

УДК 541-138

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО МЕТАЛЛА НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА MnO_2 -ЭЛЕКТРОДАХ В АПРОТОННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

С. С. Попова, Р. К. Францев, Е. С. Гусева

*Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета, Россия,
E-mail: deinblick@yandex.ru*

Поступила в редакцию 23.06.11 г.

Исследовано влияние природы редкоземельных элементов на процесс электрохимического модифицирования диоксидомарганцевого электрода в растворах их солей в апротонных органических растворителях. Доказано, что периодичность свойств, присущая лантаноидам, проявляется и в продуктах их взаимодействия с MnO_2 и связана с особенностями их электронного строения. Показано, что выбор того или иного металла в качестве модифицирующего агента может оказаться определяющим при выборе условий синтеза катодных материалов.

Ключевые слова: диоксид марганца, редкоземельные элементы, катодное модифицирование.

The influence of rare earth elements nature on MnO_2 electrode electrochemical modification process in solutions of their salts in aprotic organic solvents was investigated. It was proved that periodicity of properties inherent in the lanthanides takes place in the products of their interactions with MnO_2 and it is connected with characteristics of their structure. It was shown that the choice of metal as a modifying agent may be decisive in choosing the conditions of synthesis of cathode materials.

Key words: manganese dioxide, rare earth elements, cathode modification.

Выбор эффективного катодного материала с продолжительным сроком службы среди литированных оксидов переходных металлов со слоистой структурой остается по-прежнему одной из важнейших задач в области создания литий-ионных аккумуляторов с улучшенными характеристиками. К настоящему моменту наибольшее распространение в производственной практике имеют литированные оксиды марганца, кобальта и никеля [1]. Высокая мощность, экономические и экологические показатели шпинелей состава $LiMn_2O_4$ делают их наиболее предпочтительными для использования в качестве катодного материала. Основным препятствием к успешному коммерческому потреблению шпинелевых литированных оксидов марганца являются характерные для данных материалов низкое значение ёмкости и ее резкое падение в ходе циклирования по причине диспропорционирования ионов марганца по схеме $2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + Mn^{4+}$ [2].

Анализ литературных данных показывает, что наиболее предпочтительным способом улучшения электрохимических показателей и стабильности литий-марганцевой шпинели является гетеровалентное модифицирование ионами переходного металла, затрудняющее процесс диспропорционирования ионов марганца, в частности ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) [3–8].

Ранее авторами статьи [7, 8] была показана возможность модифицирования MnO_2 -электрода

ионами РЗЭ по методу катодного внедрения из растворов их солей в диметилформамиде (ДМФА), что получило подтверждение в результатах анализов синтезируемых материалов методами вторично-ионной масс-спектрометрии, сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

В настоящей работе изучено влияние природы РЗЭ на кинетику их электрохимического интеркалирования в MnO_2 -электрод. Процесс вели в потенциостатическом режиме и регистрировали кривые плотность тока-время (рис.1) при заданном постоянном значении потенциала $E = -2.9$ В (относительно неводного хлоросеребряного электрода сравнения; $E_{HClAg} = -2.85$ В относительно литиевого электрода). Интеркалирование (внедрение) вели из 0.5М растворов салицилатов соответствующих РЗЭ в ДМФА. Кривые $i-t$ регистрировали с помощью осциллографа и самопишущего потенциометра КСП-4 при максимальной скорости протяжки ленты (54000 мм/ч).

Анализ начальных участков кривых $i-t$ показал, что в логарифмических координатах $lg i-lgt$ для всех лантаноидов зависимость $lg i-lgt$ имеет вид прямых с изломом (рис.2). Угловой коэффициент наклона первого участка $(\Delta lg i / \Delta lgt)_1$ равен -0.25, для второго -0.5. Излом свидетельствует о смене механизма диффузии [9] внедряющихся ио-

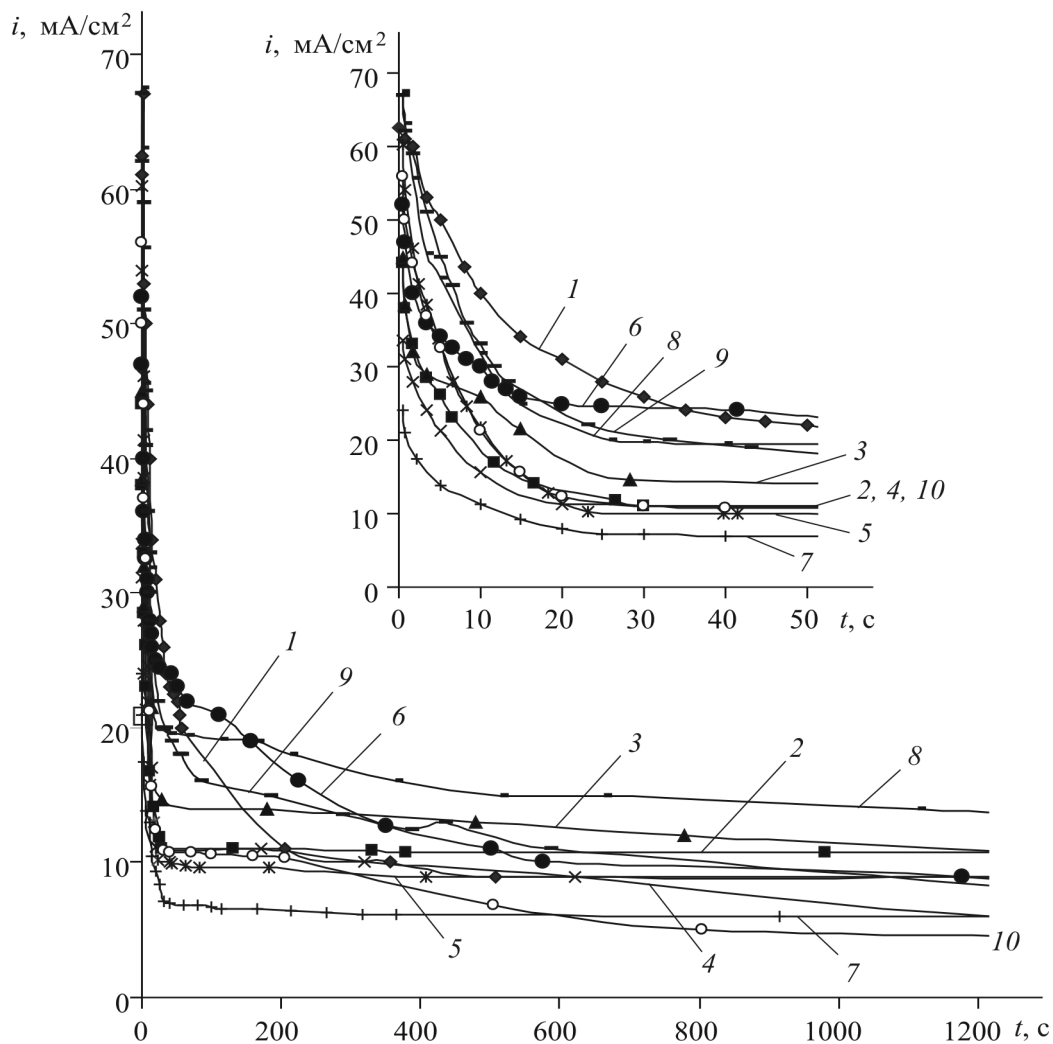


Рис. 1. Влияние природы РЗЭ на ход катодных i, t -кривых при $E_k = -2.9$ В для MnO_2 -электрода в 0.5 М растворах салицилатов РЗЭ в ДМФА: 1 – La; 2 – Gd; 3 – Dy; 4 – Lu; 5 – No; 6 – Yb; 7 – Eu; 8 – Nd; 9 – Tb; 10 – Sm

нов РЗЭ в структуре MnO_2 -электрода. Согласно математической теории диффузии, сначала преобладает влияние диффузии внедряющихся атомов по межзёрненным границам, а при более длительной поляризации кинетика процесса лимитируется скоростью диффузии – по вакансиям в катионной подрешётке [10]. Ионы РЗЭ частично интеркалируют в свободные пространства кристаллической решетки MnO_2 , а частично заполняют вакансии в катионной подрешётке оксида. Таким образом, внедрение РЗЭ может происходить как через объём зёрен, так и по межзёрненным границам. Влияние природы РЗЭ проявляется как на величине плотности тока, так и на времени появления точки излома на кривых $lgi-lgt$.

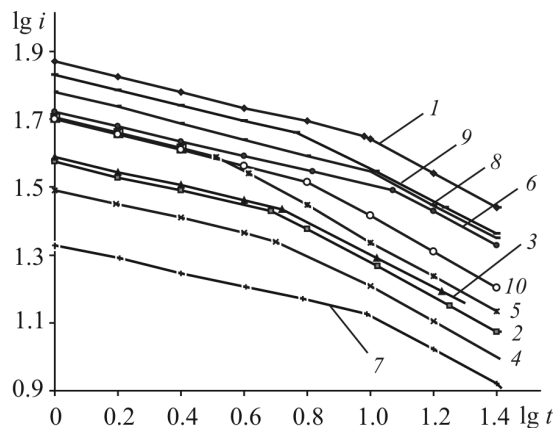
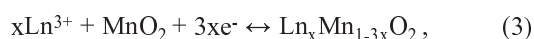
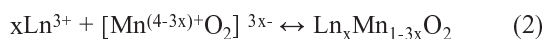
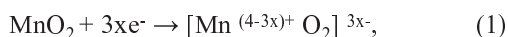


Рис. 2. Зависимость $lgi-lgt$ для начального участка катодных i, t -кривых внедрения РЗЭ при $E_k = -2.9$ В в MnO_2 -электрод в 0.5 М растворах салицилатов РЗЭ в ДМФА: 1 – La; 2 – Gd; 3 – Dy; 4 – Lu; 5 – No; 6 – Yb; 7 – Eu; 8 – Nd; 9 – Tb; 10 – Sm

Для определения кинетических характеристик процесса внедрения ионов Ln^{3+} в MnO_2 -электрод проанализирована зависимость $i-\sqrt{t}$ (рис.3). Это позволило оценить скорость собственно электрохимической стадии $i(0)$ внедрения Ln^{3+} в катионную подрешётку MnO_2



путем экстраполяции прямой на ось i в точку, соответствующую моменту замыкания поляризующей цепи, и диффузионную константу $k_B = \Delta i / \Delta(\sqrt{t})$. Значения $i(0)$ и k_B приведены в таблице. Значение диффузионной константы характеризует степень диффузии ионов соответствующего редкоземельного металла из раствора в глубь электрода.

Согласно полученным данным (см. таблицу), периодичность свойств, присущая лантаноидам, проявляется и в продуктах их взаимодействия с MnO_2 и связана с особенностями их электронного строения [11].

При расположении металлов, используемых при модифицировании MnO_2 электрода, по степени возрастания значений стандартного электродного потенциала соответствующего металла $E_{\text{ст}}$ видно, что не только $i(0)$, но и диффузионные константы $k_B = \Delta i / \Delta(\sqrt{t})$ показывают некоторую

зависимость от величины стандартного электродного потенциала соответствующих металлов, исключение составляют Eu, Gd, Tb. Для металлов с наименьшим значением $E_{\text{ст}}$ $k_B = -0.6$ (Yb, Lu), для металлов с наибольшим значением $E_{\text{ст}}$ получаем $k_B = -3.6$ (La, Nd, Sm). Исключение для Eu, Gd и Tb можно объяснить особенностью заполнения f- и d-подуровней соответствующих металлов.

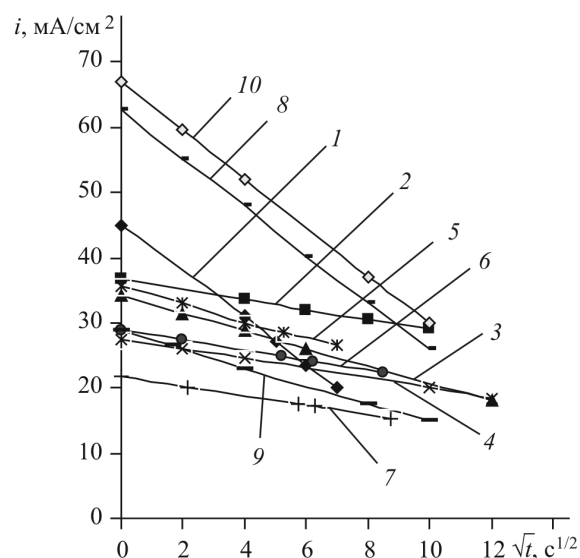


Рис. 3. Зависимость $i-\sqrt{t}$ на начальном этапе диффузионного спада тока при внедрении РЗЭ в MnO_2 -электрод в 0.5М растворах салицилатов РЗЭ в ДМФА при $E_{\text{к}} = -2.9$ В: 1 – La; 2 – Gd; 3 – Dy; 4 – Lu; 5 – Ho; 6 – Yb; 7 – Eu; 8 – Nd; 9 – Tb; 10 – Sm

Коэффициенты наклона кривых $i-\sqrt{t}$

РЗЭ	Электронная конфигурация	Ионный радиус Э^{3+} , нм	$E_{\text{ст}}^{\ominus}$, В $\text{Э}^{3+}/\text{Э}$	$i(0)$, мА/см ²	$k_B = \Delta i / \Delta(\sqrt{t})$ мА·см ⁻² ·с ^{-1/2}
La	4f ⁰ 5d ¹	0.1061	-2.52	45	-3.6
Nd	4f ⁴ 5d ⁰	0.0995	-2.43	62.7	-3.6
Sm	4f ⁶ 5d ⁰	0.0964	-2.41	67	-3.6
Eu	4f ⁷ 5d ⁰	0.0950	-2.40	21.9	-0.6
Gd	4f ⁷ 5d ¹	0.0938	-2.40	36.7	-0.6
Tb	4f ⁹ 5d ⁰	0.0923	-2.39	28.9	-0.6
Dy	4f ¹⁰ 5d ⁰	0.0908	-2.35	34.1	-1.3
Ho	4f ¹¹ 5d ⁰	0.0894	-2.32	35.6	-1.3
Yb	4f ¹⁴ 5d ⁰	0.0858	-2.27	28.7	-0.6
Lu	4f ¹⁴ 5d ¹	0.0848	-2.25	27.4	-0.6

Полученные данные позволяют утверждать, что процесс модифицирования РЗЭ сильно зависит от природы металла. Отсюда выбор того или иного металла в качестве модифицирующего агента может оказаться определяющим при выборе условий синтеза катодных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скундин А. М. // Электрохим. энергетика. 2005. Т. 5, № 2. С. 65–73.
2. Тарнопольский В. А. // Электрохим. энергетика. 2008. Т. 8, № 1. С. 3–11.
3. Arumugan D., Paruthimal Kalaignan G., Manisankar P. // Solid State Ionics. 2008. Vol. 179. P. 580–586.

4. Yi Tingfeng, Zhou Anna, Zhu Yanrong, Zhu Rongsun, Hu Xinguo. // Rare materials. 2008. Vol. 27., № 5. P. 496–501.
5. Tu J., Zhao X. B., Zhuang D. G., Cao G. S., Zhu T. J., Tu J. P. // Physica B. 2006. Vol. 382. P. 129–134.
6. Yi T., Hu X., Huo H. // J. of Rare Earths. 2006. Vol. 24. P. 156–159.
7. Францев Р. К., Гусева Е. С. // Инновационные проблемы техники и технологий : всерос. науч.-практ. конф. Саратов: Изд-во СГТУ, 2009. С. 293–295.
8. Францев Р. К., Попова С. С., Гусева Е. С. // Высокие технологии, прикладные исследования, промышленность: сб. тр. восьмой междунар. науч.-практ. конф. «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». СПб. : Изд-во СПб. Политехн. ун-та, 2009.
9. Астахов И. И., Модестов А. Д., Ниязимбетов М. Е. Диффузионный рост твердых растворов на электродах при электрохимическом образовании сплавов. М : ВИНТИ : ИЭ-ЛАН им. А. Н. Фрумкина, 1986. 20 с.
10. Райченко А. И. Математическая теория диффузии в приложениях. Киев : Наук. думка, 1981.
11. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. М., 1981.