

ВПЛИВ ПРИРОДИ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОЇ ДОМІШКИ НА ЄМНІСНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА СТІЙКІСТЬ ДО СТРУМОВИХ НАВАНТАЖЕНЬ КАТОДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ LiMn_2O_4

Р. А. Пантелеймонов^{1, 2}, Ю. В. Шматок², К. Д. Першина^{1, 2}

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна 32/34, Київ 03142, Україна;

²Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, просп. Академіка Вернадського 38, Київ 03142, Україна, e-mail: radik20031@gmail.com

Методами електронної мікроскопії, рентгенівської спектроскопії, методом БЕТ та гальваностатично-потенціостатичним циклуванням досліджено вплив природи електропровідних графітових та графенових домішок до шпінелі LiMn_2O_4 з різним ступенем дисперсності, складом та морфологією на поверхневий розподіл елементів та здатності до циклування композиційних катодних матеріалів на їхній основі при струмових навантаженнях у діапазоні 0,5–8 С. Встановлено вплив ступеня дисперсності шпінелі на морфологію поверхні електродів, вміст карбонової складової та розподіл мангану і кисню, які беруть участь в електродних окисно-відновлювальних реакціях. Залежність ступеня дисперсності та стану окиснення мангану добре узгоджується з результатами залежності питомої ємності від густини струму розряду для композитних електродів.

Ключові слова: графен, графіт, рідкий азот, шпінель, ємність, поруватість, питома поверхня.

ВСТУП. Сучасні літій-іонні джерела струму є, певним чином, ексклюзивними лідерами на ринку хімічних джерел струму та пристроїв збереження енергії в багатьох галузях промисловості та ІТ-технологіях [1]. Але незважаючи на стрімкий розвиток їхнього використання, є все ще багато невирішених питань, які пов'язані зі зворотною інтеркаляцією/деінтеркаляцією літію в електродних матеріалах, яка обмежує потужність та

енергоефективність цих систем. Розроблення нових композицій для катодних матеріалів є одним зі шляхів підвищення густини енергії та потужності, а також ключовим фактором для визначення продуктивності та безпеки літій-іонного джерела струму. Тому вивчення нових катодних матеріалів є на сьогодні актуальним завданням [2, 3].

Найбільш поширеним сучасним катодним матеріалом є наноструктурований

LiMn_2O_4 , який, проте, має велику ваду, що пов'язана з неконтрольованим небажаним розчиненням мангану, що входить до складу шпінелі та змінює електрохімічні показники катода [4]. Були повідомлення, що покриття LiMn_2O_4 наночастинками (NP) Al_2O_3 допомагає пом'якшити вищезгадані проблеми, але при цьому швидкість інтеркаляції літію буде сповільненою [5]. 2D-наноматеріали на основі вуглецю вважають більш надійними компонентами композицій для покращення взаємодії з частинками літію [6], яка стабілізує роботу шпінельної компоненти завдяки їхній більшій стійкості в окисно-відновлювальних електродних процесах. Також ці матеріали мають велику площу поверхні та добру механічну міцність, що значно поліпшує кінетичні показники електродних реакцій та їхню стійкість до високих струмових навантажень.

Тому метою цього дослідження було порівняння впливу електропровідних домішок на основі графен- та графітвмісних матеріалів на формування питомої поверхні електродів та ємнісні показники катодних матеріалів на основі LiMn_2O_4 .

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Як графен- та графітвмісні матеріали було використано графен, який було синтезовано в азотному (G-N) та водному середовищі (G- H_2O) за методикою, описаною у роботі [7], та електровугільний графіт EYZ-M ("Заваллівський графіт", Україна). Електроди для електрохімічних випробувань складалися з 80 % активного матеріалу LiMn_2O_4 (ХДМ – отримана з хімічного діоксиду мангану та карбонату літію; карбонатна – отримана з гідроксикарбонату мангану та карбонату літію), 10 % електропровідної домішки C-ENERGY

Super C65 (Imerys, Франція) та 10 % полівініліденфторидного сполучного Solef 6020 (Solvay, Бельгія). Графени (G-N), (G- H_2O) та електровугільний графіт EYZ-M ("Заваллівський графіт", Україна) вводили в електрод шляхом заміни частини Super C65 на відповідну кількість вищеперелічених домішок. У всіх випадках суміш електропровідних добавок складала 1:1. Як основний електроліт використовували 1 М розчину гексафторфосфату літію LiPF_6 (Gelon, Китай) у суміші розчинників етиленкарбонату (EC, 98%, Aldrich) і диметилкарбонату (DMC, 99%, Aldrich) за їхнього об'ємного співвідношення 1:1.

Питому поверхню та пористість синтезованих графенів визначали за ізотермами адсорбції/десорбції азоту за допомогою приладу ASAP 2000 (Micromeritics, США). Перед вимірюваннями проводили дегазацію зразків упродовж 20 год за температурі 150 °C.

Для отримання локалізованого хімічного аналізу поверхні було використано спектр рентгенівського випромінювання твердим зразком після бомбардування фокусованим пучком електронів на електронному мікроскопі JEOL F-6301 із рентгенівським спектрометром. Кількісний аналіз (визначення концентрації присутніх елементів) проводили шляхом порівняння вимірювальних ліній інтенсивності для кожного елемента в зразку та для тих самих елементів у стандартах калібрування з відомим складом. Точність вимірювання складала $\pm 2\%$.

Гальваностатичні випробування проводили в макетних зразках елементів дискової конструкції габариту 2016 на заряд-розрядній установці для хімічних джерел струму

(Neware, Китай). Циклування проводили в комбінованому гальваностатично-потенціостатичному режимі заряду з потенціостатичним утриманням на граничній зарядній напрузі до встановлення мінімального залишкового струму 50 мкА та в гальваностатичному режимі розряду. Діапазон напруги циклування становив 3–4,5 В. Струми циклування виражали в одиницях С ($1C = 148 \text{ мА/г}$).

Отримані значення питомої поверхні для синтезованих графеноподібних структур становлять 23 і 27,7 $\text{м}^2/\text{г}$ відповідно для G-N і G-H₂O (табл.1). Для всіх зразків поруватість є невисокою і її визначають здебільшого наявністю мікропор радіусом понад 100 нм, хоча присутня і невелика кількість мезопор різного розміру, однак їхній внесок у загальну поруватість є незначним (рис.1 а, б).

Таблиця 1

Поверхневі характеристики графенів

Table 1.

Surface characteristics of grapheme.

Зразок	$S_{\text{пит.}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$r_{\text{пор}} (\text{ВН}), \text{нм}$
G-N	23	0,241	2,1
G-H ₂ O	27,7	0.271	4,2

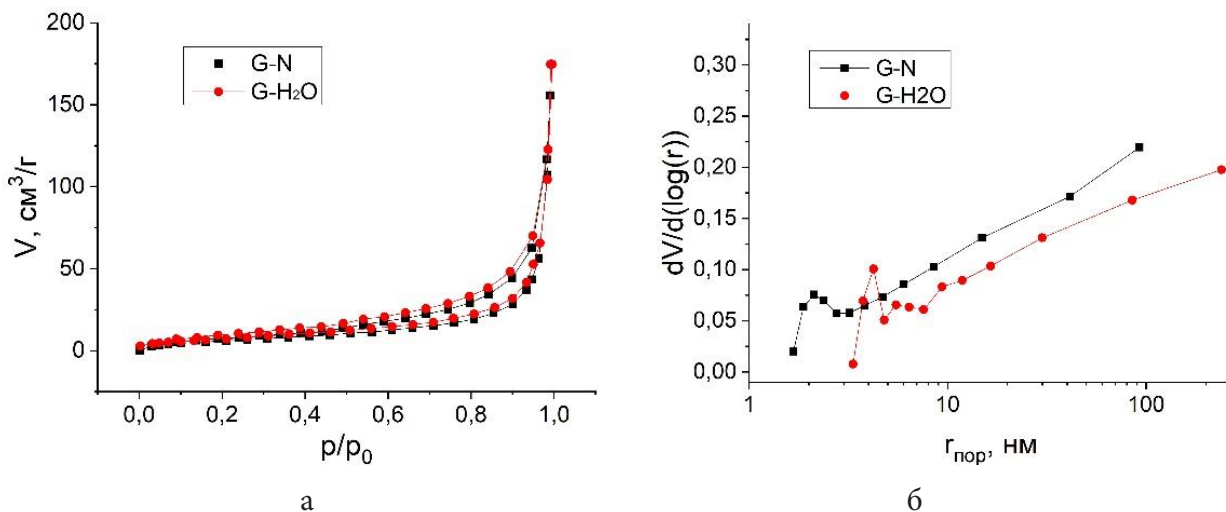


Рис. 1. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту та криві розподілення пор графенів, що синтезовані плазмово-дуговим методом із рідкого азоту та води

Fig. 1. Nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore distribution curves of graphene synthesized by the plasma-arc method from liquid nitrogen and water.

У вигляді активної домішки до електродної композиції використовували два види шпінелі: ХДМ – це сферичні агрегати розміром до 40 мкм, які складаються з

добре кристалізованих частинок розміром 100–200 нм, та карбонатної з розміром частинок 200–500 нм (Рис. 2).

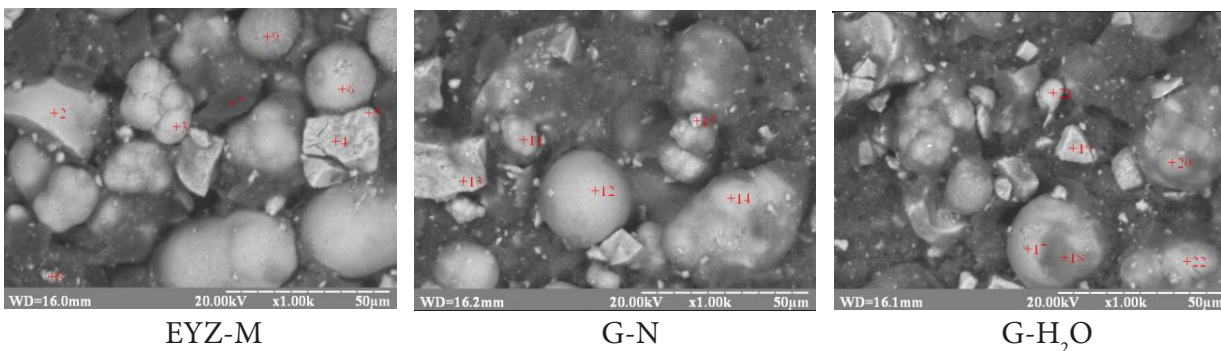


Рис. 2. SEM композитних електродів із крупнодисперсною шпінеллю
Fig. 2. SEM of composite electrodes with coarsely dispersed spinel.

На кожному з рисунків (рис. 2) зображено великі агрегати розміром близько 35 мкм, що відповідає заявленим розмірам шпінелі. Поверхня електродів із домішками графену

мають подібну морфологію. З іншого боку, на зразках із графенами можна побачити набагато більше частинок розмірами 5–10 мкм порівняно зі зразком з EYZ-M.

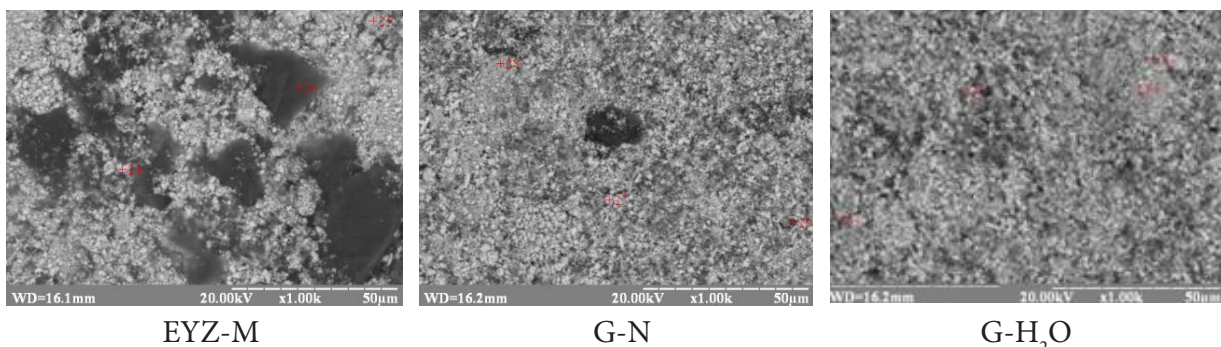


Рис. 3. SEM композитних електродів із дрібнодисперсною шпінеллю
Fig. 3 – SEM of composite electrodes with finely dispersed spinel.

У зразках із дрібнодисперсною шпінеллю фіксуємо зміну морфології поверхні електродів (Рис. 3). А саме зі зміною електропровідної домішки змінюється й однорідність поверхні. Найбільш однорідною є поверхня з домішками графену, який було синтезовано з водного середовища, що відрізняється

відсутністю великих мезопор із рівномірним розподілом компонентів суміші по поверхні. Найбільші розміри мезопор спостерігаємо у зразках із графітом, що зумовлено розміром частинок графіту, який, своєю чергою, зумовлений ступенем його механічного роздроблення і знаходиться в межах 50–

250 мкм. Згідно даних СЕМ-аналізу, кількість мезопор на поверхні композиційних електродів зростає наступним чином: $EYZ-M < G-N \leq G-H_2O$, мангану $EYZ-M > G-N > G-H_2O$, кисню $EYZ-M > G-H_2O > G-N$ (Табл. 2). Найменший вміст кисню спостерігаємо в зразках із графеном, який було синтезовано з середовища рідкого азоту. Розрахунки масового співвідношення $Mn : O$ встановили,

що мінімальна кількість молекул кисню на 1 молекулу мангану припадає на зразки з графітом, а максимальна – на зразки з графеном, що синтезований з водного середовища. Тобто, в зразках із графітом манган знаходиться в більш відновлювальному стані, а максимально окиснений стан мангану спостерігаємо в зразках із графеном, що був синтезований з водного середовища.

Таблиця 2

Компонентний склад поверхні композиційних електродів крупнодисперсної шпінелі

Table 2.

Component composition of the surface of composite electrodes of coarse spinel.

	з добавкою EYZM, %	з добавкою G-N, %	з добавкою G-H ₂ O, %
C	61,69	67,53	68,43
Mn	11,99	6,13	6,80
O	26,33	20,31	24,52
Mn : O	1:8,2	1:11,6	1 :12,8
N	-	4,73	-

У випадку дрібнодисперсної шпінелі залежність вмісту карбону на поверхні має антибатний характер відносно зразків із крупнодисперсною шпінеллю $EYZ-M > G-N > G-H_2O$ та корелює з кількістю мезопор на поверхні (Табл. 3, Рис. 3). А ступінь відновлення мангану є найбільшим у зразках із графенами, які було синтезовано з водного середовища, а максимальний ступінь окиснення спостерігаємо в зразках із графітом. Таким чином ступінь дисперсності шпінелі є фактором, що регулює кількість карбонової компоненти на поверхні та ступінь окиснення мангану, тобто здатність композиційного матеріалу до утворення ємності та стійкості в окисно-відновлювальних електродних процесах [9].

При дослідженні залежності питомої

ємності $LiMn_2O_4$ від номера циклу за різних густин струму розряду встановлено, що для шпінелі ХДМ (рис. 4, а) всі зразки мають відносно близьку питому ємність за густини струму 8,5 С, яка складає близько 30–36 мАгод/г. Дещо більшу ємність має композитний електрод із графеном $G-H_2O$, що корелює з максимальним ступенем окиснення мангану в зразку. З підвищенням струмових навантажень (понад 4С) різниця втрати питомої ємності цього зразка на 10 % повільніша відносно інших зразків. Після проходження випробувань при поверненні до струму 0,5С у всіх зразках приблизно однакова питома ємність – близько 115–118 мАгод/г, яка є практично ідентичною до отриманої на початку циклування.

Таблиця 3

Компонентний склад поверхні композиційних електродів дрібнодисперсної шпінелі

Table 3.

Component composition of the surface of composite electrodes of finely dispersed spinel.

	з добавкою EYZM, %щ	з добавкою G-N, %	з добавкою G-H ₂ O, %
C	58,18	54,15	41,78
Mn	9,95	13,11	18,32
O	31,87	31,53	39,90
Mn : O	1 : 11,1	1: 8,42	1:7,6
N	–	1,21	–

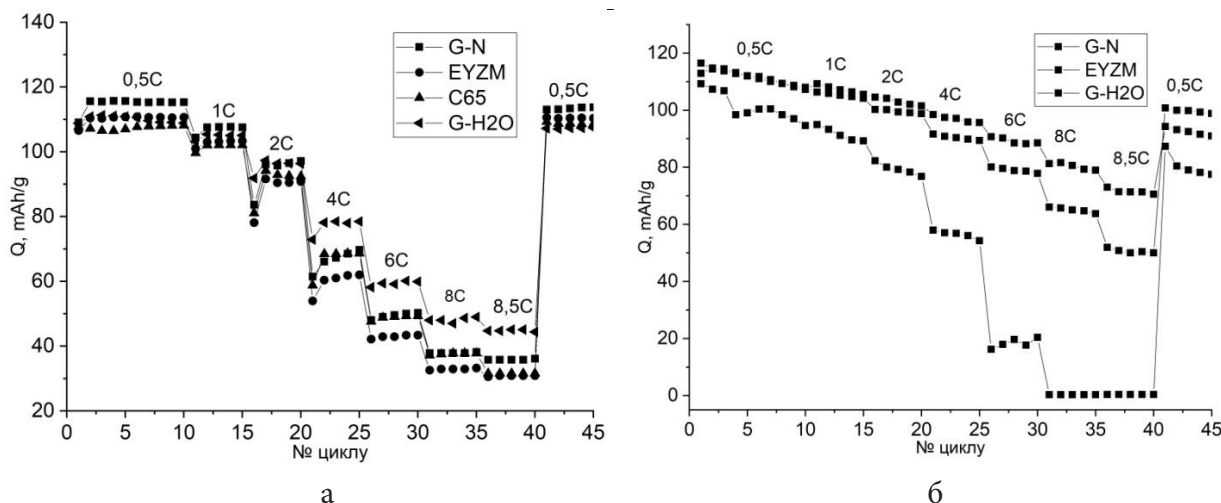


Рис. 4. Залежності питомої ємності LiMn_2O_4 від густини струму розряду для композитних електродів із різними домішками: а) шпінель ХДМ; б) шпінель карбонатна

Fig. 4. Dependencies of the specific capacity of LiMn_2O_4 on the discharge current density for composite electrodes with various impurities:

- a) spinel XDM: 1 – G-N; 2 – G-H₂O; 3 – EYZ-M;
b) carbonate spinel: 1 – G-N; 2 – G-H₂O; 3 – EYZ-M.

Аналіз отриманих характеристик для карбонатної шпінелі (рис. 4, б) показує, що за густини струму 0,5 С питома ємність практично не залежить від типу графену і на 1 циклі складає 114–115 мАгод/г. Зі збільшенням густини струму спостерігають зменшення питомої ємності, яке зале-

жить від типу графену. За густини струму 8 С найменша втрата питомої ємності характерна для композитного електроду з графеном G-N і складає 27 %. Композитний електрод із графеном G-H₂O втрачає 50 %, а з графітом EYZM – 100 % від номінальної ємності. Загальною рисою всіх компози-

тів із цією шпінеллю є постійне, порівняно швидке, зниження питомої ємності при циклуванні, що є властивістю саме цього зразка LiMn_2O_4 . Також у композитах із графітом, де манган знаходиться в максимально окисненому стані, при високих струмових навантаженнях (понад 4С) спостерігаємо швидку втрату ємності.

ВИСНОВКИ. Досліджено питому поверхню графенових структур, яка склала 23 м²/г для G-N та 27,7 м²/г для G- H_2O , та поруватість, що складала близько 100 нм для вищеперелічених зразків. Встановлено, що ступінь дисперсності шпінелі впливає не тільки на морфологію поверхні електродів, а й на розподіл елементів, насамперед мангану та кисню, які беруть участь в електродних окисно-відновлювальних реакціях, а також на вміст карбонової складової. За допомогою елементного аналізу компонентного складу поверхні розраховано співвідношення мангану до кисню та показано, що в зразках із графітом манган знаходиться в більш відновлювальному стані, а максимально окиснений стан мангану спостерігаємо в зразках із графеном, який було синтезовано з водного середовища. У випадку дрібнодисперсної шпінелі залежність вмісту карбону та співвідношення мангану до кисню на поверхні має антибатний характер відносно зразків із крупнодисперсною шпінеллю та корелює з кількістю мезопор на поверхні. Залежність ступеня дисперсності та стану окиснення мангану добре узгоджується з результатами залежності питомої ємності від густини струму розряду для композитних електродів. У шпінелі ХДМ із графеном, який синтезовано з водного середовища, отримано ємнісні характеристики, які перевищують

інші характеристики матеріалів на 20%. Експериментально доведено, що зі зміною природи домішки та ступеня дисперсності шпінелі є можливим регулювання ємнісних властивостей та стійкості до струмових навантажень композитних електродів.



Роботу виконано за фінансової підтримки Національної академії наук України в рамках національного проекту 314Е «Фізико-неорганічна хімія функціонально орієнтованих наносистем, гетероструктур і композитів» НАН України.

IMPACT OF THE NATURE OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE IMPURITY ON CAPACITIVE PROPERTIES AND RESISTANCE TO CURRENT LOADS OF CATHODE MATERIALS BASED ON LiMn_2O_4 .

**R.A. Panteleimonov^{1,2}, Yu. V. Shmatok²,
K.D. Pershina^{1,2}**

¹VI. Vernadskiy Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Acad. Palladina Ave., 03142 Kyiv, Ukraine;

²Joint Department of the Electrochemical Energy Systems of the National Academy of Sciences of Ukraine, 38 Acad. Vernadskyi Ave., 03142 Kyiv, Ukraine,
e-mail: radik20031@gmail.com

The impact of the nature of electrically conductive graphite and graphene admixtures in spinel LiMn_2O_4 with different degrees of dispersion, composition and morphology on the surface element distribution and the cycling

ability under current loads from 0.5 to 8 C of composite cathode materials based on such spinels have been studied by the methods of electron microscopy, X-ray spectrometry, the BET method and galvanostatic-potentiostatic cycling. The specific surface of graphene structures was studied, which was 23 m²/g for G-N and 27.7 m²/g for G-H₂O, and the porosity was about 100 nm for the above samples. It was established that the degree of dispersion of spinel affects not only the morphology of the surface of the electrodes, but also the distribution of elements, primarily manganese and oxygen, which take part in electrode redox reactions, as well as the content of the carbon component. Using the elemental analysis of the component composition of the surface, the ratio of manganese to oxygen was calculated, and it was shown that in samples with graphite, manganese is in a more reduced state, and the maximum oxidized state of manganese is observed in samples with graphene, which was synthesized from an aqueous medium. In the case of finely dispersed spinel, the dependence of the carbon content and the ratio of manganese to oxygen on the surface has an antibate character relative to samples with coarsely dispersed spinel and correlates with the number of mesopores on the surface. The dependence of the degree of dispersion and the oxidation state of manganese is in good agreement with the dependence of specific capacity on the discharge current density for composite electrodes. In XDM spinel with graphene synthesized from an aqueous medium, the obtained capacitive characteristics exceed the other characteristics of the materials by 20%. It has been experimentally proven that by changing the nature of the impurity and the degree of dispersion of the spinel, it is possible to adjust the capacitive

properties and resistance to current loads of composite electrodes.

Key words: graphene, graphite, liquid nitrogen, spinel, capacity, porosity, specific surface area.

ЛІТЕРАТУРА

1. G. Pistoia, *Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications*, Newnes, Oxford, 2013.
2. Lin, F., Nordlund, D., Li, Y., Quan, M. K., Cheng, L., Weng, T.-C., ... Doeff, M. M. (2016). Metal segregation in hierarchically structured cathode materials for high-energy lithium batteries. *Nature Energy*, 1(1), 15004. doi:10.1038/nenergy.2015.4.
3. Whittingham, M. S. (2004). Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chemical Reviews*, 104(10), 4271–4302. doi:10.1021/cr020731c.
4. Herle, P. S., Ellis, B., Coombs, N., & Nazar, L. F. (2004). Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates. *Nature Materials*, 3(3). P. 147–152. doi:10.1038/nmat1063.
5. Lung-Hao Hu, B., Wu, F.-Y., Lin, C.-T., Khlobystov, A. N., & Li, L.-J. (2013). Graphene-modified LiFePO_4 cathode for lithium ion battery beyond theoretical capacity. *Nature Communications*, 4(1). doi:10.1038/ncomms2705.
6. Tariq, H. A., Abraham, J. J., Quddus, A. A., AlQaradawi, S., Kahraman, R., & Shakoor, R. A. (2021). Graphene wrapped Y_2O_3 coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ quasi-spheres as novel cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Research and Technology* 14. P. 1377–1389. doi:10.1016/j.jmrt.2021.07.038.
7. Panteleimonov R., Korduban O., Ogenko, V., & Kryshchuk T. Synthesis of graphene-like structures by a plasma-arc discharge in liquid nitrogen. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2020. 86 №10. P. 88–94.

8. Riabokin, O. L., Boichuk, A. V., & Pershina, K. D. (2018). Control of the State of Primary Alkaline Zn–MnO₂ Cells Using the Electrochemical Impedance Spectroscopy Method. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 54. P. 614–622.
9. Romanovska, N., Manoryk, P., Yaremov, P., Byeda, O., Pershina, K., & Kazdobin, K. (2022). Direct changing of structural, morphological and electrochemical properties of the sulfur-doped nano TiO₂. *Materials Today: Proceedings*, 50. P. 435–441.
5. Lung-Hao Hu B., Wu F.-Y., Lin, C.-T., Khlobystov A.N., & Li L.J. Graphene-modified LiFePO₄ cathode for lithium ion battery beyond theoretical capacity. *Nature Communications*. 2013. 4(1): 1687. doi:10.1038/ncomms2705.
6. Tariq H.A., Abraham J.J., Quddus A.A., AlQaradawi S., Kahraman R., & Shakoor R.A. Graphene wrapped Y₂O₃ coated LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ quasi-spheres as novel cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. 14: 1377–1389. doi:10.1016/j.jmrt.2021.07.038.
7. Panteleimonov R., Korduban O., Ogenko V., & Kryshchuk T. Synthesis of graphene-like structures by a plasma-arc discharge in liquid nitrogen. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2020. 86(10): 88–94.
8. Riabokin O. L., Boichuk A. V., & Pershina, K. D. Control of the State of Primary Alkaline Zn–MnO₂ Cells Using the Electrochemical Impedance Spectroscopy Method. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2018. 54: 614–622.
9. Romanovska N., Manoryk P., Yaremov P., Byeda O., Pershina K., & Kazdobin K. Direct changing of structural, morphological and electrochemical properties of the sulfur-doped nano TiO₂. *Materials Today: Proceedings*. 2022. 50: 435–441.

REFERENCES

1. G. Pistoia, *Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications*, Newnes, Oxford. 2013.
2. Lin F., Nordlund D., Li Y., Quan M.K., Cheng L., Weng T.C., ... Doeff, M. M. Metal segregation in hierarchically structured cathode materials for high-energy lithium batteries. *Nature Energy*. 2016. 1(1): 15004. doi:10.1038/nenergy.2015.4.
3. Whittingham M.S. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chemical Reviews*. 2004. 104(10): 4271–4302. doi:10.1021/cr020731c.
4. Herle P.S., Ellis B., Coombs N., & Nazar L.F. Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates. *Nature Materials*. 2004. 3(3): 147–152. doi:10.1038/nmat1063.

Стаття надійшла 05.05.2023.