

ёмкость на первом цикле заряда-разряда составила 90 мАч/г, однако к 10 циклу наблюдалось снижение ёмкости до 70.4 мАч/г. Следует отметить, что при циклировании кулоновская эффективность возросла от 82% (1 цикл) до 98 % (2 цикл) и далее практически не менялась. Это говорит об обратимости циклирования макета ЛИА и стабилизации процессов внедрения-экстракции лития в материал положительного электрода. Таким образом, показано, что литированная форма мембраны Нафион, пластифицированная пропиленкарбонатом, может быть успешно использована в качестве электролита/сепаратора в аккумуляторе, включающем в себя отрицательный электрод на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и положительный электрод на основе LiFePO_4 .

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00014).

Работа выполнена в Центре компетенций НТИ при ИПХФ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lithium-ion conductivity of the nafion membrane swollen in organic solvents // Sanginov E.A., Evshchik E.Y., Kayumov R.R., Dobrovolskii Y.A. Russian Journal of Electrochemistry. 2015. Т. 51. № 10. С. 986-990.

УДК 621.355

И.С. Макеева,
Б.П. Мазур

Киевский Национальный Университет Технологий и Дизайна

ОКСИДНЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТиеВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Катодные материалы на основе диоксида марганца находят широкое применение в химических источниках тока (ХИТ), так как имеют высокие электрические и удельные показатели, низкую технологическую себестоимость. Основной недостаток такого материала состоит в необратимом характере при разряде, что не позволяет применить его во вторичных источниках питания. В последнее время перспективными катодными материалами являются литий - марганцевые шпинели общего состава $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. Способы получения таких материалов основаны на твердофазном синтезе в гетерогенных системах при разных температурных условиях и подготовки образцов. Модификация исходных реагентов и выбор режима позволяют существенно расширить диапазон характеристик и

свойств шпинели, в первую очередь увеличить ее удельную поверхность и повысить емкость по литию. Например, при температуре меньше 450°C полная удельная поверхность шпинели сохраняет достаточно высокие значения – больше $30 \text{ м}^2/\text{г}$ при крупности микроблоков кристаллитов меньше 1 мкм , независимо от свойств и характеристик исходных реагентов.

Оксиды многих металлов восстанавливаются путем введения катиона лития в их кристаллическую решетку. При обратимости этой реакции оксиды могут использоваться во вторичных источниках тока с литиевым анодом. По сравнению с халькогенидами, которые тоже используют в качестве катодов во вторичных литиевых ХИТ, оксиды металлов имеют по крайней мере два преимущества: вес оксидов меньше, чем халькогенидов, что дает возможность получить более высокие удельные энергии на единицу веса и объема; оксиды менее токсичны и более устойчивы, что облегчает работу с ними. Введение катионов металлов (Li, Al, Ce, Se, Mg) создает новый тип диоксида марганца, который имеет слоистую структуру и допускает обратное введение лития [1]. Использование литированных оксидов марганца нестехиометрического состава позволяет создавать аккумуляторные источники тока, которые владеют достаточно высоким разрядным напряжением и удельной емкостью, высокой удельной энергией, хорошей оборотностью при циклировании, повышенным ресурсом работы, низкой стоимостью и улучшенными экологическими характеристиками.

Цель нашей работы состояла в разработке метода синтеза шпинельной фазы, которая допускает внедрение лития в диоксид марганца, и которую можно использовать в аккумуляторах.

В работе [2] показано, что при электрохимическом синтезе из фторсодержащего электролита получают диоксид марганца нестехиометрического состава. Такой оксид является дефектной шпинелью. Известно, что дефектность связана с активностью в твердофазных электрохимических процессах и катализе. Продолжается дискуссия относительно дефектов диоксида марганца, которые влияют на его электрохимическую активность. Актуальным есть необходимость контролировать концентрацию дефектных состояний, что достаточно тяжело реализовать в условиях анодного окисления традиционными методами. Ионы щелочных металлов в процессах анодного окисления ионов двухвалентного марганца могут влиять на структурный порядок анодного продукта.

Для синтеза шпинели использовали электрохимический метод. Исследовали продукт анодного электролиза оксидных соединений

марганца из фторсодержащего электролита в присутствии гидроксида лития разной концентрации (образцы 1, 2 и 3) и при его отсутствии (образец 4). Соотношение компонентов выбирали на основе следующих условий. Во первых, содержание гидроксида лития должно быть достаточным для полного окисления марганца в нестехиометрическом оксиде до четырехвалентного состояния. Во вторых, с точки зрения циклирования катодного материала оптимальное соотношение Li/Mn находится в интервале 0,2 - 0,3 [3]. При таком составе получается шпинель $\text{Li}_{0,4-0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$, которая имеет наибольшую электрохимическую активность.

Общее содержание марганца в продуктах электролиза определяли атомно-адсорбционным методом. Для нахождения количества ионов лития и марганца разной валентности использовали химический анализ (таблица 1).

Таблица 1 – Химический анализ образцов диоксида марганца, с и без ионов лития.

Образец	Mn _{общий}	Mn ⁴⁺	Mn ³⁺	Li ⁺ ·10 ⁻⁴
	%			
1	56,8	50,0	6,8	5,0
2	56,0	49,94	6,1	4,0
3	58,0	53,10	4,9	8,0
4	56,2	50,8	5,4	-

Все образцы имеют высокое содержание трехвалентного марганца, в среднем 6%.

В условиях эксперимента анодный продукт без добавки ионов лития соответствовал полуаморфному γ -MnO₂. Добавление ионов лития стабилизирует структурный тип голландита, где ионы лития занимают пустоты туннельной структуры (таблица 2).

Таблица 2 – Классификация модификаций диоксида марганца

Модификация	Тип минерала	Кристаллическая структура
β - MnO_2	Пирролюзит	Цепь чередующихся октаэдров
-	Рамсделит	Двойные цепи чередующихся октаэдров
γ - MnO_2	Нсутит	Структурное прорастание пирролюзита в рамсделитовую матрицу; частичное замещение Mn^{3+} и O^{2-} на OH^-
δ - MnO_2	Бурнессит	Полуаморфная модификация состоит из тонких пакетов гексагональной упаковки кислорода с ионами марганца. Переменное количество щелочного металла; частичное замещение Mn^{4+} на Mn^{3+} и O^{2-} на OH^-
α - MnO_2	Голандит (с K^+ криптомелан, с Pb^{2+} коронадит, с Ba^{2+} голандит)	Чужеродные катионы в каналах $A_2M_8O_{16}$ с $A = K^+, 1/2 Ba^{2+}, 1/2 Pb^{2+}$ или H_2O . Частичное замещение Mn^{4+} на Mn^{2+}/Mn^{3+} и O^{2-} на OH^-

Методом электронной микроскопии было показано, что все образцы состоят из наноструктурных частиц с диаметром до 10-15 нм с соотношением длина/ширина до 100. Электронно - графически удалось зафиксировать присутствие новой фазы в образцах в небольшом количестве. Она есть мелкокристаллическая и упорядоченная. Компьютерная обработка рентгенограмм показала наличие широкого спектра фазовых состояний в таком оксидном материале (рис. 1).

Соединения Li - Mn - O с структурой шпинели наиболее перспективные катодные материалы для литий - марганцевых аккумуляторов. Обратность электрохимических процессов объясняется легким внедрением и экстракцией лития в вакантные узлы кристаллической решетки.

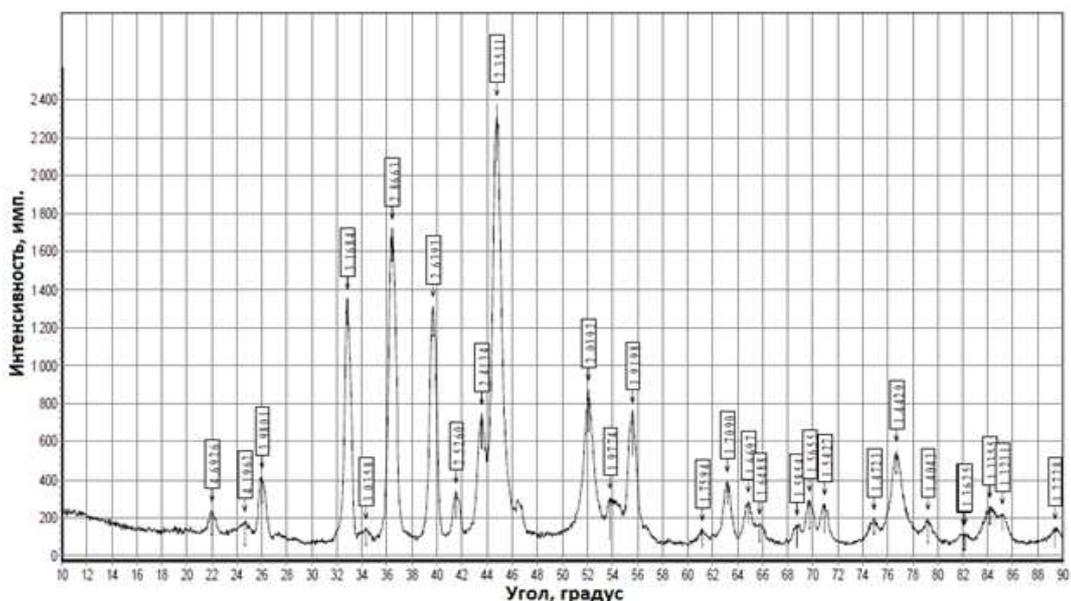


Рисунок 1 – Рентгенограмма с оценкой содержания новой фазы в образце с помощью программы Powder Cell

Полученные образцы были протестированы в качестве катодной составляющей литий - ионных химических источников тока. Система вела себя стабильно при циклировании. Для проверки работоспособности элемента был проведен многозарядный гальваностатический заряд-разряд. Зависимости имели линейный характер. Электрохимическая емкость элемента составила 75 мА·ч/г.

Таким образом, электрохимическим методом синтезированы образцы диоксида марганца с ионами лития. Химический анализ показал в их составе высокое содержание трехвалентного марганца. Добавление ионов лития стабилизирует структурный тип голландита, где ионы лития занимают пустоты туннельной структуры. Все образцы состоят из наноструктурных частиц с диаметром до 10-15 нм. Компьютерная обработка рентгенограмм показала наличие широкого спектра фазовых состояний в таком оксидном материале. Полученные образцы были протестированы в качестве катодной составляющей литий - ионных источников тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ohrukr T., Ufrai T. On the reversibility of manganese dioxide in lithium aqueous cell// J. Electrochem. Soc. -1987. -134, 88. -p. 402.
2. Иванова Н. Д., Болдырев Е. И., Пименова К. Н., Сокольский Г. В., Макеева И. С./Электрохимическое получение диоксида марганца из фторсодержащих электролитов//Журнал прикладной химии, 1998. Т. 71. С. 1209 – 1211.

3. T. Nohma, J. Yamamoto, I. Nakane, N. Furucawa. Improvement of lithium-containing manganese dioxide (CDMO) as a positive material for lithium secondary batteries //J. Power Sources, 1992. -39, №1.- P.51-57.

Е. А. Морхова

Межвузовский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению при Самарском Университете, Самара
eliztimofeeva@mail.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ Ag^+ -ПРОВОДИМОСТИ В S(Se)-СОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

подавляющее большинство современных электрических батарей для различных устройств составляют литий-ионные аккумуляторы, но их производство сталкивается со значительным удорожанием лития в связи с истощением его природных запасов. Помимо этого, литиевые аккумуляторы обладают известными недостатками, такими как пожароопасность и нестабильность [1].

В этой связи актуальной задачей современного материаловедения становится поиск новых соединений, обладающих высокой ионной проводимостью, сравнимой с литиевыми твердыми электролитами (ТЭЛ).

В данной работе представлен поиск новых ТЭЛ среди серу- и селен-содержащих тройных и четверных соединений, которые могли бы стать одной из удачных альтернатив литиевым ТЭЛ. Чистый сульфид серебра (I) уже применяется в качестве компонента ТЭЛ, полупроводниковых материалов. Известно много проводящих материалов данного состава, обладающие высокими значениями катионной проводимости (Ag_2SiS_3 , $AgCrS_2$, Ag_7TaS_6), что делает поиск среди соединений данного состава весьма перспективным. Также группа авторов отмечает, что серу- и селен-содержащие материалы обладают более высокими значениями катионной проводимости, чем кислородсодержащие аналоги среди литиевых и натриевых проводников [2].

В настоящей работе произведён анализ соединений состава $Ag_aS(Se)_bX_cAg_dS(Se)_eZ_fY_g$, где X, Y, Z – любой химический элемент, кроме водорода, дейтерия, кислорода, галогенов, щелочных и щелочно-земельных металлов. Данные соединения были отобраны из Базы Данных Неорганических Соединений (БДНС, версия 2018/2). В анализе не принимались во внимание соединения со смешанной заселенностью позиций атомов серебра, т.е. обладающие смешанной