

УДК 541.136

*Р.П. Песков, Р.Д. Апостолова, Е.М. Шембель*

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ТОНКОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ШПИНЕЛИ  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  С УГЛЕРОДНЫМИ  
НАНОТРУБКАМИ В МАКЕТНОМ ЛИТИЕВОМ АККУМУЛЯТОРЕ**

**ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, г. Днепропетровск**

В тонкослойных электродах на основе композиций шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  с многостенными углеродными нанотрубками достигнута высокая стабильность циклирования модельного литиевого аккумулятора с высокой скоростью разряда (более 20 С). В импедансных температурных исследованиях системы шпинельный МУНТ-композит/электролит ЭК, ДМК, 1М  $\text{LiClO}_4$  установлено, что наиболее энергосодержательными электродными процессами являются диффузионные процессы в объеме композита и перенос зарядов через межфазную границу шпинельный композит/электролит.

***Введение***

В коммерческих литий-ионных батареях на основе шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , обладающей низкой электронной проводимостью, в композиции со шпинелью используют электропроводные углеродные материалы. Из них преимущество отда-

ют графитам. В наших предыдущих исследованиях в модельных литиевых аккумуляторах показано, что скоростные и ресурсные характеристики механических смесей шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  с природным графитом уступают таковым смесей шпинели с многостенными углеродными нанот-

рубками (МУНТ) [1]. В дальнейшем установлено, что сопротивление переноса зарядов  $R_{ct}$  через поверхность раздела (шпинельный композит с наполнителем) / электролит зависит от природы электропроводящего углеродного наполнителя. Величина  $R_{ct}$  в шпинельном электроде снижается в тысячу раз в присутствии углеродного наполнителя. Ток обмена шпинельного электрода возрастает от порядка  $10^{-7}$  до  $10^{-4}$   $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  под влиянием МУНТ. При потенциалах максимальной активности деинтеркаляционного процесса ток обмена композитного шпинельного электрода с МУНТ в 2,2–3,0 раза выше, чем таковой композиций шпинели с природным графитом. Величина  $R_{ct}$  зависит от сопротивления в контактах между частицами шпинели, а также между частицами шпинели и токового коллектора. Контактное сопротивление снижается под влиянием МУНТ с большей эффективностью, чем под влиянием природного графита, что объясняется малым размером частиц МУНТ и высокой поверхностью контакта.

В данной работе продолжены исследования композиций  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ –МУНТ в редокс-реакции с литием на тонкослойных электродах с определением кинетических и термодинамических характеристик с целью выяснения наиболее энергозатратной стадии электродного процесса.

#### Методика эксперимента

Объектом исследования является шпинель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (Merck) в композиции с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) в тонких пленках на алюминиевой основе. Тонкослойные электроды  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , МУНТ/Al получали механическим втиранием смеси шпинели (Merck) с МУНТ (10 мас.%) в алюминиевую матрицу толщиной 50 мкм по методу [2]. Использована алюминиевая фольга для конденсаторов, соответствующая ГОСТу 25905–83. Масса композиций в электроде составляет 0,20–0,50  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

В качестве электропроводящей добавки в композитных электродах использовали МУНТ, синтезированные каталитическим пиролизом этилена [3]. Продукт пиролиза представляет собой черный порошок с насыпной плотностью 25–30  $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Внешний диаметр нанотрубок составляет около 10–30 нм, удельная поверхность 230  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .

Электрохимические исследования проводили в 2-х электродном макетном дисковом литиевом источнике тока в габаритах 2325 при гальваностатическом разрядно-зарядном циклировании, а также в изолированной 3-х электродной ячейке с литиевым противоэлектродом и  $\text{Li}/\text{Li}^+$ -электродом сравнения по методу электрохимической импедансной спектроскопии с помощью аналитического радиометра VoltaLab

PGZ 301.

Макетные аккумуляторы и экспериментальную ячейку заполняли электролитом состава этиленкарбонат (ЭК, Merck), диметилкарбонат (ДМК, Merck), 1 М  $\text{LiClO}_4$  (Йодобром). Содержание воды в электролитах не превышало 0,006% по методу К. Фишера. Сборку макетов и ячеек производили в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона.

Микрофотографии поверхности образцов получены с помощью сканирующего электронного микроскопа РЭМ–106И. Импедансные спектры (ИС) регистрировали и анализировали в частотном ряду 100 кГц – 0,01 Гц с помощью программ Zview, Zplot (Scribner Associates). ИС получены в ряду температур 287–327 К.

#### Результаты и их обсуждение

В исследованиях использована шпинель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (Merck) с размерами частиц  $\leq 20$  мкм (рис. 1). При механическом втирании ее в алюминиевую матрицу включаются частицы размером не более 200 нм.

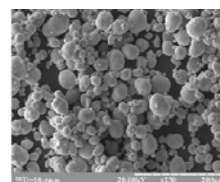


Рис. 1. Микрофотография порошка шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Разрядная емкость тонкослойного композитного электрода  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , МУНТ/Al в первых 5 циклах составляет 112–119  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  (рис. 2). Получены высокие скоростные разрядные характеристики такого электрода (рис. 3). Разрядная емкость достигает 98–100  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  при разрядной скорости 22,4 С. С – характеристика, имеющая размерность  $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $\chi\text{C}$  – значение тока, которым разряжается удельная емкость в течение ( $1\cdot\text{h}^{-1}$ ) ч.

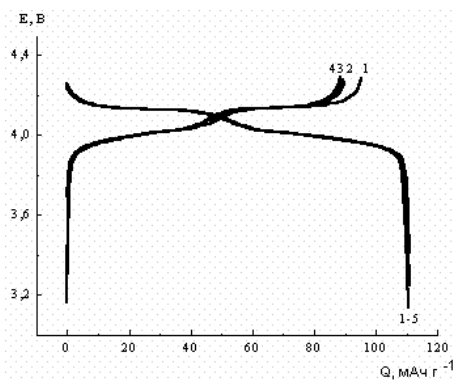


Рис. 2. Зарядно-разрядные кривые композитного  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , МУНТ/Al- электрода в макетном литиевом аккумуляторе в 1–5 циклах при скорости разряда 25  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (0,72 С)

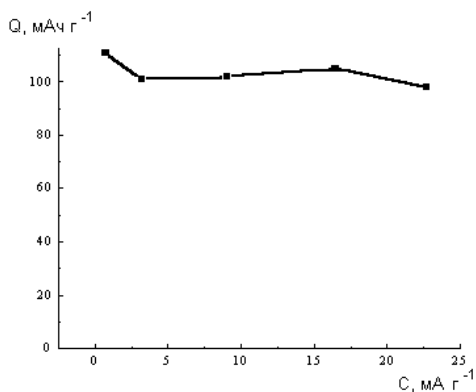
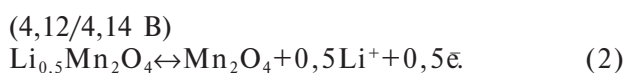
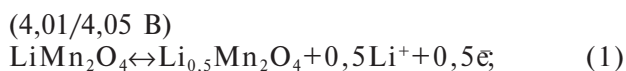


Рис. 3. Разрядная емкость (Q) композитного  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /МУНТ/Al-электрода в макетном литиевом аккумуляторе в зависимости от скорости разряда (C), измеренная в продолжение первых 95 циклов

В импедансных исследованиях величина разрядной емкости композитного шпинельного электрода равнялась  $98\text{--}112 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  на протяжении 95 циклов. Такая высокая стабильность разрядной емкости достигнута при использовании мягкого отожженного конденсаторного алюминия в качестве токосъемника для шпинельного композита, обеспечивающего хорошую адгезию к нему втираемого материала.

Импедансные характеристики  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , МУНТ/Al-электрода в контакте с электролитом определены в максимумах электрохимической активности композита в зависимости от температуры, когда разрядная емкость составляет не менее  $98\text{--}100 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ . Максимумы электрохимической активности композитного шпинельного электрода соответствуют потенциалам относительно  $\text{Li}/\text{Li}^+$ -электрода, находящимся вблизи  $4,14$  и  $4,05 \text{ В}$  в деинтеркаляционном (зарядном) процессе и  $4,12$  и  $3,96 \text{ В}$  – в интеркаляционном (разрядном) процессе. Они являются отражением фазовых переходов, происходящих в  $4 \text{ В}$  области потенциала, для редокс-пар  $4,14/4,12 \text{ В}$  и  $4,05/3,96 \text{ В}$ . Реакции (1, 2) представляют двухфазовые процессы деинтеркаляции/интеркаляции ионов лития из/в тетраэдрических позиций шпинельной структуры [4,5]:



На рис. 4 отображены температурные годографы импеданса системы  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , МУНТ/Al/электролит в максимуме электрохимической активности для фазового перехода, характеризующегося редокс-парой  $4,14/4,12 \text{ В}$ . Потенциал  $4,14 \text{ В}$  относится к максимуму деинтеркаляционного процесса, потенциал  $4,12 \text{ В}$  – к мак-

симуму интеркаляционного процесса.

Годограф состоит из двух полуокружностей в высоко- и среднечастотной областях и линейного шлейфа в низкочастотной области. Параметры элементов годографов импеданса определены при использовании модельной классической электрической схемы Рэндлса. Установлено, что меньшая высокочастотная полуокружность (рис. 4, вставки) характеризует сопротивление миграции ионов лития ( $R_s$ ) через поверхностную пленку, образованную на шпинельном композите при взаимодействии его с электролитом, шунтированное поверхностной емкостью ( $C_s$ ). Большая полуокружность относится к элементу  $R_{ct}C_{el}$ , представляющему сопротивление переноса зарядов ( $R_{ct}$ ) через поверхность композит/электролит, шунтированное емкостью двойного электрического слоя ( $C_{el}$ ). Линейная область ИС – характеристика диффузионных процессов в шпинельном композите. Эти элементы отражают процессы массопереноса зарядов в поверхностной пленке, через

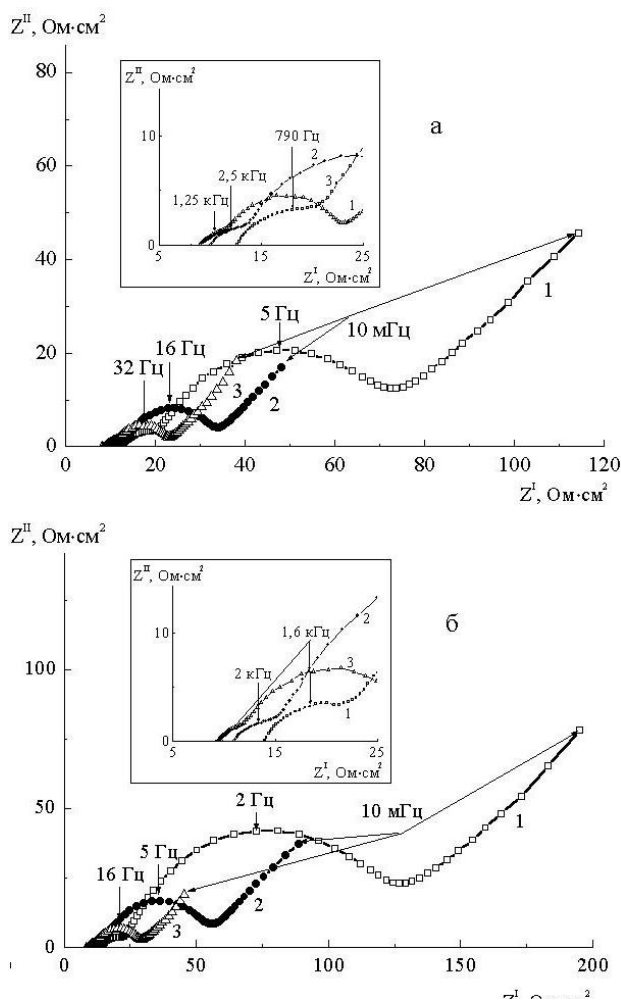


Рис. 4. Годографы импеданса, полученные для редокс-пары  $(4,14/4,12 \text{ В})$  в зависимости от температуры, К: 1) 287; 2) 307; 3) 327. На вставках – высокочастотная область: а – деинтеркаляция, б – интеркаляция

межфазную границу композит/электролит, в объеме шпинельного композита и определяют эффективность электрохимического преобразования композита. С помощью ИС определены параметры составляющих элементов и рассчитаны значения энергии активации миграции ионов лития в поверхностной пленке ( $E_m$ ), переноса зарядов через межфазовую границу композит/электролит ( $E_{ct}$ ) и диффузии ионов лития в объеме композита ( $E_d$ ).

Для определения  $E_{ct}$  рассчитывали ток обмена ( $i_0$ ) в зависимости от температуры в соответствии с законом Butler-Volmer (3), исходя из значения сопротивления переноса зарядов ( $R_{ct}$ ), принятого равным диаметру большой полуокружности ИС:

$$R_{ct} = \frac{RT}{Fi_0nS}, \quad (3)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $8,31 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ К}$ ;  $T$  – абсолютная температура,  $\text{К}$ ;  $F$  – число Фарадея,  $96487 \text{ к}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $i_0$  – ток обмена,  $\text{А}\cdot\text{см}^{-2}$ ;  $n$  – число молей, участвующих в электрохимической реакции,  $S$  – геометрическая площадь электрода ( $1 \text{ см}^2$ )

По наклону  $\frac{d \lg i_0}{d \cdot 1/T}$ , установленному из рис. 5,а, согласно уравнению Аррениуса (4) рассчитана энергия активации процесса переноса зарядов  $E_{ct}$ , равная  $33,16 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  в максимуме зарядного процесса для редокс-пары  $4,14/4,12 \text{ В}$ :

$$\left( \frac{d \lg i_0}{dT} \right)_E = \frac{E_{ct}}{RT^2}. \quad (4)$$

Аналогичным образом получено значение энергии активации процесса переноса зарядов  $E_{ct}$  в максимуме интеркаляционного процесса при  $E=4,12 \text{ В}$ , равное  $34,67 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Оно практически не отличается от установленной нами величины энергии активации деинтеркаляционного процесса при потенциале  $4,14 \text{ В}$ , что является следствием высокой обратимости редокс-пары  $4,14/4,12 \text{ В}$ .

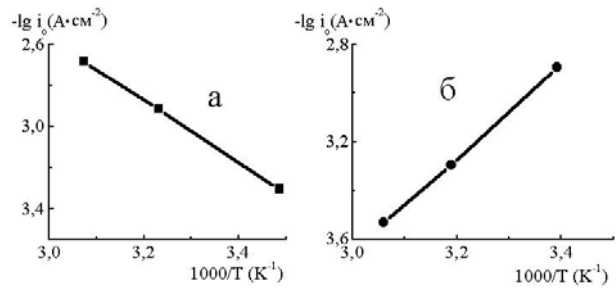


Рис. 5. Аррениусовская зависимость тока обмена в процессе переноса зарядов через границу шпинельный композит/электролит, полученная при: а – заряде до  $4,14 \text{ В}$ ; б – разряде до  $3,96 \text{ В}$

Для процесса миграции ионов лития через пленку на поверхности шпинельного композита энергия активации ( $E_m$ ) определена по наклону  $d \lg \sigma / d(1/T)$  в соответствии с уравнением (5):

$$E_m = -2,3R \cdot d \lg \sigma / d(1/T), \quad (5)$$

где  $\sigma$  – обратная величина сопротивления поверхностной пленки ( $R_s$ ), принятая равной диаметру малой полуокружности ИС (6):

$$\sigma = 1/R_s. \quad (6)$$

Установлено, что в максимумах электрохимической активности редокс-пары  $4,14/4,12 \text{ В}$  энергия активации  $E_m$  в деинтеркаляционном процессе достигает  $23,05 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , в интеркаляционном –  $18,61 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Исходя из годографов импеданса, полученных при максимальной электрохимической активности шпинельных композиций в редокс-реакции с литием ( $4,04$  и  $3,96 \text{ В}$  для деинтеркаляции и интеркаляции соответственно) на основании рис. 5,б и рис. 6, рассчитаны значения энергии активации  $E_{ct}$  и  $E_m$  для редокс-пары  $4,05/3,96 \text{ В}$ .

Расчетные данные для определения  $E_{ct}$  и  $E_m$  приведены в табл. 1.

В низкочастотной области ИС можно выделить участок линейной зависимости с углом наклона  $45$  градусов, что адекватно (7):

Таблица 1

Расчетные данные для определения  $E_{ct}$  и  $E_m$  для редокс-пары  $4,05/3,96 \text{ В}$  и полученные значения  $E_{ct}$  и  $E_m$

Процесс	$E_c/E^*$ , В	$10^3/T$ , $\text{K}^{-1}$	$-\lg i_0$ ( $\text{А}\cdot\text{см}^{-2}$ )	$-\lg \sigma$ ( $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$ )	$E_{ct}$ , $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$E_m$ , $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
Деинтеркаляция	4,04/4,00	3,484	3,47	1,188	26,9	15,73
		3,257	3,12	0,819		
		3,058	2,83	0,695		
Интеркаляция	3,96/3,997	3,470	3,63	1,041	36,5	22,12
		3,257	3,14	0,740		
		3,058	2,86	0,701		

Примечание: \* –  $E_c$  – потенциал под током,  $E$  – потенциал в отсутствие тока

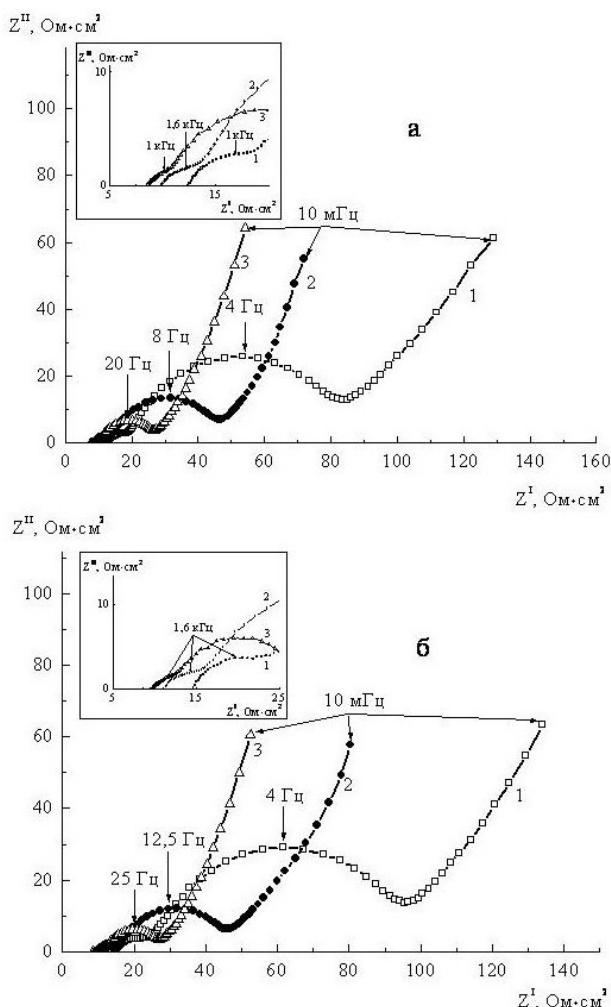


Рис. 6. Годографы импеданса, полученные для редокс-пары (4,05/3,96 В) в зависимости от температуры, К: 1) 287; 2) 307; 3) 327. На вставках – высокочастотная область: а – деинтеркаляция, б – интеркаляция

$$Z_{\omega} = A_{\omega} \omega^{-1/2} - j A_{\omega} \omega^{-1/2}, \quad (7)$$

где  $A_{\omega}$  – постоянная Варбурга,  $\text{Ом}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1/2}$ ;  $\omega$  – круговая частота.

Мнимая составляющая импеданса Варбурга  $Z_{im}$  пропорциональна  $\omega^{-1/2}$  (8):

$$Z_{im} = j A_{\omega} \omega^{-1/2}. \quad (8)$$

Из экспериментальных данных по наклону прямой в координатах  $Z_{im}-\omega^{-1/2}$  определена постоянная Варбурга  $A_{\omega}$  в зависимости от температуры в деинтеркаляционном процессе редокс-пары 4,14/4,12 В шпинельного композита. Ее значения при температурах (К): 287; 307; 327 равны 17,74; 9,21; 4,8  $\text{Ом}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1/2}$  соответственно.

В электродах включения постоянная Варбурга определяется уравнением (9):

$$A_{\omega} = \frac{V_m (dE/dx)}{nF\sqrt{2D}}, \quad (9)$$

где  $V_m$  – молярный объем интеркаляционного материала (для шпинели –  $41,094 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$ );  $dE/dx$  – производная потенциала без тока от степени интеркаляции ( $x$ ), В;  $D$  – коэффициент химической диффузии ионов лития,  $\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ ;  $F$  – постоянная Фарадея,  $\text{к}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $A_{\omega}$  – постоянная Варбурга,  $\text{Ом}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1/2}$ .

Уравнение (8) можно преобразовать в (10):

$$A_{\omega} = \frac{l(dE/dx)}{Q_m \sqrt{2D}}, \quad (10)$$

где  $l$  – толщина электрода, см;  $Q_m$  – максимальный заряд, отдаваемый электродом,  $\text{к}\cdot\text{см}^{-2}$ .

Значение  $dE/dx$  шпинельного композита определено дифференцированием экспериментальной зависимости потенциала композитного электрода ( $E$ ) в отсутствие тока от количества включенного в шпинельный композит лития ( $E-x$ ).

Коэффициент химической диффузии ионов лития в объеме шпинельного композита определяли в соответствии с (11, 12):

$$D_{Li} = \left( \frac{V_m \left( \frac{dE}{dx} \right)}{\sqrt{2Q_m A_{\omega} nF}} \right)^2; \quad (11)$$

$$D_{Li} = \left( \frac{l \frac{dE}{dx}}{\sqrt{2} \cdot Q_m A_{\omega}} \right). \quad (12)$$

Зависимость коэффициента химической диффузии ионов лития от температуры определяется уравнением (13):

$$D_{Li} = D_0 e^{-\frac{E_d}{RT}}. \quad (13)$$

Тогда энергию активации диффузии ионов лития  $E_d$  легко установить по арениусовскому наклону  $\text{d} \lg D / \text{d}(1/T)$  из уравнения (14) и рис. 7 (для деинтеркаляционного процесса редокс-пары 4,14/4,12 В):

$$E_d = -2,3R \frac{\text{d} \lg D}{\text{d}(1/T)}. \quad (14)$$

Величина  $E_d$  для химической диффузии ионов лития в максимуме электрохимической активности деинтеркаляционного процесса композитной шпинели с МУНТ для редокс-пары 4,14/4,12 В установлена равной  $44,26 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Значения энергии активации  $E_{ct}$ ,  $E_m$ ,  $E_d$  для композиций  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , МУНТ

Процесс	Редокс-пара, В	$E_{ct}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$E_m$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$E_d$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
Деинтеркаляция	4,14/4,12	33,6	23,05	44,26
	4,05/3,96	26,3	15,73	–
Интеркаляция	4,14/4,12	34,67	18,71	–
	4,05/3,96	36,5	22,12	–

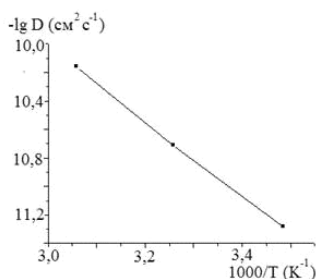


Рис. 7. Аррениусовский наклон коэффициента химической диффузии ионов лития ( $D$ ) в максимуме электрохимической активности деинтеркаляционного процесса композиции шпинели с МУНТ для редокс-пары 4,14/4,12 В

В итоговой табл. 2 сопоставлены полученные значения энергии активации  $E_{ct}$ ,  $E_m$ ,  $E_d$  для композиций  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , МУНТ, определенные в максимумах электрохимической активности электродного процесса деинтеркаляция/интеркаляция ионов лития.

Полученные значения энергии активации отдельных стадий электродного процесса отличаются друг от друга, но отличия не носят экстремальный характер. Величины энергии активации переноса зарядов  $E_{ct}$  в пиковых позициях электрохимического процесса совпадают. Лишь для деинтеркаляции редокс-пары 4,05/3,96 В  $E_{ct}$  немного отличается от общего ряда значений меньшей величиной. Энергия активации переноса зарядов через поверхностную пленку меньше почти в полтора раза, чем таковая  $E_{ct}$ . Энергия активации диффузионного процесса определена только для редокс-пары 4,14/4,12 В в деинтеркаляции, поскольку после длительных температурных исследований разрядная емкость шпинельного композита снизилась до  $80 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ . Это свидетельствует о появлении деградиционных процессов в шпинельном композите, который успешно циклировали в первых 250 циклах со стабильной емкостью. Деградиционные процессы в шпинельном композите мы будем исследовать в дальнейшем. Полученное значение энергии активации диффузионного процесса превышает в 1,32 раза значение энергии активации процесса переноса зарядов  $E_{ct}$ .

### Заключение

В данной работе, используя мягкую отожженную алюминиевую фольгу для конденсаторов как матрицу для композиций шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  с углеродными нанотрубками в модельном литиевом аккумуляторе, удалось достигнуть стабильной разрядной емкости аккумулятора при высокой скорости разряда (более 20 С). В температурных импедансных исследованиях системы шпинельный МУНТ-композит/электролит определена энергия активации процессов миграции ионов лития через поверхностную пленку на композите, энергия активации переноса зарядов через границу раздела композит/электролит и энергия активации диффузионных процессов в объеме композита. Наиболее энергозатратными процессами являются диффузионные процессы в объеме композита, наряду с не менее значительными энергозатратами на перенос зарядов через межфазную границу шпинельный композит/электролит.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Comparison study of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  composites with graphite and carbon nanotubes in the electrodes for Li-ion batteries / Peskov R., Apostolova R., Shembel E. et al. // Abstr. of 14<sup>th</sup> Int. Conf. Advanced batteries (ABAF-13): Accumulators and Fuel Cells. Brno, 2013. – P.48-51.
2. Electrochemical behavior of electrodes comprising micro- and nano-sized particles of  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ : A comparative study / Kovacheva Daniela, Markovsky Boris, Salitra Gregory et al. // Electrochim. Acta. – 2006. – Vol.50. – № 28. – P.5553-5560.
3. Мележик А.В., Семенцов Ю.И., Янченко В.В. Синтез тонких углеродных нанотрубок на соосаженных металлоксидных катализаторах // Журн. прикл. химии. – 2005. – Т.78. – № 6. – С.938-944.
4. Hwang B.J., Santhanam R., Liu D.G. Characterization of nanoparticles of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  synthesized by citric acid sol-gel method // J. Power Sources. – 2001. – Vol.97-98. – P.443-446.
5. Eftekhari A. On the fractal study of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode surface // Electrochim Acta. – 2003. – Vol.48. – № 19. – P.2831-2839.

Поступила в редакцию 13.12.2013