ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 4 (2011) С. 1102-1106

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 4 (2011) P. 1102-1106

PACS: 82.47.Aa, 82.47.Uv, 75.75.Tt

ISSN 1729-4428

В.С. Бушкова, В.В. Угорчук

Електрохімічні властивості катодних матеріалів на основі системи $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ для літієвих джерел струму

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: bushkovavira@rambler.ru

Методом золь-гель з участю автогоріння синтезовано нанорозмірні порошки системи $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. На основі отриманих зразків сформовано та досліджено електрохімічні комірки при розряді постійним струмом 10 мкА. Виявлено, що вміст іонів цинку в досліджуваній системі суттєво впливає на електрохімічні характеристики літієвих джерел струму. Показано, що електрохімічна комірка, яка в якості катодного матеріалу містить речовину складу $Mg_{0,56}Zn_{0,44}Fe_2O_4$, володіє високими значеннями питомих ємності та енергії.

Ключові слова: шпінель, літієві джерела струму, ступінь інтеркаляції, питома ємність, питома енергія.

Стаття поступила до редакції 01.06.2011; прийнята до друку 15.09.2011.

Вступ

Завдяки високим питомим електричним характеристикам, літій-іонні акумулятори, порівняно з іншими системами, на сьогоднішній день є найбільш перспективними вторинними джерелами струму [1 - 4]. Оскільки літієві джерела струму (ЛДС) мають найбільш високі енергетичні показники серед електрохімічних систем, вони широко використовуються в найрізноманітніших сферах сучасної техніки: електронних пристроях, засобах мобільного зв’язку, переносних комп’ютерах і т. д.

Серед найбільш поширених катодних матеріалів для промислових ЛДС виділяють $LiCoO_2$ [5 - 7], $LiNiO_2$[8, 9], TiO_2 [10 - 13], $LiMn_2O_4$ [14] та інші. Однак, сучасний темп розвитку нових технологій і напрямів медицини, мікроелектроніки, радіотехніки та енергетики ставить підвищені вимоги до ЛДС, тому створення нових електродних матеріалів для літієвих акумуляторів являється актуальною науковою проблемою, вирішення якої дозволить створювати накопичувачі енергії з покращеними параметрами. Крім того, важливим завданням є збільшення енергетичної ємності, підвищення безпеки і забезпечення багаторазового циклювання електродів літій-іонних батарей. Покращення питомих характеристик ЛДС, в основному, залежить від фізико-хімічних властивостей та типу кристалічної структури електродних матеріалів, що відкриває великі можливості для розширення області пошуку нових катодних матеріалів.

У зв'язку з цим на даний час серед відомих електрохімічних систем виділяються шпінельні системи, які є перспективними в якості катодного матеріалу для електрохімічних джерел струму завдяки стійкості кристалічної структури при значних концентраціях впровадження літію. Крім цього, структура шпінелі, яка складається з тетраедрів і октаедрів, дозволяє літію майже вільно поширюватися в усіх трьох напрямках кристалічної структури, що сприяє включенню в процеси інтеркаляції-деінтеркаляції літію майже всього об’єму, а не тільки поверхні.

На сьогоднішній день досліджено ряд катодних матеріалів на основі шпінельних систем різного хімічного складу, які здатні адсорбувати іони літію. Серед них помітне місце займають літій-марганцева ($LiMn_2O_4$) [15, 16], мідь-кобальтова ($CuCo_2O_4$) [17] та нікель-кобальтова ($NiCo_2O_4$) [18] шпінелі. На відміну від $LiMn_2O_4$, шпінельні системи на основі Co володіють рядом недоліків, до яких слід віднести їх токсичність і високу вартість.

Літій-марганцева шпінель являється найбільш вивченою системою в якості катодного матеріалу для електрохімічних джерел струму. Перевагами катодної речовини $LiMn_2O_4$ є її низька вартість, достатньо висока робоча напруга розряду, термічна стійкість і екологічна безпечність. Але, незважаючи на це, широкому використанню даної системи перешкоджають суттєві недоліки, серед яких можна відзначити незадовільну відтворюваність складів і структурних характеристик. До недоліків $LiMn_2O_4$ слід також віднести погіршення властивостей при підвищених температурах циклювання внаслідок розчинення марганцю в електроліті [19]. Покращити заряд-розрядні характеристики ЛДС на основі

шпінелі можна за допомогою модифікації катодних матеріалів шляхом допіювання іншими елементами, а також зміною умов синтезу.

При виборі катодного матеріалу особливу увагу приділяють наявності розвиненої пористої структури, великої питомої поверхні, простоті виготовлення і надійності роботи електрохімічних джерел струму. Основними вимогами до ЛДС являються високі значення питомої енергії (вище 200 Вт·год/кг), питомої потужності (не нижче 100 Вт/кг) і високі значення робочої напруги.

Метою даної роботи є дослідження експлуатаційних характеристик електрохімічних джерел струму на основі $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ шпінелей і з'ясування перспективи використання цих матеріалів в якості катодів для літієвих батарей.

I. Синтез матеріалів та методи їх дослідження

Відомо, що електрохімічні характеристики катодного матеріалу значною мірою залежить від методу його отримання. Метод синтезу вибирається таким чином, щоб уникнути можливого попадання домішок різної природи, які можуть змінити властивості отриманої сполуки. Останнім часом, завдяки інтенсивним теоретичним і експериментальним дослідженням, в технології отримання катодних матеріалів для ЛДС досягнуто значного прогресу [20], особлива увага приділяється технологіям, які дозволяють отримувати нанорозмірні порошкові матеріали. Розмір і велика питома поверхня наночастинок являються визначальними факторами, які впливають на енергонакопичувальні властивості електродних матеріалів для ЛДС [21].

В якості катодних матеріалів для ЛДС використовувались магній-цинкові порошки системи Mg1-xZnxFe2O4, які були отримані за допомогою методу золь-гель з участю автогоріння (ЗГА). Даний метод дозволяє отримувати нанорозмірні порошки за рахунок процесу автогоріння ксерогелю з використанням теплоти екзотермічної реакції. Для синтезу магній-цинкових порошків в якості вихідних реагентів було використано: MgO, ZnO, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, HNO_3 і $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$.

Синтез досліджуваних зразків методом ЗГА включає наступні стадії: приготування водних розчинів нітратів металів з урахуванням їх стехіометричного співвідношення, додавання оптимальної кількості лимонної кислоти, доведення рівня pH до 7 за допомогою 25 %-го розчину NH_4OH, висушування розчину при невисоких температурах до утворення ксерогелю, автогоріння сухого гелю з утворенням порошкових феритів [22].

Контроль фазового складу отриманих порошків проводився методом рентгенівського фазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-3 з використанням $Cu(K_\alpha)$-випромінювання в діапазоні кутів сканування $15^\circ \le 2\theta \le 65^\circ$.

Для електрохімічних досліджень були сформовані скляні комірки із розділеним катодним і анодним простором в гальваностатичних умовах. Електрохімічна комірка, зібрана у герметичному скляному боксі, осушеному P_2O_5, містила катод та літієвий анод. Катод виготовлявся із однорідної суміші механічно змішаного досліджуваного активного матеріалу (88 мас.%), струмопровідної сажі (10 мас. %) та зв'язуючого компоненту – тефлону (2 мас. %). Для досягнення пастоподібної консистенції до отриманої суміші додавався ацетон.

Пастоподібна суміш наносилась на нікелеву сітку розміром 10×10 мм^2, до якої попередньо приварювались молібденові стержні діаметром 0,5 мм, які служили струмовиводами. Анод виготовлявся з металевого літію. Отримані електроди сушились на протязі 1 год в сушильній камері при температурі близько 130 °C. В якості електроліту був вибраний одномолярний розчин $LiBF_4$ в γ-бутиролактоні, який забезпечив одночасно хімічну та електрохімічну стійкість анод-катодної пари в процесі роботи комірки, а також підвищує значення струмів обміну на міжфазовій границі катод-електроліт. Після герметизації для досягнення термодинамічної рівноваги комірки витримувались при кімнатній температурі протягом 24 годин. Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в досліджувані матеріали проводилась в гальваностатичному режимі при густині струму 20 мкА/см^2 до мінімальної напруги 1 В.

Гальваностатичні заряд-розрядні криві автоматично реєструвалися за допомогою спеціально сконструйованої багатоканальної комп'ютеризованої установки для циклювання джерел струму.

II. Результати досліджень та їх обговорення

Проведений рентгенофазовий аналіз всіх зразків вказує на структуру шпінелі просторової групи *Fd3m*. Дифрактограми синтезованих порошків зображено на рис. 1.

Середній розмір областей когерентного розсіювання рентгенівського випромінювання дослідних зразків у напрямку, перпендикулярному до групи площин із індексами (hkl) встановлений з використанням формули Шеррера:

$$\langle D \rangle = \frac{0.9l}{b \cdot \cos q}, \qquad (1)$$

де β – інтегральна ширина дифракційного рефлексу, уширення якого зумовлене впливом дисперсності зразка; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; θ – кут між дифрагованим і падаючим променями.

Залежність розміру кристалітів від складу магній-цинкових феритів показано на рис. 2, згідно якого діаметр частинок феритів знаходиться в діапазоні 18 – 35 нм. Нанорозмірність частинок сприяє збільшенню контакту поверхні катоду і електроліту, що, в свою чергу, призводить до

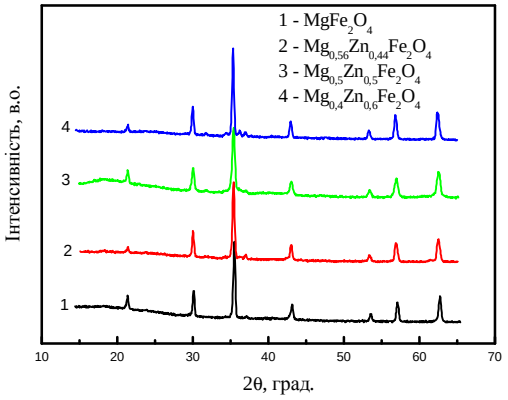

Рис. 1. Рентгенограми феритів системи $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

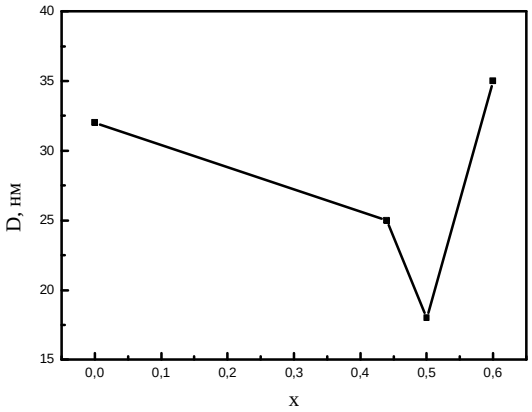

Рис. 2. Залежність ОКР від складу зразків.

прискорення процесу інтеркаляції іонів Li^+ у структуру катоду і, також, до прискорення процесів заряду-розряду в ЛДС. З іншого боку, зменшення розмірів частинок може підсилити каталітичний розклад електроліту на поверхні катодного матеріалу і, таким чином, погіршити електричні контакти між частинками.

Відомо, що процеси струмоутворення визначаються, в першу чергу, наявністю в матеріалі «гостьових» позицій, а саме: структурних порожнин, пор і т. д., які можуть займати іони літію. Величина «гостьового» навантаження (ступінь інтеркаляції атомів літію) x в матеріали катодів визначалася за рівнянням:

$$x = (nF)^{-1}\frac{M}{m}It, \qquad (2)$$

де n – кількість електронів, що задіяна в окисно-відновних реакціях за участю одного атому літію; F – стала Фарадея, яка рівна 96484,56 Кл/моль; M – молярна маса матеріалу катоду; m – маса катодного матеріалу; I – розрядний струм; t – час розрядження джерела. В співвідношенні (2) параметр x вказує на кількість хімічних еквівалентів літію, інтеркальованих в одному молі матеріалу катоду.

З метою вивчення таких експлуатаційних характеристик як питома ємність C_n і питома енергія E_n досліджуваних матеріалів проводився розряд електрохімічних комірок в гальваностатичному режимі. Вказані величини розраховувалися за допомогою рівнянь:

$$C_n = \frac{It}{m}, \qquad (3)$$

$$E_n = U_c\frac{It}{m} \qquad (4)$$

де U_c – середня робоча напруга комірки, отримана в процесі дослідження.

Розрядні криві електрохімічних комірок представлені на рис. 3. Напруга розімкнутого кола досліджуваних комірок складала близько 3,5 В, при цьому робоча напруга літієвих джерел струму залежала від складу катодного матеріалу системи $Li/Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. Аналіз експериментальних даних показав, що допіювання цинком шпінелі $MgFe_2O_4$ призводить до зсуву області стабільності розрядної напруги в сторону більших номінальних значень напруги.

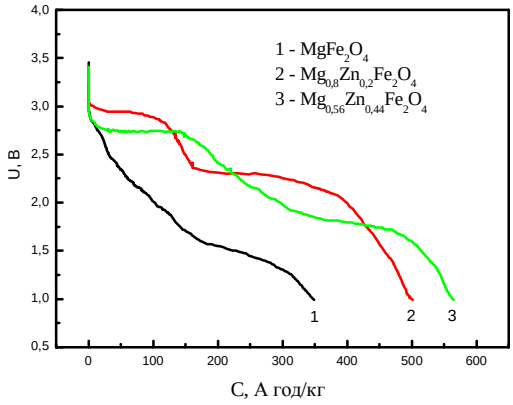

Рис. 3. Розрядні характеристики літієвих джерел струму системи $Li/Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

З рис. 3 видно, що тривалість розряду комірки залежить від вмісту цинку у системі $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. Питома ємність набуває максимального значення 564,1 А·год/кг для комірки, в якій в якості катоду був використаний зразок складу $Mg_{0,56}Zn_{0,44}Fe_2O_4$. Розрахована за рівнянням (4) максимальна питома енергія літієвого гальванічного джерела, виготовленого із даного катоду складає 1204,1 Вт·год/кг. Питомі розрядні криві комірок з катодами на основі магній-цинкових шпінельних систем показали високі електрохімічні характеристики, які представлені у таблиці.

Проаналізувавши табличні дані, можна стверджувати, що при збільшенні концентрації іонів цинку у системі $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, покращуються електрохімічні властивості комірок, що може бути пов'язано з різною величиною іонних радіусів магнію та цинку.

Представляло інтерес дослідити при циклюванні зміну розрядної ємності електродів із магній-цинкових шпінелей з різним вмістом цинку. При циклюванні електрохімічної комірки на основі $MgFe_2O_4$ розрядна ємність на першому циклі складає 348,5 А·год/кг, але помітно падає при подальшому циклюванні. Однак, для електрохімічних систем, в

Таблиця

Електрохімічні характеристики комірок на основі катодів складу $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

Склад	Час розряду комірки *t*, год.	Гостьове навантаження *x* (на формульну одиницю шпінелі)	Питома ємність C_n, А·год/кг	Питома енергія E_n, Вт·год/кг
0	244,0	2,6	348,5	710,4
0,2	350,7	3,9	501,0	1148,7
0,44	394,9	4,6	564,1	1204,1

яких в якості катодних матеріалів використано зразки, допійовані іонами цинку, значення питомої ємності при циклюванні суттєво покращуються. Так, наприклад електрохімічна комірка складу $Li/Mg_{0,56}Zn_{0,44}Fe_2O_4$ володіє досить високою, на відміну від системи $Li/MgFe_2O_4$, кулонівською ефективністю, і становить 87,3 % на другому циклі.

В шпінельній системі $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ літій інтеркалюється в матрицю шляхом двоступінчастого процесу (рис. 3), що і призводить до необоротного зменшення ємності катоду при циклюванні.

Відомо, що на монотонність розрядної кривої впливає стабільність фазового стану катодного матеріалу у всьому діапазоні зміни ступеня впровадження. В даному випадку хід розрядних кривих носить ступінчастий характер, а це свідчить про те, що в процесі інтеркаляції іонів літію, на нашу думку, перша область стабільності розрядної напруги відповідає процесу насичення дефектної структури магній-цинкових зразків іонами літію і, за рахунок цього, добудовується структура шпінелі. Друга область стабільності розрядної напруги відповідає безпосередньо за інтеркаляцію іонів літію в самому зерні кристалу. Однак, в процесі циклічної роботи джерела така багатостадійність стає слабовираженою, оскільки розрядна крива набуває монотонності. Очевидно, при наступних заряд-розрядних циклах з подальшої роботи джерела струму виключаються структурні області катоду, в яких літій переходить в атомарний стан. Такому стану може відповідати утворення комплексу Li^- Fe^{2+} у тетрапідградці шпінелі.

Висновки

Таким чином, дослідження кінетики електрохімічного впровадження іонів літію в магній-цинкові шпінелі дозволили виявити закономірності зміни експлуатаційних характеристик даних джерел струму від складу активного матеріалу катода. Порівнюючи ємнісні характеристики катодів, виготовлених із шпінелей різного складу, потрібно відмітити, що заміщення частини атомів магнію на цинк у шпінелі $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ призводить до зменшення деградації матеріалу при циклюванні.

Найкращими, з практичної точки зору, енергетичними характеристиками серед досліджених електрохімічних комірок, володіє система $Li/Mg_{0,56}Zn_{0,44}Fe_2O_4$, де питомі ємність та енергія становлять 564,1 А·год/кг і 1204,1 Вт·год/кг відповідно. Значить, можна зробити висновок про перспективність використання магній-цинкових порошків в якості катодних матеріалів для літієвих джерел електричної енергії.

Робота виконана в рамках проекту UKX 2-9200-IF-08 за підтримки CRDF/USAID.

Бушкова В.С. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.
Угорчук В.В. – кандидат фізико-математичних наук, старший лаборант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

[1] А.М. Скундин, О.Н. Ефимов, О.В. Ярмоленко. Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов // *Успехи химии*, **71**(4), сс. 378-382 (2002).
[2] В.Д. Присяжный. Разработка и производство литиевых источников тока // *Фундаментальні проблеми електрохімії. Вісник Харківського національного університету.* **35**(12, 648), сс. 21-23 (2005).
[3] И.А. Кедринский, В.Е. Дмитренко, Ю.М. Поваров, И.И. Грудянов. *Химические источники тока с литиевым электродом*. Красноярск, Изд-во Красноярского ун-та, 247 с. (1983).
[4] И.А. Кедринский, В.Г. Яковлев. *Литий-ионные аккумуляторы*. Красноярск, Платина, 268 с. (2002).
[5] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J. B. Goodenough. LixCoO2 (0 < x < 1): a new cathode material for batteries of high energy density // Mater. Res. Bull., 15, pp. 783-789 (1980).
[6] Y. Shao-Horn, L. Croguennec, C. Delmas, C. Nelson, M. O'Keefe. Atomic resolution of lithium ions in $LiCoO_2$ // *Nature materials*, **2**, pp. 464-467 (2003).
[7] H. Xia, Y.S. Meng, L. Lu, G. Ceder. Li diffusion in LiCoO2 thin films prepared by pulsed laser deposition // *Journal of Power Sources*, **159**(2), pp. 1422-1427 (2006).
[8] K. Nakamura, H. Ohno, K. Okamura, Y. Michihiro, I. Nakabayashi, T. Kanashiro. On the diffusion of Li+ defects in $LiCoO_2$ and $LiNiO_2$ // *Solid State Ionics*, **5**(1-4), pp. 143-147 (2000).

[9] P.G. Bruce, A. Lisowska-Oleksiak, M.Y. Saidi, C.A. Vincent. Vacancy Diffusion in the Intercalation Electrode $Li_{1-x}NiO_2$ // *Solid State Ionics*, **57**, pp. 353-358 (1992).
[10] M. Wagemaker, R. van de Krol, A. P. M. Kentgens, A. A. van Well, F. M. Mulder. Two phase morphology limits lithium diffusion in TiO_2 // *J. Am. Chem.* Soc., **123**(46), pp. 11454-11461 (2001).
[11] S. Yanagida, T. Kitamura, M. Kohmoto. Electron Transport in Nano-structured TiO_2 Electrodes for Improvement of Dye-sensitized Solar Cells // *Electrochemistr*, **70**, pp. 399-401 (2002).
[12] В.А. Зобенкова, А.В. Чуриков. Интеркаляция лития в диоксид титана: Исследование электрохимическими и фотоэлектрохимическими методами // *Электрохимическая Энергетика*, **4**(1), сс. 29-35 (2004).
[13] Y.-S. Hu, L. Kienle, Y.-G. Guo, and J. Maier. High Lithium Electroactivity of Nanometer-Sized Rutile TiO_2 // *Adv. Mater*. **18**(11), pp. 1421-1426 (2006).
[14] В.С. Дубасова, Е.В. Махонина, В.С. Первов. Исследование поведения литий марганцевых шпинелей в качестве материала литий ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*, **2**(3), сс. 111-115 (2002).
[15] Э.И. Качибая, Р.А. Имнадзе, Т.В. Паикидзе. Структура и электрические свойства допированных кобальтом литий-марганцевых шпинелей для перезаряжаемых литиевых источников тока // *Электрохимическая энергетика*, **2**(1), сс. 12-17 (2002).
[16] И.Ю. Готлиб, И.В. Мурин, Е.М. Пиотровская. Молекулярно-динамическое моделирование твердых растворов $Li_xMn_2O_4$ со структурой шпинели с применением простых модельных потенциалов // *Неорганические материалы*, **39**(4), сс. 489-494 (2003).
[17] І.П. Колесникова, Н.М. Щадних, Ф.В. Макордей, В.Ю. Поліщук, І.А. Блайда. Дослідження мідь-кобальтової шпінелі, отриманої екстраційно-піролітичним методом // *Вісник ОНУ*, **11**(4), сс. 41-46 (2006).
[18] D.P. Lapham, A.C.C. Tseung. The effect of firing temperature, preparation technique and composition on the electrical properties of the nickel cobalt oxide series $Ni_xCo_{1-x}O_y$ // *J. of Materials Science*, **39**(1), pp. 251-264.
[19] S. Mandal, R.M. Rojas, J.M. Amarilla. High Temperature Co-doped $LiMn_2O_4$-Based Spinels. Structural, Electrical, and Electrochemical Characterization // *Chem. Mater.*, **14**, сс. 1598-1605 (2002).
[20] F.C. Bazito, R.M. Torresi. Cathodes for Lithium Ion Batteries: The Benefits of Using Nanostructure Materials // *J. Braz. Chem. Soc.*, **17**(4), pp. 627-642 (2006).
[21] P.R. Bueno, E.R. Leite. Nanostructured Li ion insertion electrodes. Discussion on fast transport and short path for ion diffusion // *J. Phys. Chem. B.*, **107**(34), pp. 8868-8877 (2003).
[22] A.V. Kopayev, B.K. Ostafiychuk, I.Y. Vylka, D.L. Zadnipryannyy. Peculiarities of nickel-aluminium ferrites nanopowder structure // *Mat.-wiss. u. Werkstofftech*, **40**(4), (2009).

V.S. Bushkova, V.V. Ugorchuk

Electrochemical Properties of Cathode Materials Based on the System $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ for Lithium Power Sources

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: bushkovavira@rambler.ru

Nanosized powders of system Mg1-xZnxFe2O4 have synthesized by means of the sol-gel auto-combustion technology. It is formed and investigated the electrochemical systems at a constant current discharge of 10 µA. It is revealed that the content of zinc ions in the investigated system significantly changes the electrochemical properties of lithium power sources. It is shown that electrochemical barn which in quality cathode material contains the matter of composition Mg0,56Zn0,44Fe2O4 has high capacities and energies behavior.

Key words: spinel, lithium power sources, extent of intercalation, specific capacitance, specific energy.