Каталог Стоимость и доставка

Поиск...

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ ПО ТЕМЕ

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВЫХ ШПИНЕЛЕЙ, ДОПИРОВАННЫХ ХРОМОМ И НИКЕЛЕМ

Химия

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВЫХ ШПИНЕЛЕЙ, ДОПИРОВАННЫХ ХРОМОМ И НИКЕЛЕМ

Купить

Цена:

150 рублей

Авторы работы:

ИМНАДЗЕ Р.А.
КАРСЕЕВА Е.И.
КАЧИБАЯ Э.И.
КУЛОВА Т.Л.
ПАИКИДЗЕ Т.В.
СКУНДИН А.М.

Научный журнал:

Электрохимия

ISSN: 0424-8570

Год выхода:

2004

ТЕКСТ НАУЧНОЙ СТАТЬИ

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВЫХ ШПИНЕЛЕЙ, ДОПИРОВАННЫХ ХРОМОМ И НИКЕЛЕМ

© 2004 г. Т. Л. Кулова1, Е. И. Карсеева, А. М. Скундин, Э. И. Качибая*, Р. А. Имнадзе*, Т. В. Паикидзе*

Институт электрохимии им. АН. Фрумкина РАН, Москва, Россия *Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И. Агладзе АН Грузии, Тбилиси

Поступила в редакцию 21.02.2003 г.

Синтезирована серия соединений с общей формулой LiMn2 _ x - уСгх№у04, где x + y = 0.05; 0.5; 1.0. Показано, что все эти соединения представляют собой фазово-чистую кубическую шпинель с параметром а от 0.8193 до 0.8236 нм. Допирование стехиометрической литий-марганцевой шпинели одновременно хромом и никелем стабилизирует структуру шпинели. Начальная удельная емкость шпинели зависит от степени ее допирования. Введение хрома и никеля в LiMn2O4 в соотношении Mn : & : № = = 195 : 3 : 2 приводит одновременно к увеличению удельной емкости шпинели и снижению деградации при циклировании. Определено изменение разрядной емкости электродов на основе LiMn1.95Cr0.03№0.02O4 при циклировании при температурах +20.0 и -14°С.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, литий-марганцевые шпинели, разрядная емкость, циклирование.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время литий-марганцевые шпинели являются перспективными материалами для положительного электрода литий-ионного источника тока. Использование литий-марганцевой шпинели более предпочтительно по сравнению с литированными оксидами кобальта и никеля по нескольким причинам. В первую очередь - это низкая цена и доступность данного материала. Кроме того, по сравнению с литированным оксидом кобальта литий-марганцевая шпинель, является нетоксичным материалом, что не вызывает экологических проблем при использовании этого материала [1-3].

Основной недостаток стехиометрической литий-марганцевой шпинели, затрудняющий ее коммерческое использование, - плохая циклиру-емость, т.е. резкое снижение разрядной емкости при многократных процессах заряда-разряда. Причины деградации разрядной емкости при циклировании известны и достаточно хорошо изучены. Заключаются они в растворении шпинели, нестабильности структуры литий-марганцевой шпинели при интеркаляции-деинтеркаляции лития, а также в эффекте Яна-Тейлора, который состоит в искажении структуры ыМп204 в процессе заряда-разряда [4-8]. Повысить стабильность литий-марганцевой шпинели при циклиро-

1 Адрес автора для переписки: tkulova@mail.ru (Т.Л. Кулова).

вании можно за счет замещения части атомов марганца в ЫМп204 на какой-либо переходный металл, например А1, Сг, Со, ва, Бе, Mg, № [6, 9-20]. Авторы [6] уменьшение деградации объясняют уменьшением растворения Мп в электролит из допиро-ванной шпинели. По мнению авторов [9-18], улучшение циклируемости допированной шпинели может быть связано со стабилизацией шпинельной структуры. В результате такого замещения кристаллическая решетка допированной шпинели при литировании-делитировании не испытывает серьезных деформаций, что, в свою очередь, обеспечивает стабильное циклирование.

Настоящая работа является продолжением исследований по синтезу и электрохимическом поведению допированных литий-марганцевых шпинелей, результаты которых были опубликованы в [19, 20]. В этих работах было показано, что при замещении части атомов

Каталог Стоимость и доставка

Поиск...

незначительно.

В продолжение работ [19, 20] была синтезирована серия допированных шпинелей с общей формулой LiMn2 _ x - и исследованы их структурные и электрохимические характеристики. Кроме того, было исследовано электрохимическое поведение положительного электрода на основе LiMn1.95Cra03№0.02O4 при пониженных температурах. Эксплуатация литий-ионного аккумулятора при пониженных температурах - достаточно серьезный вопрос, который, к сожалению, слабо освещен в литературе. Из литературы известно, что эксплуатация литий-ионного аккумулятора с электролитом на основе этиленкарбоната (ЭК), например в 1 М LiPF6 в смеси ЭК-диэтилкарбонат (1 : 1), возможна только при температурах не ниже -25°С. Следует уточнить, что при этой температуре происходит полное замерзание электролита, однако уже при температуре - 10°С происходит его расслаивание и кристаллизация ЭК. Таким образом, даже при температуре -10°С использование электролита на основе ЭК затруднительно. В работах[21-23] показано, что при добавлении пропиленкарбоната (ПК) или этилметил-карбоната в электролит на основе ЭК улучшается низкотемпературное поведение литий-ионного аккумулятора, увеличивается диапазон рабочих температур вплоть до -40°С, однако отсутствуют данные по зависимости емкостных характеристик и скорости их деградации при циклировании от рабочей температуры. Эрейр с сотрудниками предложили новый электролит для литий-ионного аккумулятора при пониженных температурах [24]. По мнению этих авторов, добавки этилаце-тата и метилбутирата позволяют использовать электролит на основе ЭК вплоть до -40°С. В публикации есть данные по деградации разрядной емкости при циклировании при пониженных температурах, однако они относятся к литий-ионному аккумулятору с положительным электродом на основе LiCoO2. Поэтому нам показалось целесообразным оценить разрядную емкость электродов на основе допированной шпинели при пониженных температурах и ее изменение при циклировании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью получения шпинелей с высокими электрохимическими характеристиками синтезирована серия соединений, допированных одновременно хромом и никелем, с общей формулой LiMn2 - x - где 0 < x + y < 1. Эти соедине-

ния были получены в результате твердофазного взаимодействия образцов диоксида марганца, оксида никеля и оксида хрома с соединениями лития по методике, которая была использована в случае допирования LiMn2O4 кобальтом [25]. Исходными реагентами служили электролитический диоксид марганца, оксиды: NiO, №^3, ^^^ а также

Li2CO3 и LiOH марки "х.ч." Продукты синтеза идентифицировали рентгенографическим, термическим и химическими методами анализа. Рентгенографические исследования проводили на дифракто-метре ДРОН-3М (CuÄ^-излучение). Рентгенограммы соединений снимали на поликристаллических образцах. При установлении фазового состава образцов использовали данные ASTM [26]. Химический анализ, наряду с классическими методами, проводили атомно-абсорбционным методом.

Эксперименты по циклированию проводили во фторопластовых макетах элементов, которые содержали рабочий электрод, литиевый противоэле-ктрод и литиевый электрод сравнения.

Активную массу для рабочих электродов готовили смешением 85% активного материала (шпинели), 10% ацетиленовой сажи и 5% поливинилидендифто-рида (Aldrich), растворенно метилпирролидо-не (Aldrich), с последующей гомогенизацией на ультразвуковом дисперга УЗДН-4Д в течение 2 мин. Готовую массу намазывали скальпелем на одну сторону токоотв нержавеющей стали 1Х18Н9 (сетка толщиной 0.10 мм). Для удаления N-метилпирролидона

Каталог Стоимость и доставка

Поиск...

(литии марки ЛЭ-1) определеннои толщины на никелевую сетку с приваренным к неи токоотводом из никелевой фольги.

Макеты элементов собирали в перчаточном боксе с атмосферой аргона. В качестве электролита использовали 1 М LiClO4 в смеси ПК-диме-токсиэтан (7 : 3). Содержание воды в электролите, измеренное по Фишеру (K.F. Titration, KF 562 Metrohm), составляло 150 ppm.

Гальваностатические зарядно-разрядные кривые регистрировали с помощью многоканальной компьютеризированной установки для циклиро-вания. Макеты элементов циклировали в интервале потенциалов положительных электродов 4.50-3.00 В. Плотность тока при циклировании составляла 20 мА на 1 г шпинели, что соответствовало 0.35-0.45 мА/см2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были синтезированы допированные шпинели следующего состава: LiMnCr0.5Ni0.5O4, LiMn15Cr0.3Ni0.2O4, LiMn195Cr0.03Ni0.02O4. Физико-химическое исследование синтезированных образцов показало, что все эти образцы представляют собой фазово-чистую кубическую шпинель с параметром а от

Дифрактометрическая характеристика образцов литий-марганцевых шпинелей, допированных хромом и никелем

ЫМп204 LiMnCr0.5Ni0.504 LiMn1.5Cr0.3Ni0.2O4 LiMn1.95Cr 0.03^0.0204

///0 йа!и ///0 йа!и ///0 йа!и ///0 ¿а/н

100 4.725 100 4.73 100 4.73 100 4.745

90 2.463 60 2.47 65 2.47 40 2.483

40 2.362 40 2.38 18 2.367 10 2.380

100 2.046 100 2.049 90 2.047 40 2.059

20 1.87 15 1.87 10 1.889

30 1.575 20 1.577 25 1.577 15 1.585

Куб. сингония, а = 0.8231 нм

Куб. сингония, а = 0.8194 ± 0.0002 нм

= 1.6 х 10-7 см

Куб. сингония, а = 0.8193 ± 0.0006 нм

= 3.1 х 10-7 см

Куб. сингония, а = 0.8236 ± 0.0002 нм

= 2.6 х 10-7 см

Показать целиком

Каталог Стоимость и доставка

Поиск...