

ПОВЕРХНОСТНЫЕ И МЕЗОСТРУКТУРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ИОНОВ ЛИТИЯ В МОДИФИЦИРОВАННУЮ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВУЮ ШПИНЕЛЬ

И.М. Гасюк, А.М. Бойчук, М.Я. Сичка, Т.Я. Бойчук, В.А. Цап

ГВУЗ «Прикарпатский национальный университет им. Василя Стефаника»
г. Ивано-Франковск, Украина, ул. Шевченко, 57, e-mail: bojchukam@rambler.ru

Исследованы изменения электрических свойств литиевых источников тока с катодом на основе керамически синтезированной шпинели $\text{LiMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$. Применена оригинальная методика съемки импедансных спектров, позволяющая установить зависимость проводящих свойств катодной смеси от количества интеркалированного лития. Появление дополнительных полуокружностей на годографах при больших “гостевых” нагрузках связано с осаждением лития на поверхности и мезоструктурными образованиями интеркалата, которые различаются электронной проводимостью и степенью литирования.

Введение

Исследования в области литиевых источников тока (ЛИТ) в основном относятся к получению и модификации материалов для электродов (в большинстве случаев, катода) Это обусловлено важностью процесса интеркаляции при работе ЛИТ и необходимостью стабильности структуры катода – матрицы для гостевых ионов лития. В случае промышленно внедренной литий-марганцевой шпинели открытыми остаются проблемы искажений структуры при больших гостевых нагрузках ионами лития, что приводит к необратимым потерям емкости источника тока [1–3]. Для устранения этого негативного момента катионная подрешетка шпинели модифицируется за счет замещения марганца на ионы других металлов, которые отвечают определенным требованиям (величина ионного радиуса, склонность занимать окта- или тетрапозиции в структуре и т.д.) [4–11]. При этом применяются неразрушающие электрохимические методы исследования кинетики внедрения лития и изменений в структуре катодно-активного элемента, а также в электронной подсистеме катодной композиции. Среди наиболее информативных следует выделить импедансную спектроскопию, позволяющую получить комплексную информацию о сложных электронно-ионных процессах при внедрении и экстракции лития в достаточно широком частотном диапазоне. Это позволяет анализировать как электронные процессы, так и перенос массы, вызванный электростимулированной диффузией лития в матрице шпинели.

Целью данной работы является проведение импедансных исследований электрохимических ячеек с катодом на основе железозамещенной литий-марганцевой оксидной шпинели и установление изменений проводящих свойств непосредственно катодного вещества в процессе гальваностатического разряда.

Методика эксперимента

Модифицированная железом марганцевая оксидная шпинель общего состава $\text{LiMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ синтезирована по стандартной керамической технологии двойного спекания. В качестве исходных материалов использовали оксиды Fe_2O_3 , MnO_2 , а также гидроксид LiOH марки ч.д.а.. Технологические приемы синтеза, а также его основные термо-временные параметры детально описаны в [12]. Для определения структуры и

фазового состава полученные поликристаллические материалы исследовали рентгеновским дифракционным методом при комнатной температуре с использованием дифрактометра ДРОН 3 (Cr-K_α излучение) в диапазоне углов $20^\circ < 2\theta < 110^\circ$. Обработка экспериментальных дифрактограмм проводилась с использованием компьютерной программы FullProf.

Электрохимические ячейки с литиевым анодом собирали в герметичном стеклянном боксе. Катод состоял из исследуемого катодного активного материала (синтезированная шпинель – 88%), 10% токопроводящей добавки (сажа) и 2 % масс. связующего агента – тефлонового порошка, растворенного в ацетоне. После высушивания катоды пропитывали раствором электролита (LiBF₄ в γ -бутиролактоне) в атмосфере аргона. Гальваностатические разрядные кривые регистрировали с помощью специального устройства [13] при значении удельного разрядного тока 10 А/кг. Импедансные годографы электрохимических ячеек получали на первом цикле разряда с использованием спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2 в интервале частот 10^{-2} – 10^5 Гц. Элементы эквивалентной схемы ячейки определяли минимизацией среднеквадратического отклонения модуля измеренного импеданса от модуля импеданса, вычисленного для предложенной эквивалентной схемы, с использованием программы Zview 2.2.

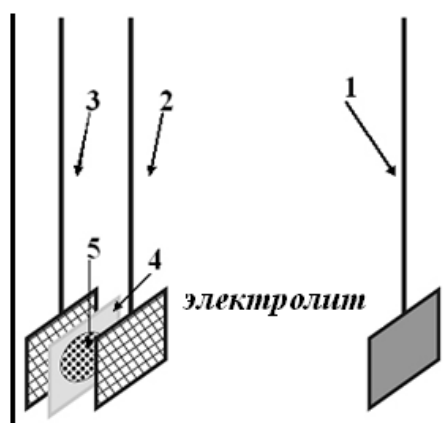


Рис. 1. Схематическое представление исследуемой ячейки: 1 – литиевый электрод, 2, 3 – подводные электроды с никелевой сеткой, 4 – сепаратор, 5 – активное вещество катода.

Катод ячейки (в отличие от стандартного) состоял из двух никелевых сеток с приваренными молибденовыми отводами (2 и 3 на рис. 1). Между сетками помещали тонкую диэлектрическую нерастворимую в электролите фторопластовую пластинку (4) с вырезанным посередине круглым отверстием, заполненным катодно-активной смесью. Электроды 2 и 3 формировали напрессовкой катодного материала на обе сетки, обеспечивая при этом отсутствие контактирования токоотводов.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные рентгеновские дифрактограммы и результат их приближения к теоретически рассчитанным профилям присутствующих в синтезированных системах фаз представлены на рис. 2.

Введение минимального количества железа приводит к образованию гетерофазной системы, состоящей из шпинели ($\approx 93\%$) пространственной группы Fd3m и фазы оксида марганца, который использовался нами при синтезе. При этом

постоянная решетки составляет 0,8246 нм. Основные параметры структуры представлены в табл. 1.

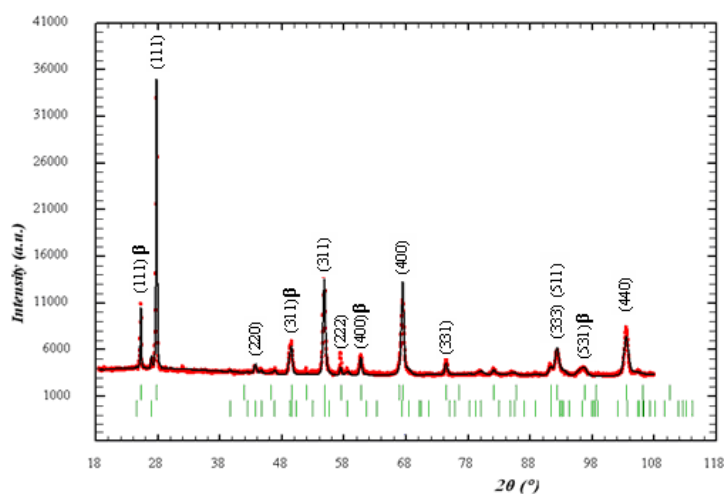


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образца $\text{LiMn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$.

Таблица 1. Основные параметры структуры образцов шпинели $\text{LiMn}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$ (для одной элементарной ячейки)

Атом	Позиция	Координаты атома			Заселенность	R-фактор
		X	Y	z		
Li	8a (тетра)	0.1250	0.1250	0.1250	7.84	
Li	16d (окта)	0.5000	0.5000	0.5000	0.16	
Mn	8a (тетра)	0.1250	0.1250	0.1250	0	
Mn	16d(окта)	0.5000	0.5000	0.5000	15.2	10.6
Fe	8a (тетра)	0.1250	0.1250	0.1250	0.16	
Fe	16d(окта)	0.5000	0.5000	0.5000	0.64	
O	32a	0.2633	0.2633	0.2633	32	

Таким образом, формулу полученной шпинели можно записать следующим образом: $(\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{0.02})_{\text{A}}[\text{Li}_{0.02}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{1.9}]_{\text{B}}\text{O}_4$.

Поскольку при малых степенях замещения ионам железа выгоднее находиться в достаточно больших по размерам октапозициях [15], их наличие в тетрапозициях в образце $\text{LiMn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$, скорее всего, связано с выпадением фазы оксида марганца. При этом часть непрореагировавшего железа занимает вакантные места в тетраподрешетке, которые могут возникнуть вследствие потери части лития при высокой температуре синтеза.

Гальваностатические разрядные кривые имеют горизонтальный участок в области потенциалов 4 В, что характерно для ЛИТ с катодом на основе литий-марганцевой шпинели (рис. 3).

Спектры импеданса получали тремя различными способами: между электродами 2 и 3 на рис. 1 (спектр 1) (собственно импеданс катодной смеси), между электродами 1 и 3 (спектр 3) и между электродами 1 и 2 (спектр 2). На рис. 4 представлены диаграммы Найквиста для электрохимической ячейки с катодом на основе $\text{LiMn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$, полученные всеми тремя способами при накопленной удельной емкости 25 А·ч/кг. Спектр 1, полученный в результате съемки между электродами 1 и 2, характеризуется

наименьшим высокочастотным кругом, в то время как годограф, снятый между электродами 1 и 3 имеет самую широкую высокочастотную дугу.

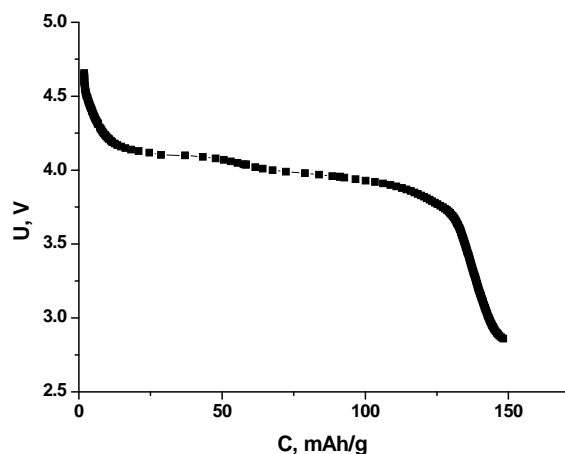


Рис. 3. Гальваностатическая разрядная характеристика ЛИТ с катодом на основе $\text{LiMn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$.

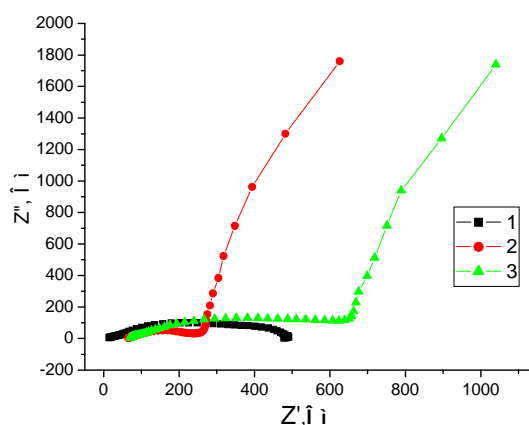


Рис. 4. Спектры импеданса, снятые между электродами 1 та 3 (спектр 3), между электродами 1 и 2 (спектр 2), спектр и катодно-активного коллоида (спектр 1).

Одинаковый наклон низкочастотных участков этих спектров указывает на протекание одинаковых ионных процессов в катодной смеси. Годограф, отвечающий за катодную смесь, не имеет низкочастотной дуги, что может быть связано с гораздо меньшей толщиной диффузионного слоя по сравнению с толщиной катода. Все три полученные спектры демонстрируют аддитивность, т.е. фактически спектр между электродами 1 и 3 является суперпозицией годографа между электродами 1 и 2, а также годографа катодной композиции. Импедансные спектры катодно-активного коллоида при различных удельных накопленных емкостях представлены на рис.5

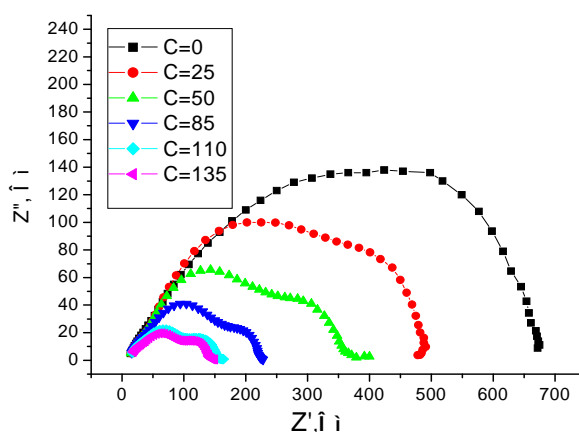


Рис. 5 Импедансные спектры катодного коллоида при разных значениях удельной емкости.

Внедрение ионов лития в структуру приводит к уменьшению сопротивления катодной смеси и трансформации импедансного спектра, что проявляется в появлении нового полукруга в области низких частот. Электрическая эквивалентная схема, моделирующая полученные нами спектры, представлена на рис. 6.

Она состоит из омического сопротивления R_1 , что отвечает в нашем случае за сопротивление токоотводных и подводных контактов, а также из трех звеньев, каждое

из которых отвечает за процессы переноса ионов лития внутри катода. Параметры элементов схемы, полученные в результате моделирования, представлены в табл. 2.

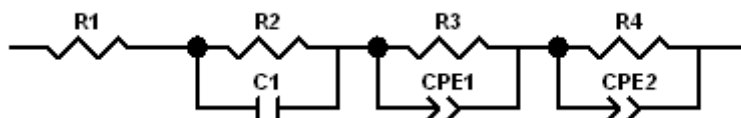


Рис. 6. Электрическая эквивалентная схема, которая моделирует импеданс катодной смеси.

Таблица 2. Значения элементов моделированной схемы импеданса катодной смеси

Удельная емкость, Ач,кг	R ₁ , Ом	R ₂ , Ом	C ₁ , мкФ	R ₃ , Ом	CPE ₁ , мФ	n ₁	R ₄ , Ом	CPE ₂ , мФ	n ₂
0	9	4	2.7983	91	1.8096	0.94	592	0.25144	0.48
25	12	9	9.9911	51	3.2018	1.00	418	0.14786	0.57
50	12	8	9.3415	110	3.0624	0.69	243	0.10171	0.60
85	12	6	1.0932	40	4.9819	0.81	165	0.12012	0.56
110	11	4	1.1339	45	4.9923	0.66	97	0.17553	0.51
135	13	5	7.1244	44	4.9857	0.62	82	0.16518	0.52

Звено, являющееся параллельной комбинацией сопротивления и емкости, скорее всего, отвечает за токопроводящую добавку, которая добавляется при формировании катодной композиции для повышения электропроводности. Это подтверждается низким значением сопротивления, практически не изменяющимся в процессе интеркаляции лития. Более сложной является интерпретация двух последних звеньев. Исходя из того, что значение коэффициента n_2 близко к 0,5, элемент CPE₁ приобретает смысл диффузионного элемента. Это означает, что это звено можно почти однозначно отнести к диффузии в поликристаллические зерна шпинельной фазы. Его значение изменяется в незначительных пределах, что свидетельствует об устойчивости диффузионных процессов на первом цикле разряда электрохимической ячейки. При этом наблюдается уменьшение сопротивления R₄, что можно объяснить следующим образом. При интеркаляции ионов лития электроны внешней цепи вследствие наличия токопроводящей добавки локализуются внутри поликристаллических частиц. Далее возможны два варианта: рекомбинация ионов лития в атомарное состояние или захват этих электронов ионами Mn⁴⁺, что приводит к появлению трехвалентного марганца. В результате растет количество пар Mn⁴⁺ – Mn³⁺ и проводимость реализуется за перколяционным механизмом.

Не столь очевидна интерпретация звена R₃–CPE₁ электрической эквивалентной схемы. Она отвечает за низкочастотную область спектров, где наблюдается появление еще одного полукруга. Тот факт, что отделение этой дуги становится все больше при увеличении гостевой нагрузки литием, означает, что существуют пространственные области в катодной смеси, влияние которых на электронно-ионные процессы пропорционально количеству введенного лития. Значение коэффициента n_1 на начальном этапе разряда ячейки близко к 1, далее наблюдается его уменьшение. При заполнении вакантных мест в интеркалате электростимулированная диффузия лития вглубь зерна практически прекращается. После этого ионы лития, скорее всего,

локализуются на междузеренных границах. Однако с учетом невысокой развитой поверхности поликристаллических порошков, синтезированных керамическим методом ($2\text{--}5\text{ м}^2/\text{г}$), объяснение этого факта на основе только осаждения лития на поверхности является неполным. Другой причиной может быть образование мезоструктуры, т.е. пространственных областей, обогащенных или обедненных литием, имеющих различные электрические свойства. В нашем случае это могут быть частицы шпинели, относящиеся к диффузионному слою, в которых степень литирования выше относительно зерен внутреннего слоя катодной смеси.

Выводы

Проведены импедансные исследования электрохимических источников тока с литиевым анодом и Fe-замещенной литий-марганцевой шпинелью как катодно-активным элементом. Установлено, что сопротивление катодной смеси снижается в процессе накопления гостевых ионов лития при разряде ячейки, в то время как сопротивление ячейки растет. Это может свидетельствовать о формировании пассивирующего слоя на границе электрод – электролит. Изменение в течение разряда степенных коэффициентов в элементах постоянного сдвига фазы свидетельствует о формировании мезоструктурных образований интеркалата, в которых количество накопленного лития разное.

Литература

1. Гасюк І. М. Складні шпінельні оксиди як перспективні матеріали електродів літєвих джерел струму // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т.12. – С.275–289.
2. Xia Y., Zhou Y., Yoshio M. Capacity Fading on Cycling of 4 V Li/LiMn₂O₄ Cells. J. Electrochem. Soc. – 1997. – V. 144. – P. 2593 – 2600.
3. Thackeray M.M., Shao-Hom Y., Kahaian A.J. et al Structural Fatigue in Spinel Electrodes in High Voltage (4 V) Li/LixMn₂O₄ Cells. Electrochemical and Solid State Letters. – 1998 – V. 1. – P. 7 – 9.
4. Min-Woo Jang, Hun-Gi Jung, Bruno Scrosati, Yang-Kook Sun. Improved Co-substituted, LiNi_{0.5-x}Co_{2x}Mn_{1.5-x}O₄ lithium ion battery cathode materials. J. of Power Sources. . – 2012. – V. 220. – P. 354.
5. Molenda J., Marzec J., Wierczek K. S .et al The effect of 3d substitutions in the manganese sublattice on the electrical and electrochemical properties of manganese spinel. Solid State Ionics. – 2004. – V. 175. – P. 297.
6. Wang J.L., Li Z.H , Yang J., Tang J.J.et al Effect of Al-doping on the electrochemical properties of a three-dimensionally porous lithium manganese oxide for lithium-ion batteries. Electrochimica Acta. – 2012. – V. 75. – P. 115.
7. Thirunakaran R., Ravikumar R., Vijayarani S., Gopukumar S., Sivashanmugam A. Molybdenum doped spinel as cathode material for lithium rechargeable cells. Energy Conversion and Management. – 2012. – V. 53. – P. 276.
8. Iturrondobeitia A., Goni A., Palomares V. et al .Journal of Power Sources. – 2012. – V. 216. – P. 482.
9. Tae-Joon Kima, Dongyeon Sona, Jaephil Chob, Byungwoo Park Enhancement of the electrochemical properties of o-LiMnO₂ cathodes at elevated temperature by lithium and fluorine additions. Journal of Power Sources – 2006. – V. 154. – P. 268–272.
10. Fabio A. Amaral, Nerilso Bocchi, Ricardo F. Brocenschi et al Structural and electrochemical properties of the doped spinels Li_{1.05}M_{0.02}Mn_{1.98}O_{3.98}N_{0.02} (M=Ga³⁺, Al³⁺, or Co³⁺; N=S²⁻ or F⁻) for use as cathode material in lithium batteries. Journal of Power Sources. – 2010. – V. 195. – P. 3293–3299.
11. Tao Li, Weihua Qiu, Hailei Zhao, and Jingjing Liu Electrochemical properties of spinel LiMn₂O₄ and LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O_{3.9}F_{0.1} synthesized by solid-reaction. Journal of University of Science and Technology Beijing. – 2008. – V. 15. – P. 187–191.

12. Бойчук А.М., Січка М.Я., Сулим П.О., Цап В.А., Гасюк М.І. Температурно-частотні залежності електричних властивостей гетеровалентно заміщеної літій-марганцевої шпінелі // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т.13, № 2. – С.357–362.
13. Гасюк И.М., Угорчук В.В., Стрелецкий Ю.И. и др. Автоматизированная многоканальная установка циклирования электрохимических ячеек // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2007. – Т.115, С. 8.
14. Tsutomu Ohzuku, Kingo Ariyoshi, Sachio Takeda, Yoichi Sakai Synthesis and characterization of 5 V insertion material of $\text{Li}[\text{Fe}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$ for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*. – 2001. – V. 46. – P. 2327–233.

**ПОВЕРХНЕВІ ТА МЕЗОСТРУКТУРНІ ЯВИЩА ПРИ ІНТЕРКАЛЯЦІЇ ІОНІВ
ЛІТІЮ В МОДИФІКОВАНУ ЛІТІЙ-МАРГАНЦЕВУ ШПІНЕЛЬ
І.М. Гасюк, А.М. Бойчук, М.Я. Січка, Т.Я. Бойчук, В.А. Цап**

*ДВНЗ «Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника»
м. Івано-Франківськ, Україна, вул. Шевченка, 57*

Досліджена зміна електричних властивостей літійєвих джерел струму з катодом на основі керамічно синтезованої шпінелі $\text{LiMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$. Застосована оригінальна методика зйомки імпедансних спектрів, що дозволяє встановити залежність провідних властивостей катодної суміші від вмісту інтеркальованого літію. Поява додаткових півкіл на годографах при великих “гостьових” навантаженнях пов’язана з осіданням літію на поверхні і мезоструктурними утвореннями інтеркалата, які відрізняються електронною провідністю та ступінню літіювання.

**SURFACE AND MESOSTRUCTURAL PHENOMENA DURING THE
INTERCALATION OF LITHIUM IONS INTO THE MODIFIED LITHIUM-
MANGANESE SPINEL**

I.M. Gasyuk, A.M. Boychuk, M. Ya. Sichka, T. Ya. Boychuk, V.A. Tsap

*SHEE "Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University"
Ivano-Frankivsk, Ukraine, Shevchenko str. 57*

The changes of the electrical properties of lithium power sources with the cathode on the base of ceramic spinel $\text{LiMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ have been researched. The original technique of shooting of the impedance spectra, which allows the establishment of the conducting properties of the cathode mixture on the amount of intercalated lithium have been used. It was concluded that the appearance of additional semicircles on the hodograph at large "guest" loads associated with the deposition of lithium on the surface and with the intercalates mesostructural entities that different by the interconnected electronic conductivity and varying degrees of lithiation.