

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА СОСТАВА $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

Е.С. Гусева, С.С. Попова

Екатерина Станиславовна Гусева *, Светлана Степановна Попова

Кафедра машин и аппаратов химических, нефтегазовых и пищевых производств, Энгельсский технологический институт, Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, пл. Свободы, 17, Энгельс, Российская Федерация, 413100

E-mail: kett-lada@mail.ru *, tepeti@mail.ru

Рассмотрено влияние величины катодной поляризации и температуры раствора салицилата лантана на кинетику процесса формирования электрода $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$. Установлено, что на электроде образуется две фазы: фаза твердого раствора внедряющегося лантана в MnO_2 при потенциалах отрицательнее $-2,5\text{В}$ превращается в новую фазу $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$; последней на кривой $E_{\text{об/м}}-E_{\text{к}}$ отвечает задержка потенциала, характерная для процесса формирования новой фазы с самостоятельной кристаллической решеткой. Таким образом, для получения стабильной во времени фазы внедрения лантана в структуру электрода $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ можно рекомендовать область потенциалов от $-2,9\text{В}$ до $-2,5\text{В}$. Влияние температуры раствора на кинетические характеристики процесса неоднозначно и связано с изменением степени разупорядочения в структуре формирующейся фазы на границе MnO_2 электрод/раствор (La^{3+}), которое затрудняет диффузию ионов La^{3+} в электрод и приводит к снижению концентрации ионов La^{3+} , участвующих в акте электрохимического внедрения, и соответственно к снижению величины $i(0)$. При температурах выше $10\text{ }^\circ\text{C}$ структура стабилизируется и характеристики (k , $i(0)$) возрастают. Определен состав образующихся фаз Li_xMnO_2 , $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ методом бестоковой хронопотенциометрии, рассчитанный на основе величин равновесных потенциалов E_p этих фаз при импульсном гальваностатическом режиме поляризации. Установлена стабильность образующихся в структуре MnO_2 электрода химических соединений лантана. Активирующее влияние добавок фуллерена C_{60} в составе модифицированных лантаном $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ электродов обусловлено высокой редокс-активностью и необычностью строения молекул C_{60} . Данные о влиянии состава модифицированных MnO_2 электродов на их потенциалы в разомкнутой цепи и при поляризации в рабочем растворе хорошо согласуются в части увеличения емкости по литию с результатами циклирования Li_xMnO_2 , $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2-\sigma(\text{C}_{60})_n$ в гальваностатическом режиме. Результаты гальваностатического циклирования показали, что разрядная емкость электродов возрастает в ряду: $\text{Li}_x\text{MnO}_2 > \text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2 > \text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2-\sigma(\text{C}_{60})_n$. С помощью циклической хроновольтамперометрии установлена хорошая обратимость $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2-\sigma(\text{C}_{60})_n$ электрода.

Ключевые слова: электрохимическое модифицирование, интеркалирование, литирование, диоксид марганца, литий, фуллерен, лантан

PECULIARITIES OF PROCESS KINETICS OF FORMING CATHODE MATERIAL OF COMPOSITION $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$ FOR LITHIUM – ION BATTERY

E.S. Guseva, S.S. Popova

Ekaterina S. Guseva *, Svetlana S. Popova

Department of Machines and Devices for Oil, Gas and Food Productions, Engels Technological Institute, Saratov State Technical University named after Yu.A. Gagarin, Svobody sq., 17, Engels, 413100, Russia

E-mail: kett-lada@mail.ru *, tepeti@mail.ru

The effect of the magnitude of cathodic polarization and the temperature of a solution of lanthanum salicylate on the kinetics of the formation of electrode $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ has been described. It has been established that two phases are formed on the electrode: the phase of the solid solution of the introduced lanthanum in MnO_2 at potentials negative -2.5V turns into a new phase $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$; last on the curve $E_{\text{d/m}}-E_{\text{K}}$ the potential delay characteristic of the process of forming a new phase with an independent crystal lattice corresponds. Thus, to obtain a time-stable phase of the introduction of lanthanum into the structure of the electrode $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ the potential range from -2.9 V to -2.5 V can be recommended. The influence of the solution temperature on the kinetic characteristics of the process is ambiguous and is associated with a change in the degree of disorder in the structure of the forming phase at the boundary MnO_2 electrode/solution (La^{3+}), which hampers diffusion of ions La^{3+} into the electrode and leads to a decrease in ion concentration La^{3+} , involved in the act of electrochemical introduction and, accordingly, to a decrease in the value of $i(0)$. At temperatures above $10\text{ }^\circ\text{C}$ the structure is stabilized and the characteristics (k , $i(0)$) increase. The composition of the formed phases is determined Li_xMnO_2 , $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$, current-free chronopotentiometry method calculated on the basis of equilibrium potentials E_p of these phases with pulsed galvanostatic polarization mode. Stability formed in the structure of MnO_2 electrode chemical compounds of lanthanum was established. The activating effect of fullerene additives C_{60} composed of modified lanthanum $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ electrodes due to the high redox activity and the unusual structure of the molecules C_{60} . Data on the effect of modified MnO_2 electrodes on their potentials in an open circuit and during polarization in the working solution are in good agreement in terms of increasing the capacity of lithium with the results of cycling Li_xMnO_2 , $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2\text{-}\sigma(\text{C}_{60})_n$ in galvanostatic mode. The results of galvanostatic cycling showed that the discharge capacity of the electrodes increases in the series: $\text{Li}_x\text{MnO}_2 > \text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2 > \text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2\text{-}\sigma(\text{C}_{60})_n$. With the help of cyclic chronovamperometry a good reversibility for $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2\text{-}\sigma(\text{C}_{60})_n$ electrode was established.

Key words: electrochemical modification, intercalation, lithiation, manganese dioxide, lithium, fullerene, lanthanum

Для цитирования:

Гусева Е.С., Попова С.С. Особенности кинетики процесса формирования катодного материала состава $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$ для литий-ионного аккумулятора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 11. С. 99–105

For citation:

Guseva E.S., Popova S.S. Peculiarities of process kinetics of forming cathode material of composition $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$ for lithium – ion battery. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 11. P. 99–105

ВВЕДЕНИЕ

Введение в состав активного материала металл-оксидных электродов углеродной добавки (графитов, саж и других разновидностей углеродных материалов) для обеспечения требуемой электронной электропроводимости характерно для всех химических источников тока многофазового действия с оксидами переходных металлов в качестве активного материала положительных электродов [1-5].

Как показали исследования последних десятилетий [6-8], графит и другие разновидности соединений углерода кристаллической и аморфной структуры не являются инертными и способны участвовать в реакциях электрохимического взаимодействия с компонентами раствора электролита как на границе раздела фаз, так и в объеме твердой фазы при циклировании электрода в заданном ре-

жиме. Следовательно, MnO_2 – электрод следует рассматривать как многоэлектродную электрохимическую систему, чувствительную к изменениям в структуре, составе и свойствах. Это открывает пути для создания более совершенных технологий получения литий-ионных аккумуляторов [10-12], основанных на использовании более широкого круга углеродных материалов – графитов, саж слоистой структуры, фуллеренов и других форм углерода сферического строения, способных образовывать металл-графитовые соединения со щелочными металлами.

Использование таких соединений состава M_xC_n в качестве активных электродных материалов – это не только вклад в развитие теории и технологии химических источников тока нового типа, но и возможность эффективного решения экологических и экономических проблем производства химических источников тока.

Исследование модифицированных графитовой сажой электродов показало [13], что ее введение в состав электрода сопровождается образованием, помимо LiC_6 , соединений LiC_{24} , LiC_{12} и др. При этом растет количество LiC_6 в глубинных слоях электродов.

Таким образом, сами углеграфитовые материалы могут успешно использоваться в качестве электрохимически активных материалов, способных к образованию металл-углеродных соединений состава M_xC_n слоистой структуры, в частности Li_xC_n . Большой интерес представляют графиты сферического строения, фуллерены [14-15].

Согласно [16-17], введение фуллерена C_{60} в состав прессованного Li_xC_6 – электрода (на основе спектрального графита) сопровождается синергетическим эффектом, обусловленным увеличением константы скорости процесса катодного внедрения лития. Максимальное значение плотности тока достигается на модифицированном Li_xC_6 прессованном графитовом электроде при введении C_{60} в количестве 20% мас.

Сферичность фуллеренов, завершенность их элементарной структурной единицы, по сравнению с бесконечными кластерами атомов в графите и алмазе, обеспечивает уникальную способность фуллеренов растворяться в органических растворителях, а наличие большого количества атомов углерода открывает возможность синтеза новых соединений с новыми свойствами [18].

Цель настоящей работы состояла в получении нового катодного материала состава $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$ на основе выпускаемого в промышленности [19-20] диоксидно-марганцевого электрода, путем его электрохимического модифицирования по методу катодного внедрения в апротонных органических растворах солей лантана и лития, содержащих фуллерен C_{60} , при потенциалах внедрения щелочного металла (лантана и/или лития).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили: (1) электроды, изготовленные из диоксида марганца состава (MnO_2 – 90%), углерод технический печной электропроводный П 267 Э ТУ 38.11574-86 – 5%, фторопластовая суспензия марки Ф-4Д – 5% в виде пластин с площадью рабочей поверхности $2,0 \text{ см}^2$; (2) электроды указанного состава, модифицированные путем катодной обработки в диметилформамидном растворе салицилата лантана; (3) электроды состава (2), модифицированные дополнительно в растворе перхлората лития $0,8 \text{ M LiClO}_4$ в смеси пропиленкарбоната ПК с диметоксиэтаном

ДМЭ. Модифицирование MnO_2 -электрода лантаном осуществляли путем катодной обработки в потенциостатическом режиме в диапазоне потенциалов от $-2,0$ до $-2,9 \text{ В}$. Время обработки MnO_2 в растворе салицилата лантана составляло 30 мин, в растворе соли лития 1 ч. Поверхность MnO_2 -электрода перед каждым опытом очищали спиртом и сушили на воздухе в течение 5 мин. Электрод $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$ готовили катодной обработкой MnO_2 в диметилформамидном растворе салицилата лантана ($0,5 \text{ моль/л}$), содержащем C_{60} (28 г/л) при $E_k = -2,9 \text{ В}$, $t_{\text{кп}} = 0,5 \text{ ч}$. Электроды MnO_2 и соответственно $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ и $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$ перед литированием ополаскивали в $0,8 \text{ M}$ растворе LiClO_4 в смеси ПК+ДМЭ (1:1). Катодную обработку вели в течение 1 ч при $E = -2,9 \text{ В}$ в свежей порции этого же раствора. В качестве вспомогательного электрода ($S = 1 \text{ см}^2$) использовали электрод из алюминиевой фольги 99,99% (А99, ГОСТ 11069-74) толщиной 100 мкм , который предварительно обрабатывали при $E = -2,9 \text{ В}$ в течение 1 ч в $0,8 \text{ M LiClO}_4$ в смеси ПК+ДМЭ (1:1). Потенциал Li_xMnO_2 и $\text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ контролировали с помощью неводного ХСЭ в $0,8 \text{ M LiClO}_4$ в смеси ПК+ДМЭ (1:1 об.), насыщенном LiCl или соответственно LaCl_3 . Потенциал Li/Li^+ -электрода относительно ХСЭ равен $-2,85 \text{ В}$. Исследование влияния потенциала модифицирования MnO_2 -электрода лантаном на его последующее электрохимическое поведение в LiClO_4 было проведено в интервале от $-2,0$ до $-2,9 \text{ В}$ с шагом сканирования $0,1 \text{ В}$.

Электроды из $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ при $E_k = -2,9 \text{ В}$ в течение 30 мин получали обработкой в растворе салицилата лантана в интервале температур от $+40$ до $-20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Состав образующихся фаз Li_xMnO_2 , $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$, а также $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$ и $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$ электродов рассчитывали на основе величин равновесных потенциалов E_p этих фаз, определяемых путем импульсного гальваностатического метода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На начальном этапе поляризации (в течение первых 5-30 с) i, t – кривые фиксируют минимум плотности тока в области значений от 10 до 30 мА/см^2 . Время его появления и момент выхода i, t – кривой на предельное постоянное значение i зависят от величины потенциала. При длительной поляризации (400-600 с) кривые $i-t$ показывают вторую задержку тока, что указывает на протекание двух процессов.

Согласно полученным нами ранее данным [21], это может быть обусловлено протеканием

процесса перезарядки ионов $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{La}^{2+}$ (1) и последующего внедрения катионов La^{2+} в подрешетку марганца: $y\text{La}^{2+} + 2ye^- + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(2)$. Первый процесс (1) определяется скоростью диффузии; второй (2) – внедрением La^{2+} в структуру MnO_2 ; он более затруднен, что может быть связано с распределением катионов лантана в структуре формирующегося слоя $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$. По мере смещения потенциала в отрицательную сторону стационарное состояние устанавливается намного медленнее, а минимум области насыщения структуры электрода внедрившимися частицами на i, t – кривых становится более размытым. Установлено две области потенциалов: 1) от -2,9 до -2,5 В и 2) от -2,4 до -2,0 В. В пределах каждой $i(t=0)$ и константа внедрения k_v практически не зависят от величины потенциала (табл. 1), а переход из одной области в другую сопровождается скачкообразным изменением $i(0)$ и k_v , что свидетельствует о структурных изменениях в электроде. Процесс перехода $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{La}^{2+}$ связан с заполнением межзеренного пространства ионами La^{2+} , которые при потенциалах отрицательнее -2,6 В внедряются в глубь в местах дефектов в кристаллической решетке марганца.

Таблица 1

Зависимость кинетических характеристик $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ от потенциала внедрения лантана в MnO_2 электрод
Table 1. The dependence of the kinetic characteristics of $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ on the potential of lanthanum introduction to MnO_2 electrode

$E_p, \text{ В}$	Кинетические параметры процесса			
	$K = \Delta i / \Delta(1/\sqrt{t}), \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{1/2}$	$C\sqrt{D}, \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1/2} \cdot 10^{-5}$	$i(0), \text{ мА/см}^2$	$i(0) \text{ среднее}, \text{ мА/см}^2$
-2,9	33,3±0,02	20,3±0,02	65,0	60±5
-2,8	28,6±0,02	17,4±0,02	54,0	
-2,7	33,3±0,01	20,3±0,03	55,0	
-2,6	32,1±0,02	19,6±0,02	64,0	
-2,5	33,8±0,03	20,6±0,01	56,0	
-2,4	25,0±0,02	15,3±0,02	46,0	
-2,3	29,0±0,01	17,4±0,03	72,0	72±2
-2,2	33,3±0,02	20,3±0,02	74,0	
-2,1	31,5±0,03	19,2±0,01	70,0	
-2,0	31,8±0,02	19,4±0,02	69,0	

В результате снижается валентность марганца в структуре MnO_2 от +4 до +3, растет степень его восстановленности. Соответственно образование двух фаз установлено методом бестоковой хронопотенциометрии: $E_{6/T} = -(1,80,2)\text{В}$, $E_{6/T} = -(1,5 \pm 0,1)\text{В}$ и возможность перехода одной фазы в другую при длительной поляризации.

Для получения стабильной во времени фазы $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ можно рекомендовать область потенциалов от -2,9 В до -2,5 В.

Таблица 2

Зависимость кинетических характеристик процесса интеркалирования La^{3+} в MnO_2 -электрод от температуры ($E = -2,9 \text{ В}$)

Table 2. The dependence of the kinetic characteristics of the intercalation process of La^{3+} on the MnO_2 -electrode on temperature ($E = -2,9 \text{ В}$)

Темпе-ра-тура раствора, °С	Кинетические параметры процесса		
	$k = \Delta i / \Delta(1/\sqrt{t}), \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{1/2}$	$C\sqrt{D}, \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1/2} \cdot 10^{-5}$	$i(0), \text{ мА/см}^2$
-20	156,0±0,02	94,0±0,03	32,0
-10	148,0±0,03	88,0±0,02	29,0
0	83,0±0,01	50,0±0,03	18,0
10	60,0±0,02	106,0±0,01	41,0
20	222,0±0,03	133,0±0,02	40,0
30	233,0±0,02	140,0±0,03	36,0
40	141,0±0,03	84,6±0,01	32,0

Влияние температуры в интервале от +40 до -20 °С (табл. 2) на кинетические характеристики процесса неоднозначно и связано с изменением степени разупорядочения формирующейся фазы в структуре MnO_2 , которое затрудняет диффузию ионов La^{3+} в электрод, что приводит к снижению концентрации ионов La^{3+} , участвующих в акте электрохимического внедрения и соответственно к снижению величины $i(t=0)$. При температурах выше 10 °С структура стабилизируется, и характеристики ($k, i(0)$) возрастают.

Переход от -10 °С к +10 °С сопровождается перестройкой структурой сольваткомплексов катионов лантана в растворе, что приводит к значительному ускорению процесса на стадии диффузии (табл. 2). Скорость самого акта внедрения, характеризуемого величиной $i(t=0)$, практически не зависела от температуры и лежала в пределах (36±4) мА/см² при температурах выше 10 °С.

Измерение равновесного потенциала при импульсном режиме размыкания цепи после сообщения электроду заданного количества электричества (табл. 3). Подтверждено, что на начальном этапе поляризации внедрение ионов лития (и соответственно ионов лантана) сопровождается образованием твердого раствора ионов Li^+ (La^{3+}) в матрице электрода, т.е. протекает без искажения кристаллической решетки материала катода. Образованию новой фазы $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ (соответственно Li_xMnO_2) соответствует появление задержек потенциала в области значений $\approx -0,2$ и $\approx -0,4 \text{ В}$ в связи с изменением соотношения Mn (III) и Mn (IV) в катионной подрешетке частично восстановленного MnO_2 , вызванным внедрением ионов Li^+ (La^{3+}). Зависимости E_{p-x}, E_{p-y} , характеризующие процесс разряда $\text{Li}_x\text{MnO}_2, \text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ и $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ электродов (табл. 3), достаточно хорошо воспроизводятся как при заряде, так и при разряде. Степень

внедрения катионов лития возрастает при частичном замещении марганца в структуре MnO_2 лантаном и образованием соединения нестехиометрического состава $La_{0,01}Mn_{1,99}O_4$, поскольку радиус иона La^{3+} (0,1061 нм) меньше радиуса Mn^{3+} (0,1306 нм).

Активирующее влияние добавок фуллера C_{60} в состав модифицированных лантаном $La_yMn_{1-y}O_2$ электродов, обусловлено их высокой редокс-активностью и необычностью строения: в элементарной решетке в форме куба молекулы C_{60} располагаются в вершинах и в середине граней, образуя довольно объемные пустоты, куда встраиваются катионы Li^+ , образуя экзоэдральные ионные соединения состава M_3C_{60} . Внутри самих молекул C_{60} также много пустот. Поэтому C_{60} способен образовывать как экзо- (снаружи)-, так и эндо- (внутри)- эдральные фуллериды лантана – La_xC_{60} . Оказываясь внутри углеродного каркаса, лантан

влияет на его электронное строение и реакционную способность. Адсорбируясь на MnO_2 C_{60} «поглощает» два атома Mn благодаря взаимодействию неспаренного электрона, делокализованного по «клетке» фуллера, с общим ядерным спином пары Mn_2^{2+} , в которой валентное состояние ионов марганца близко к $2+$, а также участвует в процессе интеркалирования ионов лантана и способствует ускорению последующего нтеркалирования и накоплению лития в $Li_xLa_yMn_{1-y}O_2(C_{60})_n$ электроде. При циклировании потенциодинамическом режиме (40 мВ/с) $La_yMn_{1-y}O_2(C_{60})_n$ электроды показали высокую обратимость: плотность тока на первом цикле при смещении потенциала от -1,0 до -4,0 В возрастает от 1,5 до 10,0 мА/см², на 100-м цикле плотность тока при $E_{нач} = -1,0$ В снижается до 1,0 мА/см², а при -4,0 В составляет 8 мА/см². Поляризующее действие тока сказывается практически только на первых 10 циклах.

Таблица 3

Состав образующихся фаз Li_xMnO_2 , $La_yMn_{1-y}O_2$, $Li_xLa_yMn_{1-y}O_2$, рассчитанный на основе величин равновесных потенциалов E_p этих фаз при импульсном гальваностатическом режиме поляризации
Table 3. The composition of the formed phases Li_xMnO_2 , $La_yMn_{1-y}O_2$, $Li_xLa_yMn_{1-y}O_2$, calculated on the basis of equilibrium potentials E_p of these phases with pulsed galvanic static polarization

Равновесные потенциалы	Время разряда, с					
	600	1200	2400	4800	7200	8400
- E_p для Li_xMnO_2 , В	0,7	0,46	0,28	0,18	0,10	0,08
- E_p для $La_yMn_{1-y}O_2$, В	0,38	0,31	0,026	0,18	0,16	0,13
- E_p для $Li_xLa_yMn_{1-y}O_2$, В	0,42	0,36	0,128	-	-	-
x для Li_xMnO_2	0,026	0,052	0,104	0,208	0,313	0,365
x для $La_yMn_{1-y}O_2$	0,0004	0,0008	0,0016	0,0032	0,0048	0,01
x для $Li_xLa_yMn_{1-y}O_2$	0,266	0,401	0,799	0,208	-	-

Таблица 4

Значения удельной емкости заряда/разряда в зависимости от номера цикла при гальваностатическом режиме ($i_p = 0,05$ мА/см²), конечный потенциал разряда $E_p = -(0,2 \pm 0,1)$ В

Table 4. Values of the specific charge capacity (240 mAh/g) / discharge depending on the cycle number in galvanostatic mode ($i_p = 0,05$ мА/см²), final discharge potential $E_p = -(0,2 \pm 0,1)$ В

Электрод	Номер цикла N	Удельная разрядная емкость Q_p , мАч/г	Отдача по емкости, %
Li_xMnO_2	1	218,7	91,1
	50	39,3	16,4
	100	20,0	8,3
$Li_xLa_yMn_{1-y}O_2$	1	173,0	72,1
	50	70,5	29,4
	100	28,6	11,9
$Li_xLa_yMn_{1-y}O_2-\sigma(C_{60})_n$	1	182,5	82
	50	78,3	32,6
	100	32	13,8

Полученные данные о влиянии состава модифицированных MnO_2 электродов на их потенциалы в разомкнутой цепи и при поляризации в рабочем растворе хорошо согласуются в части увеличения емкости по литию с результатами циклирования Li_xMnO_2 , $Li_xLa_yMn_{1-y}O_2$, $Li_xLa_yMn_{1-y}O_2-\sigma(C_{60})_n$ в гальваностатическом режиме (табл. 4).

ВЫВОДЫ

Обнаружено, что в областях потенциалов от -2,9 до -2,5 В и от -2,4 до -2,0 В величины $i(0)$ и k_b практически сохраняют постоянное значение. При переходе из одной области во вторую наблюдаемое скачкообразное изменение $i(0)$ и k_b связано со структурными изменениями в составе MnO_2 электрода и переходом образующегося первоначально твердого раствора лантана в MnO_2 , протекающего без разрушения кристаллической решетки MnO_2 , в новую фазу $La_yMn_{1-y}O_2$ с собственной кристаллической решеткой. Процесс перехода $La^{3+} \rightarrow La^{2+}$ связан с заполнением межзеренного

пространства ионами лантана La^{2+} . При потенциалах отрицательнее $-2,6$ В внедрение лантана происходит в глубь зерна с размещением ионов лантана в дефектах кристаллической решетки марганца и сопровождается снижением валентности марганца в структуре MnO_2 от $+4$ до $+3$. Влияние температуры раствора на кинетику процесса внедрения лантана в MnO_2 электрод, в интервале от $+40$ до -20 °С (табл. 2) неоднозначно вследствие изменения степени разупорядочения структуры формирующейся фазы на границе MnO_2 электрод/раствор (La^{3+}), которое затрудняет диффузию ионов лантана в электрод и приводит к уменьшению концентрации ионов La^{3+} , участвующих в акте электрохимического внедрения и соответственно к снижению величины $i(0)$. Стабилизация структуры и

накопление фазы $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ обеспечивается в области температур $15...35$ °С. Установлено ускоряющее влияние фазы манганита $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ в составе MnO_2 электрода на процесс последующего интеркалирования лития: количество внедренного лития в $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ значительно возрастает по сравнению с Li_xMnO_2 .

Разработанные нами $\text{Li}_x\text{La}_y\text{MnO}_2$, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$ электроды, в сравнении с исходным MnO_2 электродом при циклировании в гальваностатическом режиме показали высокие емкостные характеристики, что позволяет рекомендовать метод электрохимического модифицирования по механизму катодного внедрения в целях упрощения синтеза, экономии энергетических затрат, возможности внедрения в промышленное производство.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Zhao M.S., Song X.P.** Synthesizing kinetics and characteristics for spinel LiMn_2O_4 with the precursor using as lithium-ion battery cathode material. *Power Sources*. 2007. V. 164. P. 822–828.
2. **Komaba S., Sasaki T., Kumagai N.** Preparation and electrochemical performance of composite oxide of alpha manganese dioxide and Li-Mn-O spinel. *Electrochim. Acta*. 2005. V. 50. P. 2297–2302.
3. **Цивадзе А.Ю., Кулова Т.Л., Скундин А.М.** Фундаментальные проблемы литий-ионных аккумуляторов. *Физикохим. пов-ти и защита матер.* 2013. Т. 49. № 2. С. 149. DOI: 10.7868/S0044185613020083.
4. **Elser V., Haddon R.C.** Icosahedral C_{60} : an aromatic molecule with a vanishingly small ring current magnetic susceptibility. *Nature*. 2002. V. 325. P. 792–794. DOI: 10.1038/325792a0.
5. **Tu J., Zhao X.B., Zhuang D.G.** Studies of cycleability of LiMn_2O_4 and $\text{LiLa}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ as cathode materials for Li-ion battery. *Physica B*. 2006. N 382. P. 129–134.
6. **Edelmann F.T.** Lanthanides and actinides: Annual survey of their organometallic chemistry covering the year 2010. *Coordinat. Chem. Rev.* 2012. V. 256. P. 2641–2740.
7. **Kima Tae-Joon, Sona Dongyeon, Chob Jaephil, Park Byungwoo.** Enhancement of the electrochemical properties of o- LiMnO_2 cathodes at elevated temperature by lithium and fluorine additions. *Power Sources*. 2006. V. 154. P. 268–272.
8. **Noginova N., Arthur E., Weaver T.** NMR and spin relaxation in $\text{LaGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$: Evidence for thermally activated internal dynamics. *Phys. Rev.* 2004. V. 69. P. 024406-1-024406-10.
9. **Huang C.-K., Sakamoto J.S., Wolfenstine J., Surampudi S.** The limits of low-temperature performance of Li-Ion cells. *Electrochem. Soc.* 2000. V. 147 (8). P. 2893–2896. DOI: 10.1149/1.1393621.
10. **Mingchuan Zhao, Kariuki S., Dewald H.D.** Electrochemical stability of copper in Lithium-ion battery electrolytes. *Electrochem. Soc.* 2000. V. 147 (8). P. 2874–2879. DOI: 10.1149/1.1393619.
11. **Balasubramanian M., Sun X., Yang X.Q., McBreen J.** X-Ray absorption studies of a high-rate $\text{LiNi}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_2$ cathode material. *Electrochem. Soc.* 2000. V. 147 (8). P. 2903–2909. DOI: 10.1149/1.1393624.

REFERENCES

1. **Zhao M.S., Song X.P.** Synthesizing kinetics and characteristics for spinel LiMn_2O_4 with the precursor using as lithium-ion battery cathode material. *Power Sources*. 2007. V. 164. P. 822–828.
2. **Komaba S., Sasaki T., Kumagai N.** Preparation and electrochemical performance of composite oxide of alpha manganese dioxide and Li-Mn-O spinel. *Electrochim. Acta*. 2005. V. 50. P. 2297–2302.
3. **Tsivadze A.Yu., Kulova T.L., Skundin A.M.** Fundamental problems of lithium-ion batteries. *Fizikokhim. Pov-ti Zashita Mater.* 2013. V. 49. N 2. P. 149. DOI: 10.7868/S0044185613020083 (in Russian).
4. **Elser V., Haddon R.C.** Icosahedral C_{60} : an aromatic molecule with a vanishingly small ring current magnetic susceptibility. *Nature*. 2002. V. 325. P. 792–794. DOI: 10.1038/325792a0.
5. **Tu J., Zhao X.B., Zhuang D.G.** Studies of cycleability of LiMn_2O_4 and $\text{LiLa}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ as cathode materials for Li-ion battery. *Physica B*. 2006. N 382. P. 129–134.
6. **Edelmann F.T.** Lanthanides and actinides: Annual survey of their organometallic chemistry covering the year 2010. *Coordinat. Chem. Rev.* 2012. V. 256. P. 2641–2740.
7. **Kima Tae-Joon, Sona Dongyeon, Chob Jaephil, Park Byungwoo.** Enhancement of the electrochemical properties of o- LiMnO_2 cathodes at elevated temperature by lithium and fluorine additions. *Power Sources*. 2006. V. 154. P. 268–272.
8. **Noginova N., Arthur E., Weaver T.** NMR and spin relaxation in $\text{LaGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$: Evidence for thermally activated internal dynamics. *Phys. Rev.* 2004. V. 69. P. 024406-1-024406-10.
9. **Huang C.-K., Sakamoto J.S., Wolfenstine J., Surampudi S.** The limits of low-temperature performance of Li-Ion cells. *Electrochem. Soc.* 2000. V. 147 (8). P. 2893–2896. DOI: 10.1149/1.1393621.
10. **Mingchuan Zhao, Kariuki S., Dewald H.D.** Electrochemical stability of copper in Lithium-ion battery electrolytes. *Electrochem. Soc.* 2000. V. 147 (8). P. 2874–2879. DOI: 10.1149/1.1393619.
11. **Balasubramanian M., Sun X., Yang X.Q., McBreen J.** X-Ray absorption studies of a high-rate $\text{LiNi}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_2$ cathode material. *Electrochem. Soc.* 2000. V. 147 (8). P. 2903–2909. DOI: 10.1149/1.1393624.

12. **Gu W.B., Wang C.Y.** Thermal-electrochemical modeling of Battery Systems. *Electrochem. Soc.* 2000. V. 147 (8). P. 2910–2922. DOI: 10.1149/1.1393625.
13. **Whitacre J., Yazami R., Hamwi A.** Low operational temperature Li-CF_x batteries using cathodescontaining sub-fluorinated graphitic materials. *Power Sources.* 2006. V. 160. P. 577–584.
14. **Zhang Q., Astorg S.D., Xiao P.** Carbon-coated fluorinated graphite for high energy and high power densities primary lithium batteries. *Power Sources.* 2010. V. 195. P. 2914–2917.
15. **Елецкий А.В.** Эндоедральные структуры. *Усп. физ. наук.* 2000. Т. 170. № 2. С. 113–142.
16. **Сидоров Л.Н., Иоффе И.Н.** Эндоедральные фуллерены. *Сорос. образоват. журн.* 2001. Т. 7. № 8. С. 30–36.
17. **Hirsch A., Brettreich M.** Fullerenes: Chemistry and Reactions. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2005. 445 p.
18. **Янилкин В.В., Губская В.П., Морозов В.И.** Электрохимия фуллеренов и их производных. *Электрохимия.* 2003. Т. 39. № 11. С. 1285–1303.
19. **Tu J., Zhao X.B., Zhuang D.G.** Studies of cycleability of LiMn₂O₄ and LiLa_{0,01}Mn_{1,99}O₄ as cathode materials for li-ion battery. *Physica B.* 2006. N 382. P. 129–134.
20. **Li Tao, Qiu Weihua, Zhao Hailei, Liu Jingjing.** Electrochemical properties of spinel LiMn₂O₄ and LiAl_{0,1}Mn_{1,9}O_{3,9}F_{0,1} synthesized by solid-reaction. *J. Univ. of Sci. and Technol. Beijing.* 2008. V. 15. P. 187–191.
21. **Гусева Е.С., Попова С.С.** Электрохимическое поведение MnO₂ - электрода в апротонных органических растворах солей лантана и его аналогов (редкоземельных элементов). *Электрохим. энергетика.* 2017. Т. 17. № 1. С. 19–28.
12. **Gu W.B., Wang C.Y.** Thermal-Electrochemical Modeling of Battery Systems. *Electrochem. Soc.* 2000. V. 147 (8). P. 2910–2922. DOI: 10.1149/1.1393625.
13. **Whitacre J., Yazami R., Hamwi A.** Low operational temperature Li-CF_x batteries using cathodescontaining sub-fluorinated graphitic materials. *Power Sources.* 2006. V. 160. P. 577–584.
14. **Zhang Q., Astorg S.D., Xiao P.** Carbon-coated fluorinated graphite for high energy and high power densities primary lithium batteries. *Power Sources.* 2010. V. 195. P. 2914–2917.
15. **Eletsky A.V.** Endohedral structures. *Usp. Fiz. Nauk.* 2000. V. 170. N 2. P. 113–142 (in Russian).
16. **Sidorov L.N., Ioffe I.N.** Endohedral fullerenes. *Soros. Obrazovat. Zhurn.* 2001. V. 7. N 8. P. 30–36 (in Russian).
17. **Hirsch A., Brettreich M.** Fullerenes: Chemistry and Reactions. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2005. 445 p.
18. **Yanilkin V.V., Gubskaya V.P., Morozov V.I.** Electrochemistry of fullerenes and it's derivatives. *Elektrokhimiya.* 2003. V. 39. N 11. P. 1285–1303 (in Russian).
19. **Tu J., Zhao X.B., Zhuang D.G.** Studies of cycleability of LiMn₂O₄ and LiLa_{0,01}Mn_{1,99}O₄ as cathode materials for li-ion battery. *Physica B.* 2006. N 382. P. 129–134.
20. **Li Tao, Qiu Weihua, Zhao Hailei, Liu Jingjing.** Electrochemical properties of spinel LiMn₂O₄ and LiAl_{0,1}Mn_{1,9}O_{3,9}F_{0,1} synthesized by solid-reaction. *J. Univ. Sci. and Technol. Beijing.* 2008. V. 15. P. 187–191.
21. **Guseva E.S., Popova S.S.** Electrochemical behavior of MnO₂ - electrode in aprotic organic solutions of salts of lanthanum and its analogues (rare earth elements). *Electrochem. Energet.* 2017. V. 17. N 1. P. 19–28 (in Russian).

Поступила в редакцию 10.01.2019
Принята к опубликованию 15.10.2019

Received 10.01.2019
Accepted 15.10.2019