

# Исследование $\beta/\gamma$ - $\text{MnO}_2$ в композитных электродах с углеродными нанотрубками в редокс-реакции с литием в макетном аккумуляторе

Р. Д. Апостолова<sup>а</sup>, Р. П. Песков<sup>а</sup>, Е. М. Шембель<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,  
пр. Гагарина, 8, г. Днепрпетровск, 49005, Украина

<sup>б</sup>Корпорация Энрайз, Флорида, США, e-mail: [shembel@onil.dp.ua](mailto:shembel@onil.dp.ua)

Тонкослойные безбалластные  $\text{MnO}_2/\text{Al}$ -электроды без электронно-проводящей добавки и такие в композиции с многостенными углеродными нанотрубками ( $\text{MnO}_2/\text{Al}$ -МУНТ), а также объемные намазные электроды  $\text{MnO}_2$ , МУНТ, Ф4/сталь 18Н12Х9Т исследовали в редокс-реакции с литием в макетном аккумуляторе с электролитами ПК, ДМЭ, 1М  $\text{LiClO}_4$  и ЭК, ДМК, 1М  $\text{LiClO}_4$ . Окно электрохимической устойчивости на  $\text{MnO}_2$ , МУНТ- $\text{Al}$ /электроде в рабочей области потенциалов для указанных электролитов составляет 2,0–4,1 и 2,0–4,2 В соответственно. Из-за высокого контактного сопротивления между частицами тонкослойного  $\beta/\gamma$ - $\text{MnO}_2/\text{Al}$ -электрода его разрядная емкость не превышает 110–120 мАч/г, однако она стабильна на протяжении 180 циклов. Обсуждается роль алюминиевого коллектора в преобразовании  $\beta/\gamma$ - $\text{MnO}_2/\text{Al}$ -электрода. Разрядная емкость объемных  $\text{MnO}_2$ , МУНТ, Ф4/18Н12Х9Т-электродов в первом цикле может составлять 265–280 мАч/г, обратимая – 185–250 мАч/г в первых пятидесяти циклах. Сделана оценка значений коэффициента химической диффузии ионов лития  $D_{\text{Li}}$  в редокс-реакции  $\text{MnO}_2$  с литием, установленных по методу медленной циклической вольтамперометрии в тонкослойном композитном  $\text{MnO}_2$ , МУНТ/ $\text{Al}$ -электроде при потенциалах пиковых значений тока (порядка  $10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с).

*Ключевые слова:*  $\text{MnO}_2$ , литиевый аккумулятор, многостенные углеродные нанотрубки, разрядная емкость, коэффициент химической диффузии лития, тонкослойный электрод.

УДК 541.136

Диоксид марганца  $\text{MnO}_2$  широко используют в химических источниках тока, и он, благодаря невысокой стоимости и низкой токсичности, по-прежнему остается объектом многочисленных исследований, конечной целью которых является серийное производство энергоемкого литиевого аккумулятора с разрядной емкостью, близкой к теоретической (308 мАч/г). Однако создание высокоэнергоемкого коммерческого аккумулятора тормозится из-за снижения разрядной емкости  $\text{MnO}_2$  при длительном циклировании. Ряд исследований направлен на определение и подавление деградационных электродных процессов разных структурных форм  $\text{MnO}_2$  в редокс-реакции с литием [1–5 и др.]. К сожалению, в большинстве из них удовлетворительные разрядные характеристики наблюдаются лишь в первых 10–20 циклах. Разнообразные типы структур  $\text{MnO}_2$  определяют многообразие их электрохимических характеристик. Разрядная емкость ряда полиморфов  $\text{MnO}_2$  в литиевом аккумуляторе различается уже в первом цикле, мАч/г:  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  – 150,  $\alpha/\beta$ - $\text{MnO}_2$  – 230, ( $\beta$ - $\text{MnO}_2$  и  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ ) – (260–270); кристаллический  $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2$  на основе  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  в первом разряде отдает 194 мАч/г, в последующих 60 циклах – 155 мАч/г [6]. Модифицированный диоксид  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  способен обеспечить ста-

бильную емкость 223 мАч/г на протяжении 20 циклов [7].

Перспективными представляются наноматериалы  $\text{MnO}_2$ . По данным [8],  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ -нанотрубки способны обеспечить в отрицательных электродах литий-ионных систем емкость 500 мАч/г при плотности тока 800 мА/г с удовлетворительной эффективностью циклирования. Заметного улучшения электрохимических характеристик  $\text{MnO}_2$  в редокс-реакции с литием не всегда удается достигнуть. В наностержнях  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  [9], где емкость в первом цикле при интеркаляции лития со скоростью 30 мА/г и конечном напряжении 1,5 В составляет 210 мАч/г, в последующем цикле она ограничивается величиной 150 мАч/г.

К числу недостатков диоксида марганца относится низкая электропроводность. В стремлении совершенствовать систему  $\text{MnO}_2/\text{Li}$  исследуют композиты  $\text{MnO}_2$  с углеродными нанотрубками. В работе [10] такой композит в интервале напряжения 3,2–0 В отдает в первом разрядном процессе 2000 мАч/г, хотя уже в 15-м цикле разрядная емкость снижается до 500 мАч/г. Композиты оксидов марганца с углеродными наноматериалами все больше привлекают внимание исследователей и разработчиков литиевых аккумуля-

ляторов, и отдельные результаты с ними довольно оптимистичны [11].

Авторы данной работы, считая применение углеродных нанотрубок многообещающим [12], исследовали химически синтезированный диоксид марганца в композиции с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) с целью улучшения его электрохимических характеристик в редокс-реакции с литием. В итоге удалось достигнуть повышения обратимой емкости и скоростных разрядных характеристик макетного литиевого аккумулятора на основе композита  $\beta/\gamma$ - $\text{MnO}_2$ -МУНТ.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемый в работе исходный кристаллический диоксид марганца  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ , полученный химическим окислением нитрата марганца, содержит 5,1 мас. %  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (ТУ У 6–05761620.015–2001, марка Б). Его удельная поверхность – не менее  $20 \text{ м}^2/\text{г}$ , насыпная плотность – не менее  $2,44 \text{ г}/\text{см}^3$ ; использована фракция с размером частиц менее 40 мкм.

Тонкослойный электрод, условно названный  $\text{MnO}_2/\text{Al}$ , изготовлен механическим втиранием исходного продукта, синтезированного в соответствии с патентом Украины [13], в алюминиевую матрицу размером (1,0x1,0x0,1) см по методу [14]. Масса активного оксидно-марганцевого компонента в электроде –  $0,18$ – $0,20 \text{ мг}/\text{см}^2$ , толщина активного слоя –  $3600$ – $4000 \text{ \AA}$ . Он не содержит балластных составляющих традиционно композитного электрода – электронно-проводящей добавки и связующего. Такой электрод является идеальным объектом для исследования механизмов электродных процессов, когда необходимы особо тонкие слои электродного «чистого» материала.

В качестве электронно-проводящей добавки в исследуемом электродном материале использовали МУНТ, синтезированные каталитическим пиролизом этилена [15]. Продукт пиролиза представляет собой черный порошок с насыпной плотностью  $25$ – $30 \text{ г}/\text{дм}^3$ . Внешний диаметр нанотрубок – около  $10$ – $30 \text{ нм}$ , удельная поверхность –  $230 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Композитные тонкослойные электроды  $\text{MnO}_2$ , МУНТ/Al были изготовлены механическим втиранием в алюминиевую матрицу смеси исходного  $\text{MnO}_2$  и МУНТ с соотношением компонентов  $90:10 \text{ мас.}\%$ . Предварительно смесь перетирала в ступке. Масса композита в электроде составляет  $0,5$ – $0,8 \text{ мг}/\text{см}^2$ .

Композитные объемные намазные электроды  $\text{MnO}_2$ , МУНТ, Ф4/18Н12Х9Т размером (1,0x1,0) см были изготовлены нанесением на сетку из нержавеющей стали 18Н12Х9Т актив-

ной массы  $11$ – $35 \text{ мг}/\text{см}^2$ , состоящей из смеси исходного  $\text{MnO}_2$ , МУНТ и фторопластового связующего Ф4 (80:10:10 мас.%) в метилпирролидоне.

Электрохимические исследования проводили в 2-электродном макетном дисковом литиевом источнике тока в габаритах 2325 (в гальваностатическом разрядно-зарядном циклировании на испытательном стенде с программным обеспечением), а также в герметичной 3-электродной ячейке с литиевым противоэлектродом и  $\text{Li}/\text{Li}^+$ -электродом сравнения по методу медленной циклической вольтамперометрии с помощью аналитического радиометра VoltaLabPGZ 301.

Макетные аккумуляторы и экспериментальную ячейку заполняли электролитами следующего состава: пропиленкарбонат (ПК, Ангарский завод химреактивов), диметоксиэтан (ДМЭ, Merck),  $1\text{M LiClO}_4$  (йодобром), а также этиленкарбонат (ЭК, Merck), диметилкарбонат (ДМК, Merck),  $1\text{M LiClO}_4$ . Содержание воды в электролитах не превышало  $0,006\%$  по методу К. Фишера. Сборку макетов и ячеек производили в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона.

Рентгенофазовый анализ выполнен на установке ДРОН-2. Микрофотографии поверхности образцов получены с помощью сканирующего электронного микроскопа РЭМ-106 И. Импедансные спектры – в частотном ряду  $100 \text{ кГц}$ – $0,01 \text{ Гц}$  при использовании VoltaLabPGZ 301.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диоксид марганца  $\beta/\gamma$ - $\text{MnO}_2$  в композиции с графитом ЭУЗ-М (5%), ацетиленовой сажой (5%) и связующим Ф4 (5%) в объемных намазных электродах макетного литиевого аккумулятора обеспечивает разрядную емкость  $175$ – $155 \text{ мАч}/\text{г}$  на протяжении 15 циклов при максимальной скорости разряда  $80 \text{ мА}/\text{г}$ . Для улучшения результатов в ходе данного исследования проведен анализ эффективности многократного электрохимического преобразования  $\beta/\gamma$ - $\text{MnO}_2$  в композиции с МУНТ в серии электродов: 1) тонкослойных: а) безбалластных  $\text{MnO}_2/\text{Al}$ , б) композитных  $\text{MnO}_2$ -МУНТ/Al и 2) объемных намазных  $\text{MnO}_2$ -МУНТ-Ф4/18Н12Х9Т.

##### *Тонкослойные электроды $\text{MnO}_2/\text{Al}$ без электронно-проводящей добавки*

Перед изготовлением электродов исходный электродный материал активировали при  $250^\circ\text{C}$  (7 ч). После термообработки в его составе наряду с  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  и  $\gamma$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  обнаружен  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ . На дифрактограмме (рис. 1) идентифицированы рефлексы оксидов: 1)  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  – 2,4; 2,1; 1,61; 1,42 (ASTM 14–644), 2)  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  – 3,12; 1,42 (ASTM 12–716), 3)  $\gamma$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  – 3,83; 1,83 (ASTM 18–803).

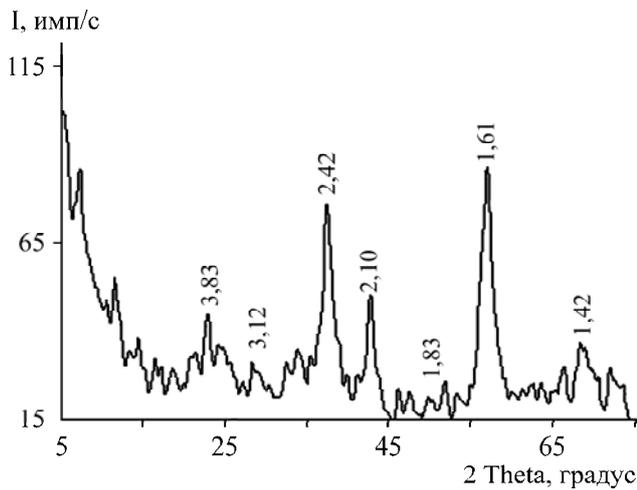


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма исходного порошка оксидов марганца.

Микрофотография поверхности  $\text{MnO}_2/\text{Al}$ -электрода (рис. 2) свидетельствует о том, что при механическом втирании  $\text{MnO}_2$  в алюминиевую подложку включились частицы размером не выше 200 нм, которые распределены на поверхности подложки довольно равномерно.

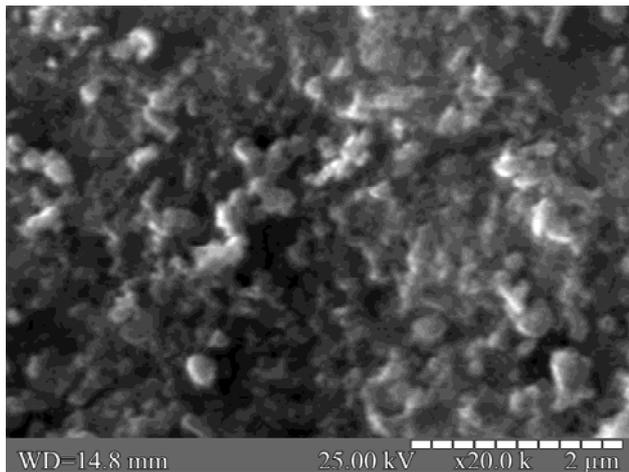


Рис. 2. Микрофотография поверхности  $\text{MnO}_2/\text{Al}$ -электрода в СЭМ.

Первая часть электрохимического исследования проведена с использованием в макетной аккумуляторной системе электролита ПК, ДМЭ, 1М  $\text{LiClO}_4$ . Свежеизготовленный тонкослойный электрод  $\text{MnO}_2/\text{Al}$  сразу после погружения в электролит характеризуется потенциалом 3,63–3,70 В относительно  $\text{Li}/\text{Li}^+$ -электрода. При выдерживании электрода в электролите (15 ч) его потенциал снижается до 2,67 В. Это объясняется разницей стационарных потенциалов активного материала (3,63–3,70 В) и алюминиевой подложки (2,40–2,50 В) в данном электролите. В результате релаксации потенциала  $\text{MnO}_2/\text{Al}$ -электрода спустя 15 ч устанавливается компромиссный потенциал.

Обычно среднее разрядное напряжение диоксида марганца в объемном композитном элект-

роде с графитом, ацетиленовой сажей и связующим Ф4 в редокс-реакции с литием находится на уровне 2,8–2,9 В.  $\text{MnO}_2/\text{Al}$ -электрод с потенциалом 2,67 В оказывается уже значительно разряженным. В первом цикле (рис. 3, кривая 1) разрядная емкость электрода составляет лишь 26 мАч/г. Электрод вначале заряжали до 3,60 В, поскольку принято считать, что выше этого значения на поверхности  $\text{MnO}_2$  начинается анодное окисление электролита. При заряде до 3,60 В (рис. 3, кривая 1')  $\text{MnO}_2/\text{Al}$ -электрод получает и затем отдает около 40–45 мАч/г (рис. 3, кривая 2). При повышении зарядного напряжения нарастает зарядно-разрядная емкость.  $\text{MnO}_2/\text{Al}$ -электрод циклировали на протяжении 180 циклов в интервале (4,1–2,0) В с отдачей 108 мАч/г на 180-м цикле. При зарядном напряжении 4,3 В начинается разложение электролита.

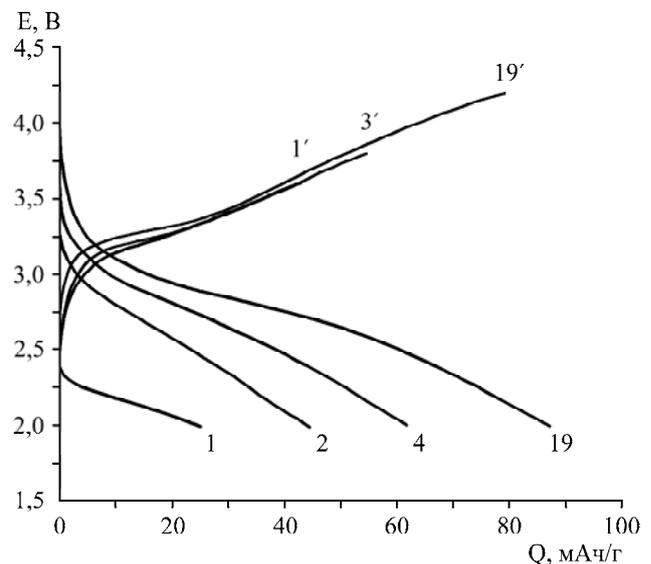
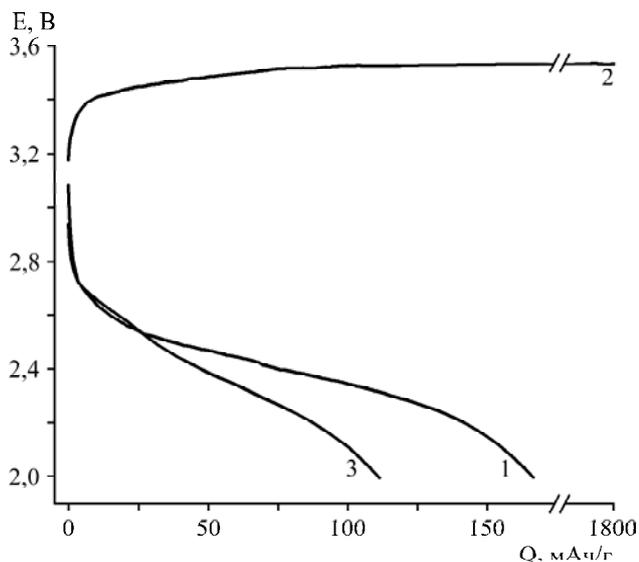


Рис. 3. Разрядно-зарядные кривые электрода  $\text{MnO}_2/\text{Al}$  после выдерживания в электролите ПК, ДМЭ, 1М  $\text{LiClO}_4$  (15 ч). Масса – 0,18 мг/см<sup>2</sup>,  $E_0 = 2,67$  В,  $i_{\text{разр}} = i_{\text{заряд}} = 5$  мкА/см<sup>2</sup>. Цифры у кривых – номера циклов.

Электрод  $\text{MnO}_2/\text{Al}$  при заряде до 4,1 В не заряжается полностью до исходного состояния, поскольку некоторая доля зарядного напряжения тратится на преодоление омической составляющей сопротивления в электродном материале. По литературным данным, величина электронной проводимости  $\text{MnO}_2$  находится в широком ряду – от 1 См·см<sup>-1</sup> для  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  до проводимости диэлектрика для  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ . К сожалению, часто значения проводимости указывают в публикациях без разъяснения структуры  $\text{MnO}_2$ . По данным [16], оно равно  $10^{-2}$ , в работе [17] – ( $10^{-5}$ – $10^{-6}$ ), в работе [18] – ( $0,2$ – $2,0$ )· $10^{-3}$  См·см<sup>-1</sup>. Принимая в расчет минимально возможную проводимость из этих значений ( $10^{-6}$  См·см<sup>-1</sup>), считаем, что омическое сопротивление пленки  $\text{MnO}_2$  толщиной 0,4 мкм на подложке из алюминия в данной ра-

боте оценивается величиной  $40 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ . Тогда падение напряжения в активном материале при токе  $5 \text{ мкА}/\text{см}^2$  должно быть  $2\cdot 10^{-4} \text{ В}$ . Фактическая величина среднеразрядного напряжения  $\text{MnO}_2/\text{Al}$ -электрода (около  $2,4 \text{ В}$ ) снижена по сравнению с таковой аналогичного электрода с МУНТ на  $0,2\text{--}0,4 \text{ В}$ . Очевидно, разница ( $0,2\text{--}0,4 \text{ В}$ ) связана с падением напряжения на высоком контактном сопротивлении между частицами электродного материала, а также частицами и подложкой  $\text{MnO}_2/\text{Al}$ -электрода. Нельзя исключить также возможное высокое сопротивление переноса зарядов через поверхность раздела электрод/электролит, снижающееся в контакте активных частиц  $\text{MnO}_2$  с МУНТ.

Разрядно-зарядные характеристики свежизготовленного электрода  $\text{MnO}_2/\text{Al}$ , который не был длительное время в соприкосновении с электролитом ПК, ДМЭ,  $1\text{М LiClO}_4$ , существенно отличаются от характеристик, полученных с выдержанным в электролите электродом. Его разрядная емкость в первом цикле составляет  $168 \text{ мАч/г}$  (рис. 4, кривая 1). Среднеразрядное напряжение этого электрода ( $2,4 \text{ В}$ ) ниже, чем среднеразрядное напряжение объемных композитных электродов с электронно-проводящими добавками (графит, сажа).



**Рис. 4.** Разрядно-зарядные характеристики свежизготовленного электрода  $\text{MnO}_2/\text{Al}$  без длительного контакта с электролитом ПК, ДМЭ,  $1\text{М LiClO}_4$  в макетном Li-аккумуляторе: 1 – разрядная кривая в 1-м цикле; 2 – зарядная кривая в 1-м цикле; 3 – разрядная кривая во 2-м цикле. Масса –  $0,185 \text{ мг}/\text{см}^2$ ,  $E_0 = 3,6 \text{ В}$ ,  $i_{\text{разр}} = i_{\text{заряд}} = 5 \text{ мкА}/\text{см}^2$ .

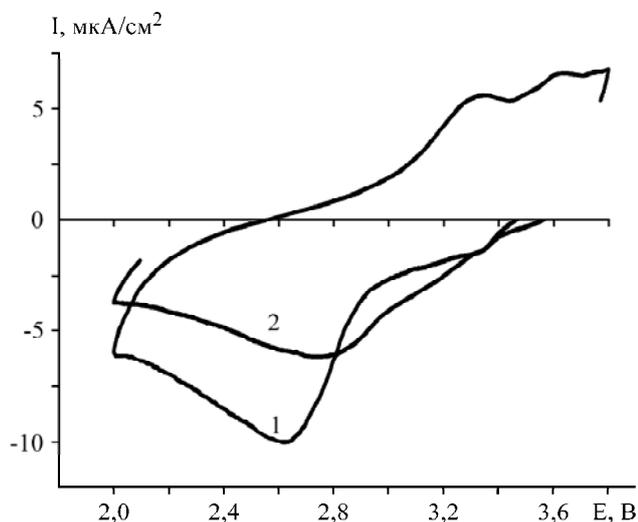
Зарядный профиль этого электрода в интервале напряжения  $2,00\text{--}3,60 \text{ В}$  выглядит, как показано на рис. 4 (кривая 2). При заряджении до  $3,6 \text{ В}$  исходный потенциал электрода  $\text{MnO}_2/\text{Al}$   $3,67\text{--}3,70 \text{ В}$  не достигается (рис. 4, кривая 2). Поэтому разрядная емкость следующего цикла снижается (рис. 4, кривая 3). По достижении

напряжения  $3,45 \text{ В}$  в заряджении начинается стабильный окислительный процесс. Мы полагаем, что он связан с окислением электролита, образованием и трансформацией поверхностной пленки на алюминиевой подложке.

Алюминий и его сплавы коррозионно-устойчивы в апротонной литийсодержащей среде [19]. В интервале  $2,0\text{--}4,1 \text{ В}$  на циклической вольтамперограмме алюминиевого электрода при скорости развертки потенциала  $1\cdot 10^{-4} \text{ В/с}$  в исследуемом электролите максимальная величина тока составляет десятки  $\text{нА}/\text{см}^2$  и по достижении  $4,3 \text{ В} - 0,5 \text{ мкА}/\text{см}^2$ . Оксидная пленка на алюминиевой подложке, образованная при анодной поляризации до  $4,1 \text{ В}$ , трансформируется при длительном контакте с электролитом ПК, ДМЭ,  $1\text{М LiClO}_4$ . Значения реальной ( $Z^I$ ) и мнимой ( $Z^{II}$ ) составляющих импедансного спектра системы  $\text{Al}/\text{ПК}$ , ДМЭ,  $1\text{М LiClO}_4$  возрастают при длительном контакте с электролитом. Годографы поверхности раздела  $\text{Al}/\text{электролит}$  в координатах Найквиста ( $Z^I - Z^{II}$ ) имеют форму дуги. Экстраполяцией дуги до полусферы с пересечением оси  $Z^I$  получено значение, отнесенное к сопротивлению переноса зарядов через поверхность раздела  $\text{Al}/\text{электролит}$  ( $R_{ct} = RT/nFSi_0$ ), и затем установлены значения тока обмена зарядов  $i_0$ . В системе без длительного контакта с электролитом  $i_{01} = 0,5\cdot 10^{-6} \text{ А}/\text{см}^2$ . При контакте длительностью  $15 \text{ ч}$  трансформация оксидной пленки приводит к снижению тока обмена на порядок ( $i_{02} = 0,7\cdot 10^{-7} \text{ А}/\text{см}^2$ ). Отличия в импедансных характеристиках оксидной пленки на алюминии коррелируют с разницей в электрохимическом поведении электрода  $\text{MnO}_2/\text{Al}$  в зависимости от длительности контакта с электролитом и свидетельствуют об участии алюминиевой подложки, покрытой несплошным слоем диоксида марганца, в электродном процессе последнего.

В процессе интеркаляции/деинтеркаляции в  $\text{MnO}_2/\text{Al}$ -электроде на циклических вольтамперограммах в электролите ПК, ДМЭ,  $1\text{М LiClO}_4$  наблюдаются две редокс-пары:  $2,65\text{--}3,30 \text{ В}$  и  $3,30\text{--}3,60 \text{ В}$  (рис. 5, кривая 1). Максимальная активность редокс-реакции  $\text{MnO}_2/\text{Al}$  с литием при интеркаляции достигается при потенциале  $2,60 \text{ В}$ . Величина пика разрядного тока в первом цикле при  $2,60 \text{ В}$  составляет  $10 \text{ мкА}/\text{см}^2$  (рис. 5). Пик тока в анодном процессе приходится на  $3,35 \text{ В}$ . При потенциале  $3,45\text{--}3,50 \text{ В}$  ток начинает вновь нарастать в связи с началом сопряженных окислительных процессов, и появляется второй размытый максимум тока вблизи  $3,60 \text{ В}$ , которому соответствует катодный максимум тока при  $3,30 \text{ В}$ . Большая разница между потенциалами пиков тока в катодном и анодном процессах, неравенство пиков катодного и анодного токов,

широкие размытые пики – все это является следствием сопряженности отдельных стадий электродного процесса (в особенности в деинтеркаляции), значительности IR-составляющей в активном электродном материале. Во втором цикле электрод  $\text{MnO}_2/\text{Al}$  теряет в разрядной емкости по сравнению с таковой в первом цикле около 20% (рис. 5, кривая 2).



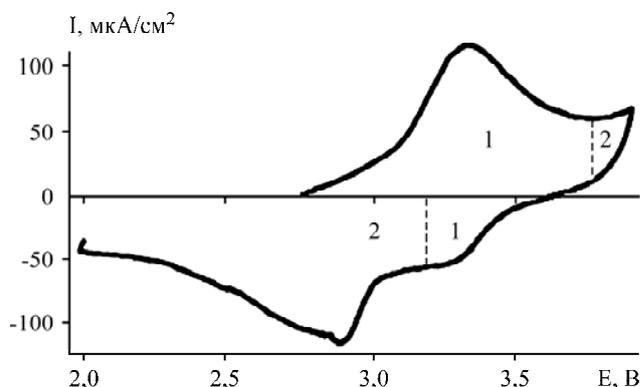
**Рис. 5.** Вольтамперограмма электрода  $\text{MnO}_2/\text{Al}$  в редокс-реакции с литием в электролите ПК, ДМЭ, 1М  $\text{LiClO}_4$ : 1 – в первом цикле; 2 – во втором цикле. Масса  $\text{MnO}_2$  – 0,187 мг/см<sup>2</sup>. Скорость развертки потенциала –  $1 \cdot 10^{-4}$  В/с.

Результаты циклирования  $\text{MnO}_2/\text{Al}$ -электрода в электролите ЭК, ДМК, 1М  $\text{LiClO}_4$  подобны представленным в электролите ПК, ДМЭ, 1М  $\text{LiClO}_4$ . Разрядная емкость в этом случае в 50-м цикле равняется 100–120 мАч/г. На циклических вольтамперограммах наблюдается незначительная разница в окне потенциалов устойчивости электролитов ПК, ДМЭ, 1М  $\text{LiClO}_4$  – 2,0–4,1 В и ЭК, ДМК, 1М  $\text{LiClO}_4$  – 2,0–4,2 В.

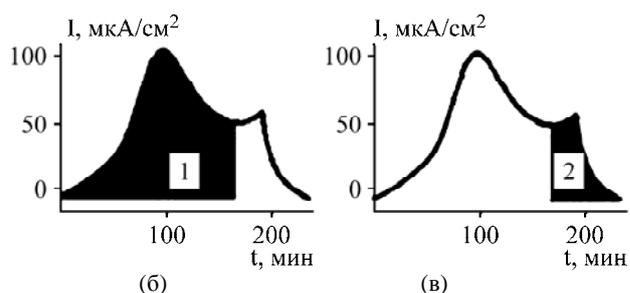
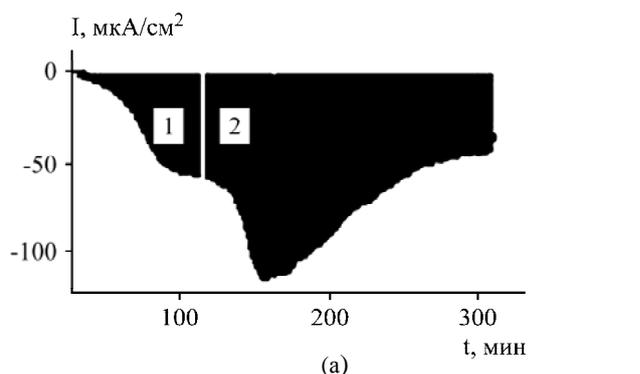
#### Композитные тонкослойные $\text{MnO}_2$ , МУНТ/Al-электроды

В исследованиях тонкослойных композитных  $\text{MnO}_2$ , МУНТ/Al-электродов по методу циклической вольтамперометрии, так же как в случае с  $\text{MnO}_2/\text{Al}$ -электродами, получены свидетельства двухстадийности электродного процесса. В первом разрядном процессе в электролите ПК, ДМЭ, 1М  $\text{LiClO}_4$  пик тока при потенциале 2,68 В составляет 232 мкА/см<sup>2</sup>, что превышает пиковый ток электрода без МУНТ в 20 раз. Анодный пик тока соответствует потенциалу 3,2 В. Вблизи потенциала 3,45–3,50 В в зарядном процессе  $\text{MnO}_2$ , МУНТ/Al-электрода появляется новая стадия. При конечном зарядном потенциале 3,7 В композитный электрод еще недостаточно заряжен, и в последующем разряде емкость снижается по сравнению с первым разрядом на 21%. Расширение пределов потенциала при циклировании в

анодной области позволяет поднять разрядную емкость. На циклограмме рис. 6 наглядно видно развитие новой стадии анодного процесса в области 3,50–3,90 В в электролите ЭК, ДМК, 1М  $\text{LiClO}_4$ . С ней сопряжено появление в катодной области нового пика тока при потенциале 3,25 В.



**Рис. 6.** Циклическая вольтамперограмма тонкослойных композитных  $\text{MnO}_2$ , МУНТ/Al-электродов в редокс-реакции с литием в электролите ЭК, ДМК, 1М  $\text{LiClO}_4$  в третьем цикле.  $\nu = 1 \cdot 10^{-4}$  В/с. Масса композита – 0,7 мг/см<sup>2</sup>.



**Рис. 7.** Изменение тока во времени в интеркаляции (а) /деинтеркаляции (б, в) композитных электродов  $\text{MnO}_2$ , МУНТ/Al в электролите ЭК, ДМК, 1М  $\text{LiClO}_4$ .  $\nu = 10^{-4}$  В/с. Площадь, ограниченная кривой а – разрядная емкость 1-й и 2-й стадий катодного процесса, кривыми б, в – зарядная емкость 1-й и 2-й стадий анодного процесса.

Сделана оценка вклада этой стадии в электродный процесс по методу интегрирования циклической вольтамперограммы (рис. 7), использованному нами ранее [20]. Весь катодный процесс в области потенциалов 3,9–2,0 В условно можно разделить на две стадии (см. рис. 6, 7а). Площадь, ограниченная катодной кривой, представляет общую разрядную емкость электрода. Вклад катодной стадии 1 приравнивается величине 18,5% от суммарной катодной ем-

кости, остальные 81,5% вносит стадия 2 – интеркаляция ионов лития в  $\text{MnO}_2$ . Для получения более подробных сведений о стадиях катодного процесса необходимы дальнейшие структурные исследования электродного материала.

Аналогично стадии анодного процесса 1, 2 (рис. 6) получили оценку при анализе кривых на рис. 7б,в. Стадия 1 на рис. 7б характеризует основной анодный процесс деинтеркаляции лития из  $\text{MnO}_2$ . Стадию 2 на рис. 7в можно рассматривать как суммарный процесс продолжающегося заряжения активного материала композитного электрода на фоне других окислительных процессов. Зарядная емкость стадии 2 составляет 22% от суммарного анодного процесса. Ей соответствует обратимая стадия 1 в процессе интеркаляции лития в композитный электрод (рис. 7а).

*Коэффициент химической диффузии ионов лития при интеркаляции в тонкослойном  $\beta/\gamma\text{-MnO}_2/\text{Al}$ -электроде в зависимости от природы электролита*

Величина пика тока вольтамперометрических кривых в процессе интеркаляции / деинтеркаляции в условиях обратимой кинетики и равномерного распределения интеркалированных частиц по толщине материала зависит линейно от скорости развертки потенциала в соответствии с теоретическими положениями [21] (1):

$$I_p = \frac{F \cdot Q_{\max} \cdot v}{RT(g+4)}, \quad (1)$$

где  $I_p$  – ток пика циклической вольтамперограммы,  $\text{A}/\text{cm}^2$ ;  $Q_{\max}$  – максимальный кулоновский заряд, Кл;  $v$  – скорость развертки потенциала,  $\text{В}/\text{с}$ ;  $g$  – параметр взаимодействия интеркалированных частиц.

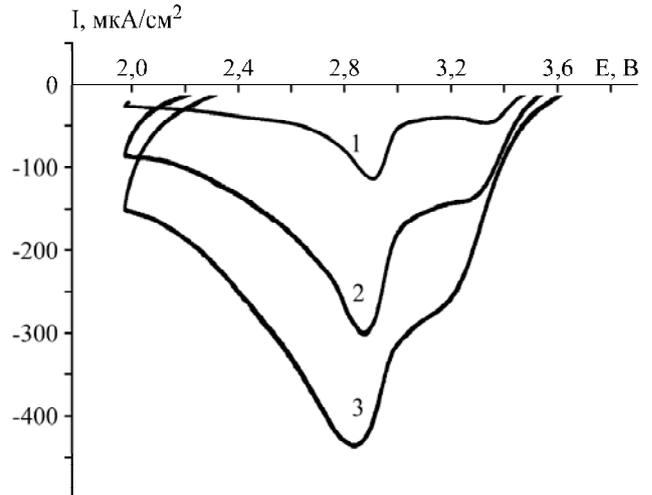
Следовательно, отношение  $I_p/v$ , равное в этом случае максимальной интеркаляционной емкости электродного материала, не должно зависеть от скорости развертки потенциала.

На основании циклических вольтамперограмм рис. 8 получен рис. 9, согласно которому в интервале низких скоростей значение максимальной емкости, численно равной  $I_p/v$ , уменьшается с ростом скорости развертки потенциала.

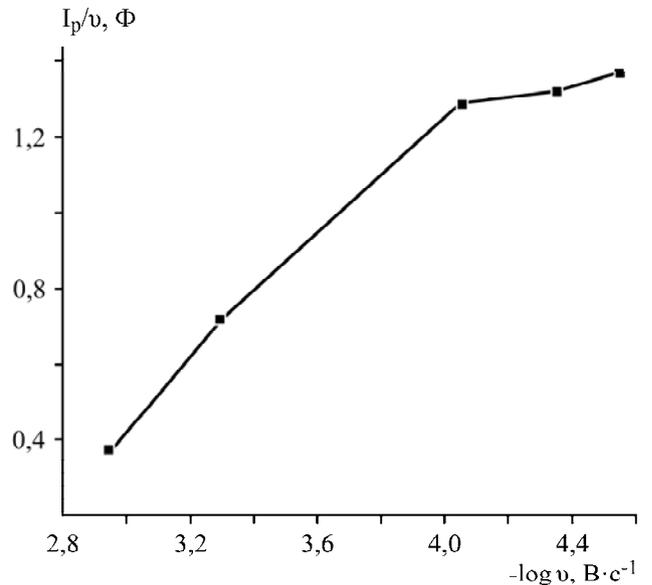
Это означает, что процесс неравновесный и уравнение (1) не соблюдается. Наряду с этим видно, что практическая независимость потенциалов пика от скорости развертки потенциала в интервале 20–50 мВ/с указывает на преобладание диффузионных затруднений в твердой фазе (рис. 10).

Линейная зависимость пиковых значений разрядного тока от квадратичной скорости развертки потенциала  $I_p \cdot v^{1/2}$  говорит о диффузионных

ограничениях интеркаляционного процесса в исследуемом  $\text{MnO}_2$ , МУНТ/Al-электроде.



**Рис. 8.** Вольтамперограммы  $\text{MnO}_2$ , МУНТ/Al-электрода в редокс-реакции с литием в зависимости от скорости развертки потенциала,  $\text{В}/\text{с} \cdot 10^{-4}$ : 1 – 0,75; 2 – 3,00; 3 – 5,00. Электролит – ЭК, ДМК, 1М  $\text{LiClO}_4$ .



**Рис. 9.** Зависимость  $I_p/v$  от скорости развертки потенциала ( $-\log v$ ).

В этом случае пик тока можно описать уравнением [22]:

$$D_{\text{Li}} = \frac{(\text{tg}\alpha)^2}{0,446 \cdot n \cdot F^2 \cdot S^2 \cdot F / RT \cdot (c_0)^2}, \quad (2)$$

где  $I_p$  – пик тока,  $\text{A}/\text{cm}^2$ ;  $T$  – абсолютная температура, К;  $n$  – число электронов, приходящихся на 1 Li ( $n = 1$ );  $\text{tg}\alpha = I_p / \sqrt{v}$  А ( $\text{В}/\text{с}$ ) $^{-1/2}$ ;  $v$  – скорость развертки потенциала,  $\text{В}/\text{с}$ ;  $c_0$  – объемная концентрация диффундирующих ионов  $\text{Li}(x)$  в активном материале,  $\text{моль}/\text{см}^3$ ;  $c_0 = d/M$ ,  $d$  – плотность активного материала,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $M$  – молекулярная масса активного материала  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ ,  $\text{г}/\text{моль}$ ;  $S$  – площадь поверхности электрода,  $\text{см}^2$ ;  $F$  – постоянная Фарадея ( $96480 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ );  $R$  – газовая постоянная ( $8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ ).

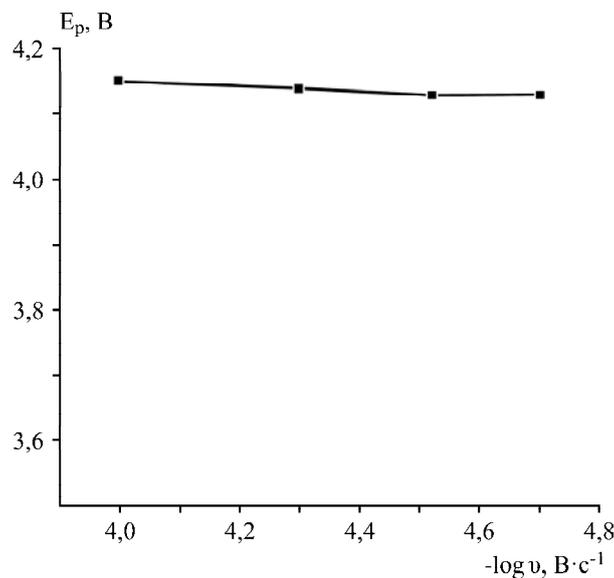


Рис. 10. Зависимость потенциала в пике тока от скорости развертки потенциала ( $-\log v$ ).

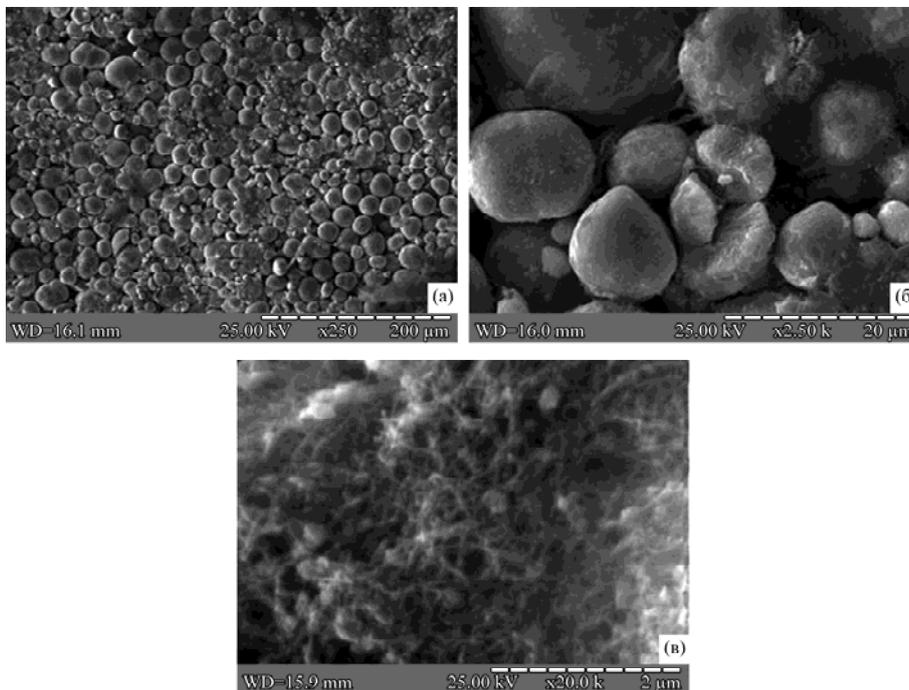


Рис. 11. Микрофотографии поверхности композитного намазного  $\text{MnO}_2$ , МУНТ,  $\Phi 4/18\text{H}12\text{X}9\text{T}$ -электрода в СЭМ.

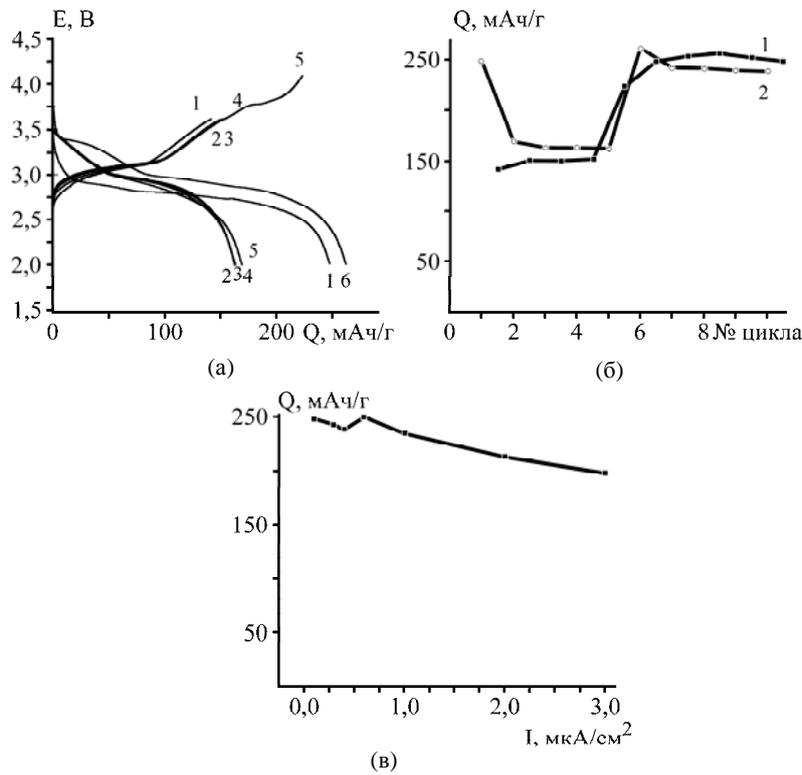
Уравнение (2) выведено для условий Нернстовской зависимости равновесного потенциала от степени интеркаляции и постоянства  $c_0$ . Эти условия не соблюдаются в процессах интеркаляции [23], однако уравнение (2) широко и успешно используется для сравнительной оценки коэффициента химической диффузии ионов лития в электродах включения [24, 25]. В соответствии с математической моделью интеркаляции лития в частице электродного материала показано, что пиковый ток при интеркаляции пропорционален скорости развертки потенциала  $v^{0.48}$ , подобно зависимости пика тока от  $v^{0.50}$  редокс-системы в водном растворе [24].

На основе уравнения (2) нами установлена средняя величина эффективного коэффициента

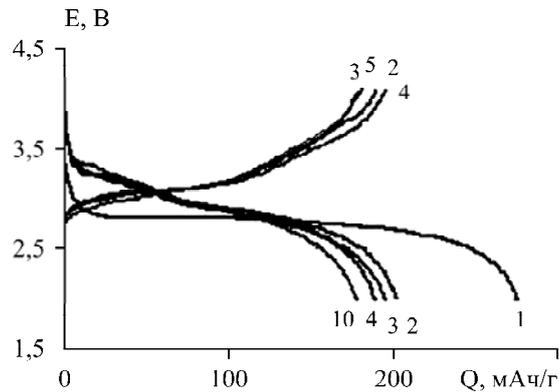
химической диффузии иона лития  $D_{\text{Li catod}}$  для интеркаляции ионов лития в композитных  $\text{MnO}_2$ , МУНТ/Al-электродах в электролите ЭК, ДМК,  $1\text{M LiClO}_4$  ( $0,9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{c}$ ). Это близко совпадает со значением эффективного коэффициента, определенного нами при скорости развертки потенциала  $1 \cdot 10^{-4} \text{ V/c}$  ( $1,3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{c}$ ) в электролите ПК, ДМЭ,  $1\text{M LiClO}_4$  для тонкослойного композитного  $\text{MnO}_2$ , МУНТ/Al-электрода. В зарядном процессе эффективный коэффициент  $D_{\text{Li anod}} = 0,41 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{c}^{-1}$ .

*Композитные объемные намазные электроды  
 $\text{MnO}_2$ , МУНТ,  $\Phi 4/18\text{H}12\text{X}9\text{T}$*

Макроструктура поверхности композитных намазных электродов (рис. 11) отличается от та-



**Рис. 12.** Электрохимические характеристики объемных намазных электродов  $\text{MnO}_2$ , МУНТ, Ф4/18Н12Х9Т в макетном литиевом аккумуляторе в (1–10)-м циклах: (а) – разрядно-зарядные кривые; (б) – разрядная емкость в зависимости от номера цикла: 1 – заряд; 2 – разряд,  $i_{\text{разр}} = i_{\text{заряд}} = 0,1 \text{ мА/см}^2$ ; (в) – разрядная емкость в зависимости от плотности тока,  $m = 27 \text{ мг/см}^2$ . Электролит ПК, ДМЭ, 1М  $\text{LiClO}_4$ .  $E_{\text{заряд}}^{\text{кон}}$ , В: (а) – 3,6 (в циклах 1–5); (б) – 4,1 (в циклах 6–10).



**Рис. 13.** Разрядно-зарядные кривые объемных намазных электродов  $\text{MnO}_2$ , МУНТ, Ф4/18Н12Х9Т в макетном литиевом аккумуляторе в (1–10)-м циклах.  $m = 17 \text{ мг/см}^2$ ,  $i_{\text{заряд}} = 0,1 \text{ мА/см}^2$ , электролит ЭК, ДМК, 1М  $\text{LiClO}_4$ .  $i_{\text{разр}}$ , мкА/см²: 100 – циклы 2, 3; 200 – цикл 4; 400 – цикл 10. Цифры у кривых – номера циклов.

ковой тонкослойных электродов, полученных методом механического втирания диоксида марганца. В объеме электрода распределены частицы диоксида марганца микрометрового размера сферической формы порядка 10–20 мкм и ниже (рис. 11а). Частицы покрыты углеродными нанотрубками (рис. 11б,в).

Разрядная емкость композитного намазного  $\text{MnO}_2$ , МУНТ, Ф4/18Н12Х9Т-электродов в макетном литиевом аккумуляторе с электролитом ПК, ДМЭ, 1М  $\text{LiClO}_4$  в первом цикле достигает (250–280) мАч/г, обратимая – (237–247) мАч/г при плотности тока 0,1–0,6 мА/см² на протяжении 50 циклов (рис. 12а,б). При высокой разрядной скорости (300 мА/г) емкость остается до-

вольно высокой (200 мАч/г, рис. 12в). Благодаря наличию МУНТ повышается разрядное напряжение в композите по сравнению со средним разрядным напряжением электрода  $\text{MnO}_2/\text{Al}$ . Величина разрядной емкости возрастает с ростом зарядного напряжения (рис. 12а,б).

Высокие удельные разрядные характеристики наблюдаются также в макетном аккумуляторе  $\text{MnO}_2$ , МУНТ, Ф4/18Н12Х9Т/ЭК, ДМК, 1М  $\text{LiClO}_4/\text{Li}$  (рис. 13). Его разрядная емкость в первом цикле составляет 275 мАч/г, обратимая емкость находится в ряду 176–195 мАч/г при разряде током 0,1–0,4 мА/см².

До настоящего времени не удавалось получить столь высокую разрядную емкость и ско-

ростные разрядные характеристики диоксида  $\beta/\gamma\text{-MnO}_2$ , которые достигнуты с помощью МУНТ в данной работе. Сопоставление разрядных характеристик  $\beta/\gamma\text{-MnO}_2$ -электродов в композиции с МУНТ и аналогов в композиции с графитом марки ЭУЗ-М и ацетиленовой сажей (см. таблицу) показывает бесспорное преимущество МУНТ-содержащего композита и целесообразность развития исследований диоксида марганца в сочетании с углеродными нанотрубками.

Сравнительные характеристики электродов  $\beta/\gamma\text{-MnO}_2$ , МУНТ, Ф4/Al и  $\beta/\gamma\text{-MnO}_2$ , ЭУЗ-М, ацетиленовая сажа, Ф4/Al

Композит	$I_{\text{разр}}$ , мА/г	№ цикла	$Q_{\text{разр}}$ , мАч/г
$\beta/\gamma\text{-MnO}_2$ , ЭУЗ-М, ацетиленовая сажа, Ф4/Al	80	15	155–175
$\beta/\gamma\text{-MnO}_2$ , МУНТ, Ф4/Al	300	50	200

### ВЫВОДЫ

В исследованиях химически синтезированного диоксида марганца  $\beta/\gamma\text{-MnO}_2$ , нанесенного субмикронным слоем на электронно-проводящую основу (Al) без углеродной добавки, показана способность к длительному стабильному циклированию в макетном литиевом аккумуляторе с электролитами ПК, ДМЭ, 1М LiClO<sub>4</sub> и ЭК, ДМК, 1М LiClO<sub>4</sub> в интервале 2,0–4,1 В с отдачей 110–120 мАч/г. Это свидетельствует о стабильности структуры  $\beta/\gamma\text{-MnO}_2$  при циклировании и служит показателем потенциальных возможностей  $\beta/\gamma\text{-MnO}_2$  в создании реального литиевого аккумулятора. Значительное падение напряжения на контактном омическом сопротивлении между частицами  $\beta/\gamma\text{-MnO}_2$  не позволяет получить высокую разрядную емкость макетного аккумулятора. В решении этой проблемы важнейшая роль принадлежит электронно-проводящему наполнителю в активном электродном материале, которую успешно выполняют МУНТ. Разрядная емкость объемных намазных  $\beta/\gamma\text{-MnO}_2$ , МУНТ, Ф4-электродов приближается к теоретической удельной емкости диоксида марганца в редокс-реакции с литием; повышены его скоростные разрядные характеристики, которые не достигаются в электродах-аналогах с наполнителями графитом ЭУЗ-М и ацетиленовой сажей. Разрядная емкость объемных  $\beta/\gamma\text{-MnO}_2$ , МУНТ, Ф4-электродов в первом цикле может достигать 280, обратимая – 250 мАч/г в первых пятидесяти циклах. Сделана оценка значений коэффициента химической диффузии ионов лития  $D_{\text{Li}}$  в редокс-реакции  $\beta/\gamma\text{-MnO}_2$  с литием, установленных по методу медленной циклической вольтамперо-

метрии в тонкослойных композитных  $\beta/\gamma\text{-MnO}_2$ , МУНТ/Al-электродах при потенциалах пиковых значений тока (порядка  $10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с).

### ЛИТЕРАТУРА

- Banov Branimir, Momchilov Anton, Julien Christian. Positive Electrode Design for Advanced Rechargeable Lithium Batteries. *Proceedings of the International Workshop "Portable and Emergency Energy Sources – from Materials to Systems"*, 16–22 Sept. 2005, Primorsko, Bulgaria.
- Johnson Christopher. Development and Utility of Manganese Oxides as Cathodes in Lithium Batteries. *J Power Sources*. 2007, **165**, 559–565.
- Dose Wesley M. and Scott W. Donne. Optimizing Li/MnO<sub>2</sub> batteries: Relating Manganese Dioxide Properties and Electrochemical Performance. *J Power Sources*. 2013, **221**, 261–265.
- Thackeray M.M., De Kock A., De Picciotto L.A. Synthesis and Characterization of  $\gamma\text{-MnO}_2$  from LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *J. Power Sources*. 1989, **26**(3–4), 355–363.
- Nardi John C. Characterization of the Li/MnO<sub>2</sub> Multistep Discharge. *J Electrochem Soc*. 1985, **132** (8), 1787–1791.
- Dose Wesley M. and Scott W. Donne. Heat Treated Electrolytic Manganese Dioxide for Li/MnO<sub>2</sub> Batteries: Effect of Precursor Properties. *J Electrochem Soc*. 2011, **158**(9), A1036–A1041.
- Ohzuku Tsutomu, Kitagawa Masaki and Hirai Taketsugu. Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell: I. X-Ray Diffractational Study on the Reduction of Electrolytic Manganese Dioxide. *J Electrochem Soc*. 1989, **136** (11), 3169–3174.
- Григорьева А.В., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Померанцева Е.А., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. Электрохимическая интеркаляция лития в наностержни  $\beta\text{-MnO}_2$ . *Альтернативная энергетика и экология*. 2009, **2**(70), 91–96.
- Li Lihong, Nan Caiyun, Lu Jun, Peng Oing and Li Yadong.  $\alpha\text{-MnO}_2$  Nanotubes: High Surface Area and Enhanced Lithium Battery Properties. *Chem Commun*. 2012, **48**, 6945–6947.
- Arava Leela Mohana Reddy, Manikjth M. Shaijumon, Sanketh R. Gowda and Pulickel M. Ajayan. Coaxial MnO<sub>2</sub>/Carbon Nanotube Array Electrodes for High-performance Lithium Batteries. *Nano Letters*. 2009, **9**(3), 1002–1006.
- Wang D.H., Kou R., Choi D., Yang Z.G., Nie Z.M., Li J., Saraf L.V., Hu D.H., Zhang J.G., Graff G.L., Liu J., Pope M.A., Aksay I.A. Ternary Self-assembly of Ordered Metal Oxide-graphene Nanocomposites for Electrochemical Energy Storage. *Acs Nano*. 2010, **4**, 1587.
- Апостолова Р.Д., Коломоец О.В., Шембель Е.М. Синтез електролітичних монофазних сульфідів Со та біметалосульфідів (Со,Ni), допіруваних вуглецевими нанотрубками, та визначення їх розрядних характеристик у макетному літєвому акумуляторі.

- Вопросы химии и хим. технологии.* 2013, (1), 171–174.
13. Патент 73062С, Украина, МПК (2006) НО1М 4/06, 4/24, 4/50. *Способ получения диоксида марганца для изготовления катодов литиевых источников тока.* Шембель О.М., Писный В.М., Глоба Н.И., Задерей Н.Д. (Украина), Новак П.И. (США); заявитель и патентообладатель ДПН «Енер1» корпорации «ЕНЕР1 БАТТЕРИ КОМПАНИ»; ДВНЗ «Укр. гос. хим.- техн. ун-т» - з. № 2003 1212437; заявл.25.12.03; Опубл.15.05.06, Бюл. № 5.
  14. Kovacheva D., Markovsky B., Salitra G., Talyosef Y., Gorova M., Levi E., Riboch M., Kim Hyeong-Jin, Aurbach Doron. Electrochemical Behaviour of Electrodes Comprising Micro- and Nano-sized Particles of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ : A Comparative Study. *Electrochim Acta.* 2006, **50**(28), 5553–5560.
  15. Melezhhik A.V., Sementsov Yu.I., Yanchenko V.V. Synthesis of Fine Carbon Nanotubes on Coprecipitated Metal Oxide Catalysts. *Russian J Appl Chem.* 2005, **78**(6), 917–923.
  16. Гуден Б. Электропроводность электронных полупроводников. *УФН.* 1935, **15**(6), 703–738.
  17. Belanger Daniel, Brouse Thierry, Long Jeffry W. Manganese Oxides Battery Materials Make the Leap to Electrochemical Capacities. *J Electrochem Soc Interface.* 2008, **155**(1), 49–52.
  18. Chen Liquan, van Loneren Agnes, Schoonmon Joop. Amorphous  $\text{MnO}_2$  thin Film Cathode for Rechargeable Lithium Batteries. *Solid State Ionics.* 1994, **67**, 203–208.
  19. Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. О подборе конструкционного материала для источника тока на основе системы  $\text{Li-SO}_2$ . *Журнал прикл. хим.* 1993, **66**(2), 293–298.
  20. Апостолова Р.Д., Ткаченко Ю.А., Коломоец О.В., Шембель Е.М. Тонкослойный электролитический гидроксид никеля  $\text{Ni(OH)}_2$  в электролитическом конденсаторе. *ЭОМ.* 2012, **48**(2), 97–103.
  21. Diard J.P., Le Gorrec B., Montella C. Logistic Differential Equation. A General Equation for Electrointercalation Processes. *J Electroanal Chem.* 1999, **475**, 190–192.
  22. Galus Z. *Fundamentals of Electrochemical Analysis.* Chichester: Ellis, Horwood, 1994. 606 с.
  23. Levi M.D., Salitra G., Markovsry B., Teller B., Aurbach D., Heider U., Heider L. Solid-state Electrochemical Kinetics of Li-ion Intercalation into  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ : Simultaneous Application of Electroanalytical Techniques SSCV, PITT, and EIS. *J Electrochem Soc.* 1999, **146**(4), 1279–1289.
  24. Nakamura Tatguya, Sakumoto Kiyotaka, Seki Shiro, Kobayashi Yo, Tabuchi Mitsuharu, Yamada Yoshihiro. Apparent Diffusion Constant and Electrochemical Reaction in  $\text{LiFe}_{1-x}\text{MnPO}_4$  Olivine Cathodes. *J Electrochem Soc.* 2007, **154**(12), A1118–A1123.
  25. Yu Denis Y.W., Fietzek Christopher, Weydanz Wolfgang, Donoue Kazunori, Inoue Takao, Kurokawa Hiroshi, Fujitani Shin. Study of  $\text{LiFePO}_4$  by Cyclic Voltammetry. *J Electrochem Soc.* 2007, **154**(4), A253–A257.
  26. Zhang D., Popov B.N., White R.F. Modeling Lithium Intercalation of a Single Particle under Potentiodynamic Control. *J Electrochem Soc.* 2000, **147**(3), 831–838.

Поступила 25.03.13

После доработки 17.07.13

### Summary

Balastless thin-layer  $\text{MnO}_2/\text{Al}$ -electrodes without electronconducting carbon additive and those but in the combination with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)  $\text{MnO}_2/\text{Al-MWCNTs}$ , as well as the bulk-modified paste electrodes  $\text{MnO}_2$ , MWCNTs, and stainless steel electrodes have been investigated in the redox reaction with lithium in a model accumulator on the base of propylene carbonate (PC), dimethoxyethane (DME), 1M  $\text{LiClO}_4$  and of ethyl carbonate (EC), dimethyl carbonate (DMC), 1M  $\text{LiClO}_4$  electrolytes. The window of the electrochemical stability to the anode oxidation on  $\text{MnO}_2$  and MWCNTs electrodes in the work range of the potentials for the investigated electrolytes is equal to 2.0–4.1 and 2.0–4.2 V, respectively. Because of a high contact resistance of the particles of a thin-layer  $\beta/\gamma\text{-MnO}_2/\text{Al}$  electrode its discharge capacity cannot be over 110–120 mAh/g, but it is stable during 180 cycles. The discharge capacity of  $\text{MnO}_2$ , MWCNTs electrodes during the first cycle reaches 265–280 mAh/g, the reversible one – (185–250) mAh/g in the first 50 cycles. The role of the aluminum collector in the electrochemical transformation of  $\text{MnO}_2$  has been considered in thin-layer  $\text{MnO}_2/\text{Al}$  electrodes obtained by the mechanical rubbing of the active component in the aluminum matrix. The assessment of the lithium chemical diffusion coefficient  $D_{\text{Li}}$  established in the redox reaction of  $\text{MnO}_2$  with lithium (in the range of  $10^{-12}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ ) has been made in thin-layer composite  $\text{MnO}_2$  MWNTs/Al-electrodes at the current peak values (around  $10^{-12}$   $\text{sm}^2/\text{s}$ ) by the slow cyclic voltammetry.

*Keywords:*  $\text{MnO}_2$ , lithium accumulator, multi-walled carbon nanotubes, discharge capacity, lithium chemical diffusion coefficient, thin-layer electrode.