 2. – С. 236–242.
5. Попова С.С. Электрохимическое интеркалирование лантана и фуллерена из неводных фторидсодержащих растворов – новое перспективное направление повышения емкости Li_xLa_yMnO₂-электрода / С.С. Попова, Е.С. Гусева, Р.К. Францев // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2016. – № 3 (15). – С. 64–78.
6. Чуриков А.В. Электрохимические свойства шпинелей Li_xMn_{2-y}Me_yO₄ (Me = Cr, Co, 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. Панидзе, А.В. Иванищев // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 2. – С. 185–192.
7. Дмитриев И.С. Симметрия в мире молекул. – Л.: «Химия», 1976. – 128 с.
8. Фирсов В.В., Чувашкин А.Н., Карташов А.В., Придатко И.А. Способ изготовления MnO₂-электрода для ХИТ. Пат.2145456 РФ МКИ 7Н01М4/08,6/16/Заявка № 3159297/09. Заявлено 31.12.86. Оpubл. 10.02.2000 // Изобретение. Полезные модели. – 2000. – № 4. – С. 463.
9. Meng Chen, Shengjun Li, Chuang Yang. Structure and electrochemical properties of La, F dual-doped LiLa_{0.01}Mn_{1.99}O_{3.99}F_{0.01} cathode materials // Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy. – 2008. – V. 15. – I. 4. – P. 468–473.
10. 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.