

LiMn₂O₄-Norit при низкой температуре в сравнении с LiMn₂O₄-МУНТ и LiMn₂O₄-графит ЭУЗ-М в прототипе Li-аккумулятора

* Р. Д. Апостолова, Е. М. Шембель

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
г. Днепр, 49005, Украина, *e-mail: apostolova.rd@gmail.com

Поступила 10.03.2019

После доработки 27.09.2019

После доработки 11.11.2019

Проанализированы причины падения разрядной емкости композиции LiMn₂O₄ шпинели с углеродным наполнителем Norit в редокс-реакции с литием при температуре 271 К с использованием циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии. Проведено сопоставление электрохимического поведения композиций LiMn₂O₄ – Norit с поведением композиций LiMn₂O₄ с углеродными нанотрубками, а также композиций LiMn₂O₄ с природным графитом ЭУЗ-М для выявления ключевых факторов, ответственных за эффективное преобразование исследуемых композитных электродов в прототипе литиевого аккумулятора.

Ключевые слова: LiMn₂O₄ шпинель, наполнители Norit, многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), графит ЭУЗ-М, низкая температура, литиевый аккумулятор, импеданс, циклическая вольтамперометрия

УДК 541.136

DOI: 10.5281/zenodo.3747839

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковая LiMn₂O₄ шпинель, используемая в коммерческих литий-ионных батареях (ЛИБ), наряду с достоинствами (высокое разрядное напряжение, невысокая стоимость, незначительная токсичность) не лишена недостатков (низкая разрядная скорость, невысокая электропроводность, ограниченная циклируемость). В эффективности электрохимического преобразования LiMn₂O₄ в ЛИБ значительную роль играют электропроводящий наполнитель, его природа и размер частиц. Наполнитель модифицирует свойства поверхности активного электродного материала.

Превосходство электрохимических характеристик тонкослойной LiMn₂O₄ шпинели в композиции с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) над характеристиками композиций с природным графитом ЭУЗ-М было показано ранее [1]. Контактное сопротивление между частицами активного материала, а также между активным материалом и токовым коллектором снижается под влиянием нанометровых МУНТ с большей эффективностью, чем под влиянием микрометрового природного графита. Под влиянием МУНТ ток обмена LiMn₂O₄ увеличивается от 10⁻⁷ до 10⁻⁴ А·см⁻². Стабильная разрядная емкость была достигнута в прототипе литиевого аккумулятора с тонкослойными (LiMn₂O₄, МУНТ)-электродами при высокой скорости разряда 20С [2]. Допированная кобальтом LiMn₂O₄ шпинель в композиции с МУНТ способна обеспечить при скорости разряда 40С не менее 75% емкости, полученной при 1С [3].

Был показан также положительный эффект углеродного наполнителя Norit с очень развитой поверхностью на электрохимические характеристики тонкослойной шпинели LiMn₂O₄ [4]. Наполнитель Norit вносит в общую электродную емкость шпинельного композита 18 мАч·г⁻¹ наполнителя (1,8% электродной емкости) в пределах напряжения 4,3–3,0 В в разрядно-зарядном циклировании в прототипе литиевого аккумулятора на протяжении 100 стабильных циклов. Разрядная емкость композиции (LiMn₂O₄, Norit) составляет более 100 мАч·г⁻¹ при скорости 10С, и ее снижение начинается после 550 разрядно-зарядных циклов. В импедансных исследованиях определена первостепенная роль переноса заряда через границу поверхностной пленки Solid electrolyte interface (SEI)/(LiMn₂O₄, Norit)-композиции для получения высокой разрядной емкости при продолжительном циклировании. Энергия активации переноса заряда, равная 17,7 кДж·моль⁻¹ в начале циклирования, когда разрядная емкость равняется 100–110 мАч·г⁻¹, повышается до 58,6 кДж·моль⁻¹ при падении разрядной емкости до 35 мАч·г⁻¹.

В представленной работе продолжен анализ причин снижения разрядной емкости композиций (LiMn₂O₄, Norit) при снижении температуры до 271 К с привлечением циклических вольт-амперограмм (ЦВА) и импедансной спектроскопии. Проведено также сопоставление полученных результатов с циклическими вольт-амперограммами и импедансными спектрами (ИС) композиций (LiMn₂O₄, МУНТ) и (LiMn₂O₄, ЭУЗ-М) для выявления ключевых факторов, ответственных за эффективное преобразование

исследуемых композитных электродов в прототипе литиевого аккумулятора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известно, что структура LiMn_2O_4 шпинели относится к пространственной группе $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ с кубической сингонией. Исходная LiMn_2O_4 шпинель кристаллической модификации (Merck) представляет порошок с размерами частиц ≤ 10 мкм и параметрами кристаллической решетки, $a = 8,23712 \text{ \AA}$, размером кристаллитов 68–80 нм, механической напряженностью $M = 0,25 \times 10^{-4}$ [1].

Углеродный наполнитель Norit A SUPRA USP 30 с удельной поверхностью $1900 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ использован как электропроводящая добавка. Для приготовления композитных тонкослойных (LiMn_2O_4 , Norit)-электродов смесь указанных компонентов (90:10 масс.%) механически втирали в мягкую алюминиевую фольгу для конденсаторов, соответствующую ГОСТ 25905-83, по способу [5]. Размер частиц композита после втирания не превышал субмикронного уровня. Масса композита в электроде равнялась 0,2–0,3 мг·см².

Электрохимические свойства композиций (LiMn_2O_4 , Norit) определяли в модельном источнике тока 2325 с литиевым противоэлектродом, а также в изолированной трехэлектродной ячейке с Li-противоэлектродом и Li/Li⁺-электродом сравнения. Использовали электролиты, содержащие этиленкарбонат (ЭК, Merck), диметилкарбонат (ДМК, Merck), 1 моль·л⁻¹ LiClO₄ (НПО «Йодобром», Саки) и ЭК, ДМК, 1 моль·л⁻¹ LiPF₆ (Merck). Содержание воды в электролите не превышало 0,006% (по методу К. Фишера).

Сборку макетного аккумулятора и ячейки проводили в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона.

Зарядно-разрядные характеристики композитов определяли в гальваностатическом режиме на испытательном стенде с программным обеспечением. Для регистрации ЦВА и ИС использовали аналитический радиометр VoltaLab PGZ 301. Импедансные спектры регистрировали и анализировали в частотном ряду 100 кГц – 0,01 Гц при наложении электрического возмущения 5–10 мВ, используя программы Zview и Zplot (Scribner Associates) и модель поверхностной пленки ИС [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

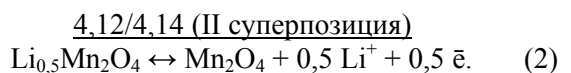
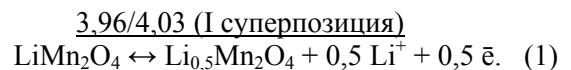
В работе исследовали процесс интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в композиции (LiMn_2O_4 , Norit) в области потенциала 4 В,

которая включает две подобласти вблизи 3,96 и 4,12 В, эксплуатируемые обычно в коммерческих ЛИБ. В этой области теоретическая величина включенного в шпинель лития (x в $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$) может изменяться от 0 до 1 с достижением теоретической емкости $148 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$. Большинство производителей LiMn_2O_4 гарантирует фактическую емкость $100 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ при зарядно-разрядной скорости 1С в течение 100 циклов.

Разрядная емкость композиции (LiMn_2O_4 , Norit) при 298 К и 1С стабилизируется на уровне 112–115 мАч·г⁻¹. При снижении температуры до 271 К она уменьшается до $100 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$.

На циклических вольтамперограммах композиции (LiMn_2O_4 , Norit) при 293 К наблюдаются две редокс-пары со значениями потенциалов 3,96/4,03 В (I суперпозиция) и 4,12/4,15 В (II суперпозиция) (рис. 1, кривая 1).

Они характерны для ЦВА LiMn_2O_4 шпинели и соответствуют реакциям (1), (2), отражающим фазовые переходы в процессе интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в шпинельной структуре [7]:



Профиль ЦВА (LiMn_2O_4 , Norit) при комнатной температуре 293 К (рис. 1, кривая 1) подобен таковому при температуре, пониженной до 271 К (рис. 1, кривая 2). Однако при снижении температуры повышается ширина полупиков в катодной и анодной областях, уменьшаются значения максимального тока, увеличивается разница между суперпозицией потенциалов катодного и анодного токовых пиков $dE = E_{\text{katod}} - E_{\text{anod}}$ (табл. 1).

Энергетический баланс электродного процесса системы (LiMn_2O_4 , Norit) /электролит определяется суммарной поляризацией процессов, отнесенных к суперпозициям I и II. Вначале рассмотрим изменение среднего поляризационного сопротивления $R_{\text{ЦВА}}$ отдельно в суперпозициях I и II при деинтеркаляции (анодный процесс) при температуре 293 К. Величина $R_{\text{ЦВА}}$ определяется как отношение катетов треугольника E/i , построенного с помощью касательной, к экспериментальной кривой ЦВА (рис. 2). На рис. 2а,б выделено по четырем треугольникам. В каждой из суперпозиций наблюдается асимметрия левостороннего треугольника относительно правостороннего в отдельном пике, а значит, и асимметрия $R_{\text{ЦВА}293}$. Полученное значение $R_{\text{ЦВА}293}$ правостороннего треугольника (${}^{\text{np}}R_{\text{ЦВА}293} = 880 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$) превы-

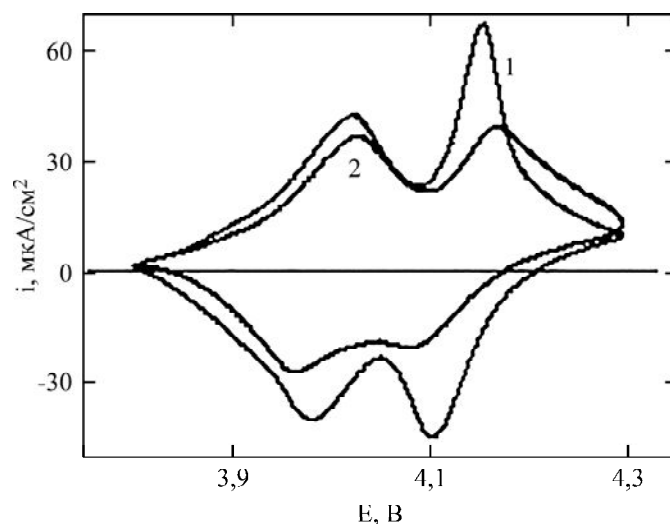


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы (LiMn_2O_4 , Norit) при температуре, К: 1 – 293; 2 – 271. Скорость развертки потенциала $1 \times 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$; i – плотность тока ($\mu\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$); E – потенциал (В) относительно Li/Li^+ электрода, электролит – LiClO_4 1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$, ЭК, ДМК.

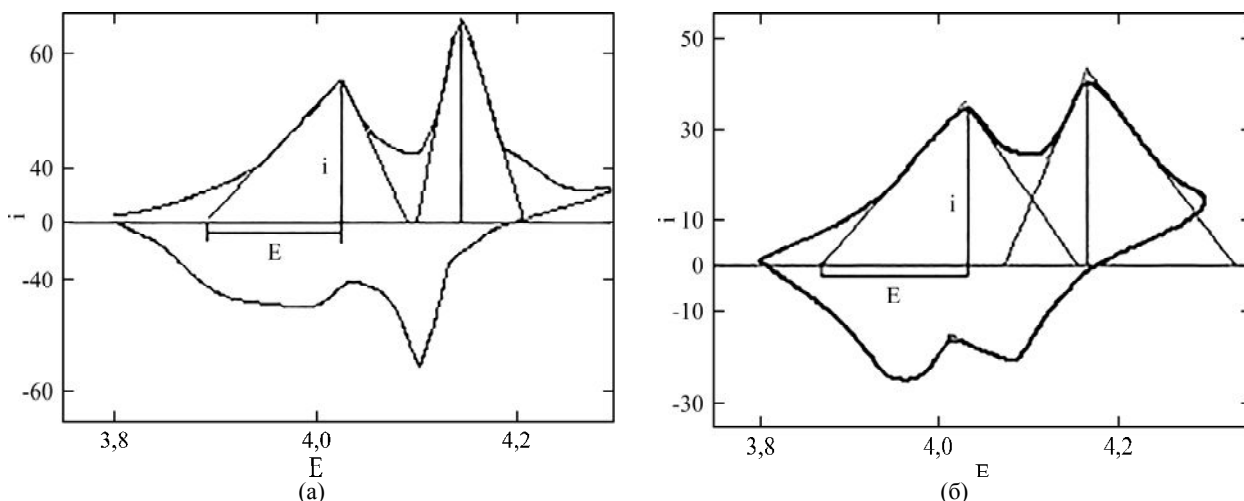


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы композиции LiMn_2O_4 , Norit, полученные при температуре, К: (а) – 293; (б) – 271. Показано отношение $E/i = R_{\text{ЦВА}}$; i – плотность тока ($\mu\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$); E – потенциал (В) относительно Li/Li^+ электрода, электролит – LiClO_4 1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$, ЭК, ДМК.

Таблица 1. Смещение суперпозиции потенциалов тока в пиках (dE) на ЦВА при охлаждении системы (LiMn_2O_4 , Norit) / электролит

Суперпозиция	dE , мВ	
	$T = 293 \text{ К}$	$T = 271 \text{ К}$
I	39	53
II	28	64

шает такое левостороннее (${}^{\text{левII}}R_{\text{ЦВА}293} = 510 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$).

В суперпозиции I наблюдается противоположная зависимость. Значение $R_{\text{ЦВА}}$ левостороннего треугольника (${}^{\text{левI}}R_{\text{ЦВА}293} = 2500 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$) превышает такое правостороннего треугольника (${}^{\text{правI}}R_{\text{ЦВА}293} = 1180 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$).

В условиях электродной реакции, близких к равновесным, наклон правосторонних касательных мало отличается от наклона левосторонних касательных в отдельной суперпозиции ЦВА. Такая закономерность наблюдается в самом начале циклирования лучших

композитных образцов. Например, в суперпозиции II разница не превышает 10% (${}^{\text{левII}}R_{\text{ЦВА}} = 181 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$ и ${}^{\text{правII}}R_{\text{ЦВА}} = 200 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$). Возрастающая при циклировании разница средних значений $R_{\text{ЦВА}}$ в отдельной суперпозиции (${}^{\text{правII}}R_{\text{ЦВА}293} - {}^{\text{левII}}R_{\text{ЦВА}293} = 880 - 510 = 370 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$ и ${}^{\text{левI}}R_{\text{ЦВА}293} - {}^{\text{правI}}R_{\text{ЦВА}293} = 2500 - 1180 = 1320 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$) определяется участием нежелательных дополнительных факторов, влияющих на основной процесс деинтеркаляции ионов лития из структуры композита.

Наличие явно выраженного искажения деинтеркаляционной кривой вблизи потенциала

3,97 В является отличительной особенностью ЦВА в суперпозиции I (рис. 2а). Из-за возникающего искажения ширина полупика суперпозиции I увеличивается. Причиной искажения может быть неупорядоченность структуры шпинели или образование дополнительной малоактивной шпинельной фазы в рамках суперпозиции I [8].

Проанализируем изменение среднего поляризационного сопротивления $R_{\text{ЦВА}271}$ при деинтеркаляции в суперпозициях I и II на ЦВА композиции (LiMn_2O_4 , Norit) при снижении температуры до 271 К (рис. 2б). Здесь так же, как при комнатной температуре, сохраняется асимметрия значений $R_{\text{ЦВА}271}$ в отдельной суперпозиции. В суперпозициях I и II определены средние значения $R_{\text{ЦВА}271}$:

$$\begin{aligned} -(\text{прII}) R_{\text{ЦВА}271} &= 3900 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}, \\ -(\text{левII}) R_{\text{ЦВА}271} &= 1750 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}, \\ -(\text{левI}) R_{\text{ЦВА}271} &= 2950 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}, \\ -(\text{правI}) R_{\text{ЦВА}271} &= 1750 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}. \end{aligned}$$

Как видно, значения $R_{\text{ЦВА}}$ при снижении температуры существенно повысились. Разница значений $R_{\text{ЦВА}271}$ в отдельной суперпозиции также повысилась: $\text{левII} R_{\text{ЦВА}271} - \text{прII} R_{\text{ЦВА}271} = 3900 - 1750 = 2150 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}$ и $\text{левI} R_{\text{ЦВА}271} - \text{правI} R_{\text{ЦВА}271} = 2950 - 1750 = 1200 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-2}$.

В циклической вольтамперометрии токовый ответ как функция потенциала определяется скоростью переноса электронов, транспортных процессов в электролите и твердой фазе и поляризацией частиц электродного материала. Чтобы понять, какой из перечисленных факторов является ключевым в падении разрядной емкости, проанализировали параметры ИС (LiMn_2O_4 , Norit) – композиции.

Диаграмма Найквиста композиции (LiMn_2O_4 , Norit) в контакте с электролитом при температуре 293 К в максимуме электрохимической активности композиции в деинтеркаляционном процессе при потенциале 4,14 В представляет дугу в высоко- и среднечастотной областях и линейный шлейф в низкочастотной области (рис. 3а). Линейный шлейф импедансного спектра композиции (LiMn_2O_4 , Norit) характеризует диффузионные процессы в композите. Отличительной чертой импедансного спектра композиции (LiMn_2O_4 , Norit) является дуга, тогда как композициям (LiMn_2O_4 , МУНТ) и (LiMn_2O_4 , ЭУЗ-М) в аналогичной области ИС присущи две сжатые полуокружности. Протяженная дуга в ИС композиции (LiMn_2O_4 , Norit) образована из двух сжатых полуокружностей (рис. 3б). Полуокружность в высокочастотной области (рис. 3б, кривая 1) отнесена к процессу миграции-диффузии зарядов через пленку SEI на компо-

зиции. Среднечастотная полуокружность (рис. 3б, кривая 2) характеризует перенос заряда через поверхность раздела пленки SEI/(LiMn_2O_4 , Norit)-композита. Повышенное значение R_{SEI} композиции (LiMn_2O_4 , Norit) по сравнению со значениями R_{SEI} композиций LiMn_2O_4 с МУНТ и с ЭУЗ-М объясняется сильно развитой поверхностной площадью Norit ($1900 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$). При повышении площади соприкосновения активного материала с электролитом возрастают нежелательные побочные процессы, приводящие к образованию на поверхности материала пленки с дополнительным электродным сопротивлением.

С одной стороны, нанометровый углеродный материал повышает электропроводность и скоростную способность шпинельного композита по сравнению с таковой шпинели, с другой – провоцирует активацию побочных (паразитических) поверхностных реакций разложения электролита, происходящих при соприкосновении его с поверхностью композиции. В композиции (LiMn_2O_4 , Norit) с сильно развитой поверхностной площадью разложение электролита при деинтеркаляции лития заметно вблизи потенциалов 4,11–4,15 В, когда начинает возрастать ширина полупика в суперпозиции II на ЦВА. При таком расширении возрастает омическая составляющая импеданса шпинельной композиции в контакте с электролитом, вызванная сопротивлением образующейся поверхностной пленки [9].

Известно, что природа и состав электролита определяют в значительной степени электрохимические характеристики электродного материала в аккумуляторе. Серия экспериментов композиций LiMn_2O_4 с разными наполнителями была проведена в электролите, содержащем LiClO_4 1 моль·л⁻¹, ЭК, ДМК. Эффект состава электролита на (LiMn_2O_4 , МУНТ)-электрод проявляется при сравнении ИС композитных образцов в алкилкарбонатном электролите с разной литиевой солью при одинаковых прочих условиях (рис. 4).

В ИС композиции (LiMn_2O_4 , МУНТ) в контакте с LiPF_6 -содержащим электролитом имеются плохо выраженная дуга в высокочастотной области и полуокружность в среднечастотной области, практически не отличающаяся от классической полуокружности, которая аппроксимируется RC-элементом в модельной электрической схеме ИС (рис. 4, кривая 1). В импедансном спектре шпинельной композиции в контакте с LiClO_4 -содержащим электролитом имеются две сжатые полуокружности в высоко- и среднечастотной области (рис. 4, кривая 2). Разделение составляющих ИС

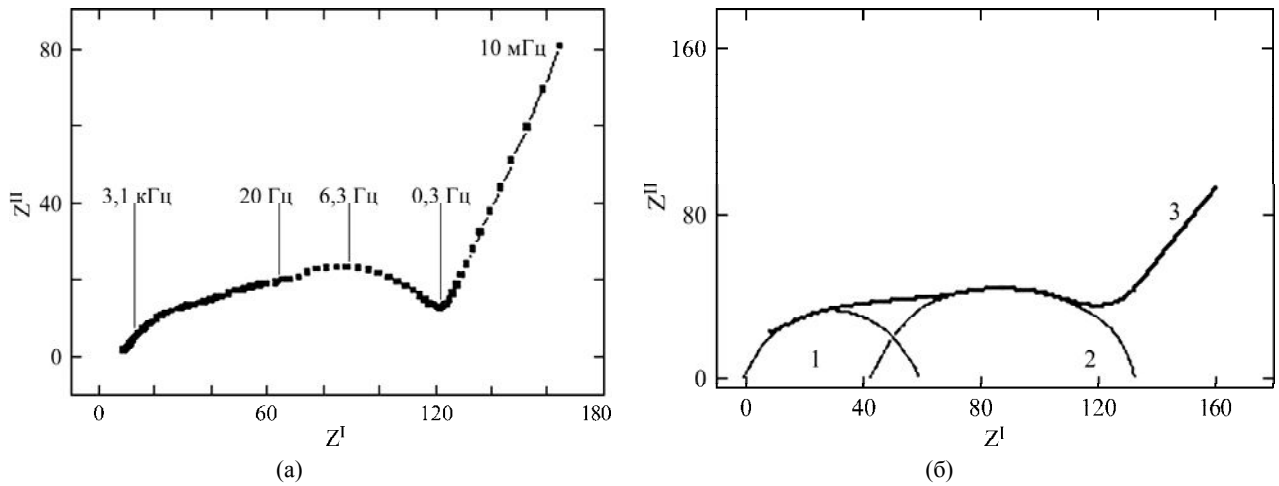


Рис. 3. Диаграмма Найквиста композиции LiMn_2O_4 , Norit в контакте с электролитом при температуре 293 К. Z'' , Z' – мнимая и реальная составляющие импеданса, Ом·см².

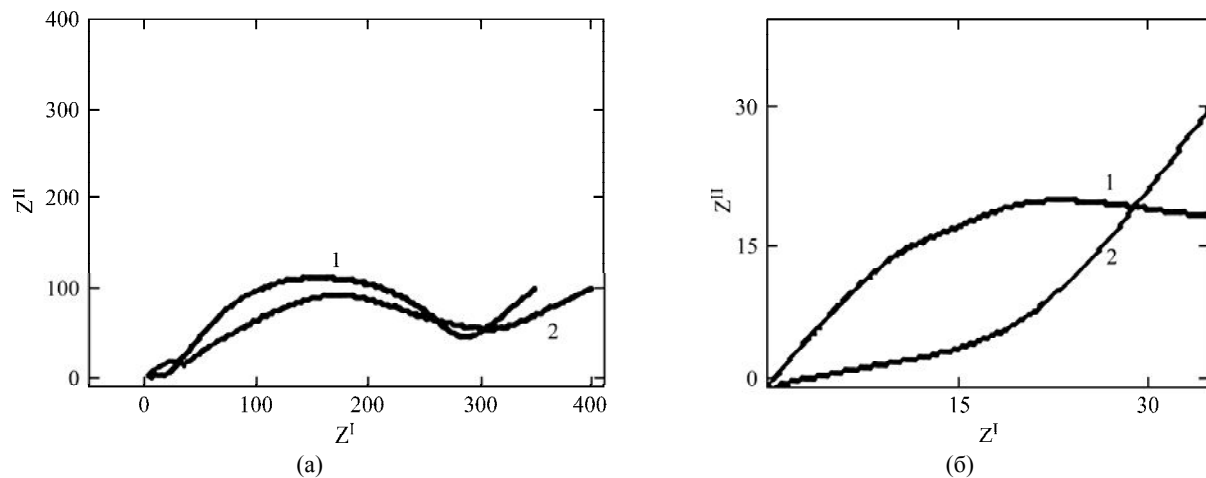


Рис. 4. Диаграммы Найквиста композиции (LiMn_2O_4 , МУНТ) в контакте с электролитами: 1 – LiPF_6 1 моль·л⁻¹, ЭК, ДМК; 2 – LiClO_4 1 моль·л⁻¹, ЭК, ДМК; (б) высокочастотная область ИС. Температура 293 К.

в LiPF_6 -содержащем электролите, в частности среднечастотной области и линейного шлейфа, более четкое, чем в LiClO_4 -содержащем электролите. Поверхностная пленка на композите более выражена в LiClO_4 -содержащем электролите, чем в LiPF_6 -содержащем электролите.

Результаты температурных исследований LiMn_2O_4 -композитов с разными углеродными наполнителями проанализировали в деинтеркаляционном процессе при сравнении ЦВА и ИС.

Система (LiMn_2O_4 -композит) / (1 моль·л⁻¹ LiClO_4 , ЭК, ДМК) термически устойчива в узком температурном интервале [9].

Сравнительные данные $R_{\text{ЦВА}}$ композиций в зависимости от наполнителя (рис. 5) получены на образцах со стабилизированной разрядной емкостью после предварительного разрядно-зарядного циклирования. Они приведены в табл. 2 (симметричные /асимметричные значения $R_{\text{ЦВА}}$).

Сопротивление $R_{\text{ЦВА}}$ композиций с любым используемым в работе наполнителем в суперпозиции II меньше, чем в суперпозиции I при температуре 293 К. Значения $R_{\text{ЦВА}}$ шпинельной

композиции с Norit занимают промежуточное положение между минимальными значениями $R_{\text{ЦВА}}$ композиции с МУНТ и максимальными значениями $R_{\text{ЦВА}}$ композиции с ЭУЗ-М.

В ИС шпинельных композиций наблюдается существенная разница составляющих годографа импеданса в зависимости от углеродного наполнителя (рис. 6). Высоко- и среднечастотные полуокружности характеризуют релаксационные процессы с постоянными времени, соответствующие частотам вблизи 5–10 кГц и 10–100 Гц соответственно. Разница составляющих годографов касается высоко- и среднечастотной областей ИС и практически не затрагивает исследуемого линейного участка, характеризующего диффузионный процесс, наклон которого сравнительно устойчив при изменении наполнителя.

Эффективный коэффициент диффузии ионов лития в максимуме электрохимической активности композиций шпинели с разными использованными в работе наполнителями при 293 К находится в пределах одного порядка, 10^{-12} см²·с⁻¹: МУНТ – (3,57–7,00); ЭУЗ-М – (2,94–4,50); Norit – (2,04–4,04).

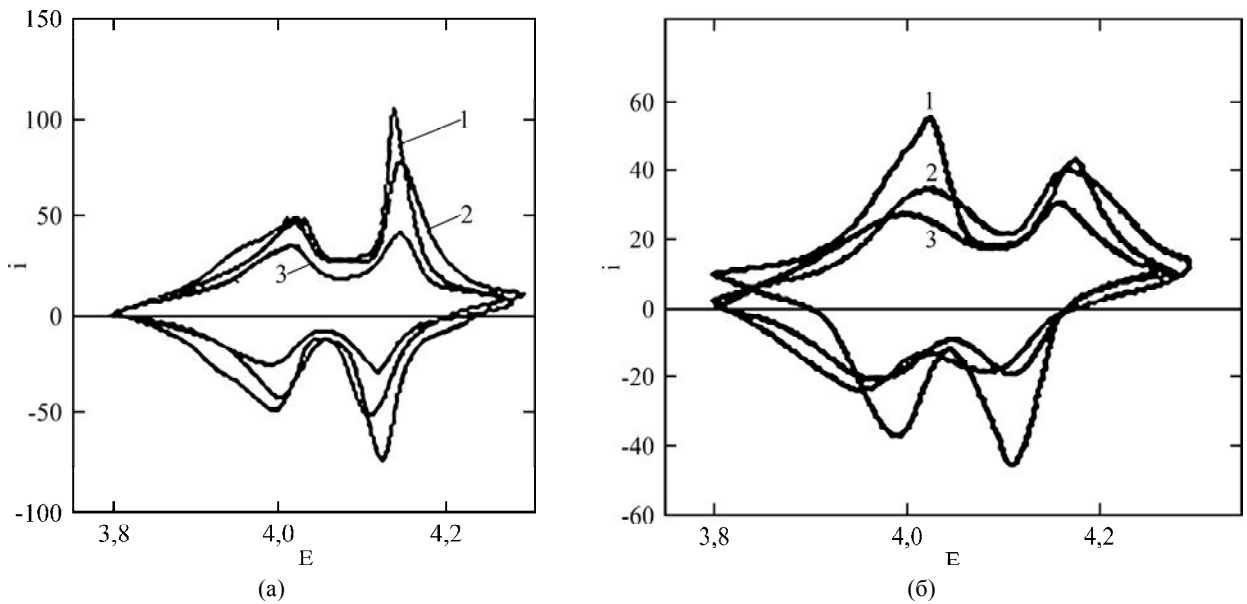


Рис. 5. Сравнение циклических вольтамперограмм, полученных при температуре, К: (а) 293, (б) 271 в композициях: 1 – LiMn_2O_4 , МУНТ; 2 – LiMn_2O_4 , Norit; 3 – LiMn_2O_4 , ЭУЗ-М; i – плотность тока ($\text{мкА}\cdot\text{см}^{-2}$); E – потенциал (В) относительно Li/Li^+ электрода, электролит – LiClO_4 1 моль·л $^{-1}$, ЭК, ДМК.

Таблица 2. Значения $R_{\text{ЦВА}}$ шпинельных композиций в зависимости от наполнителя и температуры

Наполнитель	Суперпозиция I $R_{\text{ЦВА}}$ ($\text{Ом}\cdot\text{см}^{-2}$)		Суперпозиция II $R_{\text{ЦВА}}$ ($\text{Ом}\cdot\text{см}^{-2}$)	
	293 К	271 К	293 К	271 К
МУНТ	480/1810	870/2520	250/375	340/710
Norit	1180/2510	1800/3510	510/880	1870/3060
ЭУЗ-М	1380/3020	1930/2400	620/930	2930/2940

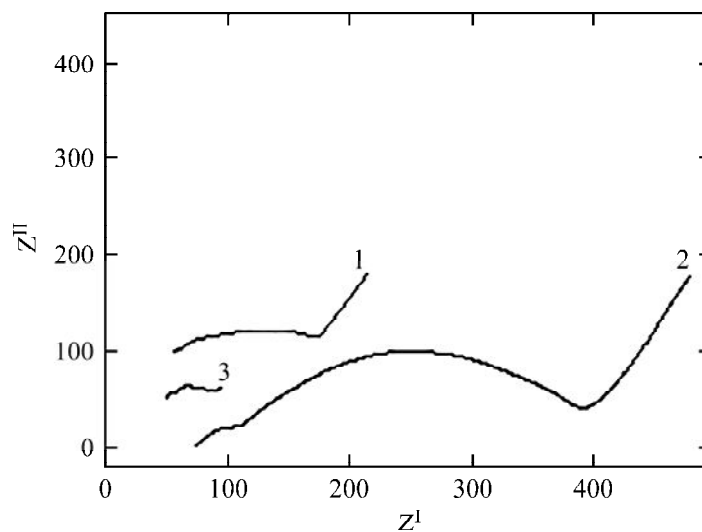


Рис. 6. Диаграммы Найквиста, полученные при температуре 293 К в контакте с электролитом в зависимости от наполнителя: 1 – LiMn_2O_4 , Norit; 2 – LiMn_2O_4 , ЭУЗМ; 3 – LiMn_2O_4 , МУНТ; Z'' , Z' – мнимая и реальная составляющие импеданса, $\text{Ом}\cdot\text{см}^{-2}$; i – плотность тока ($\text{мкА}\cdot\text{см}^{-2}$); E – потенциал (В) относительно Li/Li^+ электрода, электролит – LiClO_4 1 моль·л $^{-1}$, ЭК, ДМК.

Значения среднего эффективного тока обмена i_0 в композициях с углеродными наполнителями МУНТ, ЭУЗ-М, Norit в максимумах электрохимической активности, полученные на основании данных $R_{\text{ср}}$, показаны в табл. 3.

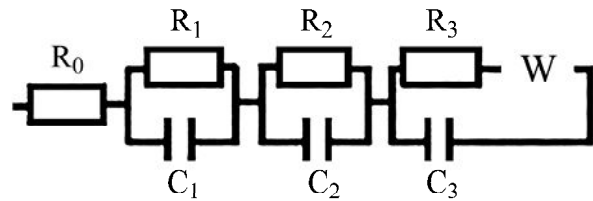
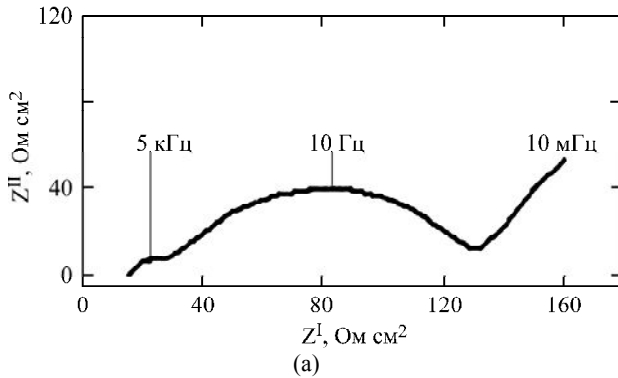
При снижении температуры до 271 К ток обмена композиций снижается до порядка 10^{-5} $\text{А}\cdot\text{см}^{-2}$. Для композиции (LiMn_2O_4 , Norit) его величина составляет (2,6–2,8) 10^{-5} $\text{А}\cdot\text{см}^{-2}$ в

максимуме электрохимической активности в деинтеркаляционном процессе.

Известно, что разделение релаксационных процессов в ИС определяется массой (толщиной) исследуемого материала. В ИС толстых электродов с массой 5 $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$ композита LiMn_2O_4 в контакте с электролитом могут быть три полуокружности из-за совмещения суперпозиций переноса заряда через поверх-

Таблица 3. Значения тока обмена (i_0) шпинельных композиций при $T = 293$ К в зависимости от наполнителя

Наполнитель	$i_0 \times 10^4, \text{A/cm}^2$	
	Суперпозиция I	Суперпозиция II
МУНТ	9,00	5,40
Norit	8,58	7,71
ЭУЗ-М	3,10	2,40



(б)

Рис. 7. Результаты импедансных исследований: (а) диаграмма Найквиста для тонкослойной композиции (LiMn_2O_4 , МУНТ) в контакте с электролитом ЭК, ДМК, $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{LiClO}_4$ в максимуме интеркаляционной активности при температуре 271 К; (б) электрическая модельная схема ИС; Z'' , Z' – мнимая и реальная составляющие импеданса, $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$; i – плотность тока ($\text{мкА} \cdot \text{см}^{-2}$); E – потенциал (В) относительно Li/Li^+ электрода, электролит – LiClO_4 $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, ЭК, ДМК.

ность раздела пленки SEI/шпинельной композиции и диффузионной составляющей [3 и ссылки в ней]. Обычно в ИС тонкослойных LiMn_2O_4 -электродов, представленных в литературных источниках и наших исследованиях шпинели и ее композиций [2, 4 и ссылки в них], при комнатной температуре наблюдаются две полуокружности (рис. 6, кривая 2). В исследованиях LiMn_2O_4 шпинели, масса которой не указана, при низких температурах была выявлена третья полуокружность, которую авторы отнесли к электронной составляющей электродного импеданса [10]. Для обоснования достоверности полученного заключения желательно знать массу и степень заряженности LiMn_2O_4 .

В своих исследованиях нам удалось определить три полуокружности в ИС тонкослойной композиции (LiMn_2O_4 , МУНТ) в контакте с электролитом ЭК, ДМК, $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{LiClO}_4$ в максимуме интеркаляционной активности при низкой температуре (271 К) (рис. 7). Электродный образец предварительно циклировали на протяжении 50 циклов. Высоко-частотная полуокружность отнесена к элементу электрической модельной схемы (рис. 7б), представленному сопротивлением $R_{\text{SEI}} = R_1$ ($10,07 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$), шунтированным емкостью геометрической поверхности пленки $C_{\text{SEI}} = C_2$ ($2,14 \times 10^{-6} \text{ Ф} \cdot \text{см}^2$). Наличие второй полуокружности ($R_2 = 47,54 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, $C_2 = 0,55 \times 10^{-4} \text{ Ф} \cdot \text{см}^2$) можно объяснить исходя из того, что углеродный наполнитель МУНТ композитного электрода так же, как все состав-

ляющие литиевого аккумулятора, подвержен деградации [11]. При этом снижается его электропроводящая способность. Это вызывает возрастание контактного сопротивления между частицами активного материала и наполнителя, а также наполнителя и токового коллектора. Предполагается, что дополнительная полуокружность может возникать за счет повысившегося сопротивления углеродного наполнителя МУНТ в результате длительного циклирования. Третья полуокружность в среднечастотной области ИС отнесена к традиционному сопротивлению переноса заряда через поверхность раздела пленки SEI/композиата $R_{ct} = R_3$ ($116,7 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$), шунтированному емкостью двойного электрического слоя $C_3 = 3,51 \times 10^{-4} \text{ Ф} \cdot \text{см}^2$.

При пониженной температуре (271 К) в ИС композиций увеличиваются значения составляющих импеданса высоко- и среднечастотной областей. Это происходит из-за снижения электропроводности электролита в порах композита и в объеме источника тока (1,7–1,8 кратное), электропроводности композиции LiMn_2O_4 с наполнителем (3–4 кратное), повышения сопротивления миграции-диффузии переносчиков заряда в пленке SEI (1,8 кратное), повышения сопротивления переноса заряда через поверхность раздела пленки SEI/композиата (3–4 кратное).

Наиболее энергозатратными стадиями деинтеркаляции ионов лития из шпинельного композита являются перенос заряда через

границу пленки SEI/композита и диффузия Li^+ в объеме композита. Зачастую эти стадии равноценны по энергозатратам и зависят от условий эксплуатации источника тока. При пониженной температуре существенных энергетических затрат требует перенос заряда через границу пленки SEI/композита.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Результаты исследований композиции (LiMn_2O_4 , Norit) по определению электродного поведения в редокс-реакции с литием сопоставлены с результатами композиций (LiMn_2O_4 , МУНТ) и (LiMn_2O_4 , ЭУЗ-М). Используемые наполнители отличаются друг от друга параметрами исходных частиц: нанометровых Norit и МУНТ и микрометровых – ЭУЗ-М, а также площадью поверхности частиц, изменяющейся в ряду Norit > МУНТ > ЭУЗ-М.

Ограничения в разрядной емкости при циклировании в прототипе литиевого аккумулятора, присущие исследуемым композициям, зависят от изменений в суперпозициях I и II. В суперпозиции I они связаны с неупорядоченностью структуры LiMn_2O_4 шпинели и образованием малоактивной фазы, показателем которой является расширение полупиков тока, начинающееся вблизи 3,97 В на ЦВА при скорости развертки потенциала электрода 1×10^{-4} В·с⁻¹ в деинтеркаляционном процессе.

В суперпозиции II разрядная емкость ограничивается сопротивлением пленки, которая образуется при анодном разложении электролита вблизи потенциалов 4,11–4,15 В относительно Li/Li^+ -электрода. Разница поляризационного сопротивления в суперпозиции II (${}^{\text{npII}}R_{\text{ЦВА}} - {}^{\text{npI}}R_{\text{ЦВА}}$) объясняется в значительной мере возросшим сопротивлением образованной с помощью анода пленки на композите.

Природа и состав электролита играют важную роль в образовании поверхностной пленки на композите и в термической устойчивости исследуемой системы. Окно термической стабильности электролита LiClO_4 1 моль·л⁻¹, ЭК, ДМК ограничивает потенциальные возможности шпинельных композиций с углеродными наполнителями.

В импедансных исследованиях показано влияние природы, морфологии и размера частиц наполнителя на образование пленки с повышенным омическим сопротивлением на поверхности композиций. Дуга или полуокружность в высокочастотной области ИС, характеризующая перенос зарядов в пленке SEI на композите, наиболее значительна в ИС композиции шпинели с Norit. Омическое сопротивление R_{SEI} в этом случае может достигать ~ 60% от сопро-

тивления переноса заряда через поверхность раздела пленки SEI/композита (R_{ct}) или 40% от суммарного омического электродного сопротивления. Доля высокочастотной составляющей ИС снижается при использовании в композиции наполнителя МУНТ и еще больше при использовании ЭУЗ-М. Отрицательный эффект пленки проявляется в ИС композиций с исходным углеродным наполнителем нанометрового уровня в большей степени, чем в композициях с исходным микрометровым уровнем. Он возрастает с увеличением поверхностной площади наполнителя в ряду Norit > МУНТ > ЭУЗ-М.

Значения среднечастотной составляющей ИС композиций шпинели с МУНТ и Norit мало отличаются друг от друга. Таким образом, установленное преимущество электрохимических характеристик композиций с МУНТ над характеристиками композиций с Norit можно отнести на счет меньшего сопротивления поверхностной пленки SEI.

Доля импедансной составляющей сопротивления переноса заряда через поверхность раздела пленки SEI/композита в ИС композита с микрометровым ЭУЗ-М самая значительная по сравнению с долей композиций с МУНТ и Norit. Это объясняется размером и различной морфологией частиц, которая наиболее оптимальна для облегчения переноса электронов и ионов лития в композиции с нанометровыми МУНТ.

ВЫВОДЫ

Для улучшения разрядных характеристик композиций LiMn_2O_4 с углеродными наполнителями рекомендуется:

1) использовать электролит с более широким окном электрохимической стабильности, чем использованный в работе электролит, содержащий LiClO_4 1 моль·л⁻¹, ЭК, ДМК; эффективным способом стабилизации структуры может быть покрытие частиц активного материала проводящим полимером (типа poly(3,4-ethylenedioxythiophene));

2) стабилизировать структуру LiMn_2O_4 в суперпозиции I. Эффективным способом усиления связи Mn-O в структуре LiMn_2O_4 может быть синтез шпинели с применением в качестве предшественников бинарных Mn, Co-оксидов, полученных электрохимическим способом [12];

3) оптимизация структурной организации нанометрового шпинельного композита с целью снижения поверхности раздела шпинельного композита/электролита. Для оптимизации следует привлечь известные способы образования иерархических микроструктур, составленных из нанометровых компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Apostolova R., Peskov R., Shembel E. *Solid State Electrochem.* 2014, **18**, 2315–2324.
2. Apostolova R. *ECS Transactions.* 2017, **81**, 3–14.
3. Apostolova R., Peskov R., Shembel E. *ESC Transaction.* 2014, **63**, 3–13.
4. Apostolova R., Peskov R., Shembel E. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2015, **51**, 296–303.
5. Kovacheva D., Markovsky B., Salitra G., Talyosef Y. et al. *Electrochim Acta.* 2006, **50**, 5553–5560.
6. Levi M.D., Salitra G., Markovsky B., Teller H. et al. *J Electrochem Soc.* 1999, **146**, 1279–1289.
7. Eftekhari T. *Electrochim Acta.* 2003, **48**, 2831–2839.
8. Aurbach D., Levi M.D., Gamolsky K., Markovsky B. et al. *J Power Sources.* 1999, **81–82**, 472–479.
9. Apostolova R., Peskov R. *Вопросы химии и химической технологии.* 2018, **2**, 60–69.
10. Zhang Q.-C., Wei T., Du L.L. et al. *J Phys Chem C.* 2010, **14**, 8614–8621.
11. Jang D.H., Oh S.M. *Electrochim Acta.* 1998, **43**, 1023–1029.
12. Shembel E.M., Apostolova R.D., Aurbach D., Markovsky B. *Russ J Appl Chem A.* 2014, **87**, 1260–1267.

Summary

The reasons for the fall of the discharge capacity of the Norit LiMn_2O_4 spinel composition with a carbon filler in the redox reaction with lithium at a temperature of 271 K were analyzed using cyclic voltammetry and impedance spectroscopy. A comparison is made of the electrochemical behavior of LiMn_2O_4 -Norit compositions, LiMn_2O_4 -carbon nanotubes compositions, and LiMn_2O_4 -natural EUZ-M graphite to identify the key factors responsible for the efficient transformation of the thin-film composite electrodes under study in the prototype lithium battery. Used in the work, the fillers differed in the parameters of the initial particles: nanometer Norit and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and micrometer EUZ-M, as well as the surface area of the particles varying in the series Norit > MWHT > EUZ-M (1). The nature and parameters of the particles determine the parameters of the particular processes of the investigated deintercalation of electrode process. The resistance of diffusion-migration transport in the surface film of a SEI on a composite varies with the pattern as indicated in series (1). The maximum resistance to charge transfer across the interface of the SEI/composite film varies in the opposite direction as indicated in series (1). A distinctive feature of the LiMn_2O_4 -Norit composition with a developed surface is the presence of a SEI surface film, in which 40% of the total ohmic electrode resistance can be reached. It is assumed that a decrease in the discharge capacity of the composites in the process of long cycling at a low temperature is significantly promoted by the degradation of the carbon filler.

Keywords: LiMn_2O_4 spinel, Norit fillers, multi-walled carbon nanotubes, graphite EUZ-M, low temperature, lithium battery, impedance, cyclic voltammetry