

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ ТИТАНО-МАНГАНОВИХ СОРБЕНТІВ, АПЛІКОВАНИХ ЛІТІЄМ: ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ІМПЕДАНСУ

Методом спектроскопії електрохімічного імпедансу досліджені сорбенти на основі змішаних діоксидів титану і марганцю, аплікованих йонами літію. Шляхом моделювання діаграм Найквіста і частотної залежності електричної провідності оцінено опір в об'ємі матеріалу та на міжзеренних границях. Проаналізовано вплив умов синтезу та температури термічної обробки матеріалів на їх електропровідні властивості.

Вступ

Створення сорбентів, селективних до певних іонів металів, є важливим і вельми актуальним завданням як при розробці ефективних хіміко-технологічних процесів, так і вирішенні проблем охорони навколишнього природного середовища. Значну зацікавленість викликають селективні до іонів літію сорбенти і мембрани, які можуть знайти застосування у процесі електростимульованого безреагентного вилучення його з розчинів, в тому числі з природних розсолів, концентратів переробки природних, морських і стічних вод, при створенні літійселективних електродів, літійіонних акумуляторів (ЛІА). Головною умовою ефективності електростимульованих процесів і роботи йонних акумуляторів є застосування електродних матеріалів, що забезпечують оборотне перенесення іонів літію між катодом і анодом, в основі якого лежать процеси інтеркаляції - деінтеркаляції [1]. Нині як катодний матеріал ЛІА з напругою 4 В, що випускаються промисловістю, використовують в основному кобальтат літію LiCoO_2 [2]. Проте низька межа анодного інтеркалювання іонів літію зумовлює необхідність пошуку нових композитних анодних матеріалів.

Тенденцією останніх років є ускладнення матеріалу катода на основі LiCoO_2 LiMn_2O_4 (літій-манганова шпінель) шляхом допущення катіонами різних перехідних металів (Co [3], Ni [4], V [5], Cr [6], Zn [7], Al, Ti [7] та ін.). Також нещодавно з'явилася низка статей і патентів, в яких повідомляється про ефективність використання як катодного матеріалу багатофазних композицій типу $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ тощо [8, 9]. Було показано, що такі композити мають задовільні електрохімічні характеристики.

Одним з досить ефективних способів створення йон-селективних сорбентів є метод йон-

ного термічного аплікування, що дозволяє формувати текстуру (поверхню і пористість сорбентів) із підвищеною спорідненістю до певних іонів [10, 11].

Метою цієї роботи є дослідження електропровідних властивостей сорбентів на основі бінарних оксидів Al_2O_3 - MnO_2 , TiO_2 - MnO_2 , ZrO_2 - MnO_2 і SnO_2 - MnO_2 , аплікованих літєм і термічно оброблених в інтервалі температур 18-900°C, методом спектроскопії електрохімічного імпедансу.

Матеріали і методи дослідження

Об'єктами досліджень були зразки титано-манганового сорбенту, апліковані йонами Li^+ і термічно оброблені в інтервалі температур 291-1173 К. Методика синтезу сорбентів на основі змішаних оксидів, а також аплікаційного синтезу описані раніше [10, 11].

Одержання зразків

Гранули Li-замішених зразків, термічно оброблених за різних температур, подрібнювали в агатовій ступці (розмір зерен подрібненої фракції не перевищував 0,05 мм) і спресовували в таблетки (діаметр - 10,3 мм, товщина - 1,20-2,20 мм) при тискові 70 МПа. Для вимірювань використовували двоелектродну комірку конденсаторного типу з платиновими електродами. Дослідження повного опору (імпедансу) електрохімічної комірки здійснювали в інтервалі частот 10^{-2} - 10^6 Гц за допомогою імпедансної системи Autolab. Вимірювання проводили при 298 К.

Дійсну складову електропровідності (σ) розраховували за формулою:

$$\sigma' = Y' \frac{S}{l}, \quad (1)$$

де Y' - дійсна складова адмітансу, S - площа обкладок конденсатора, l - відстань між обкладками (товщина таблетки).

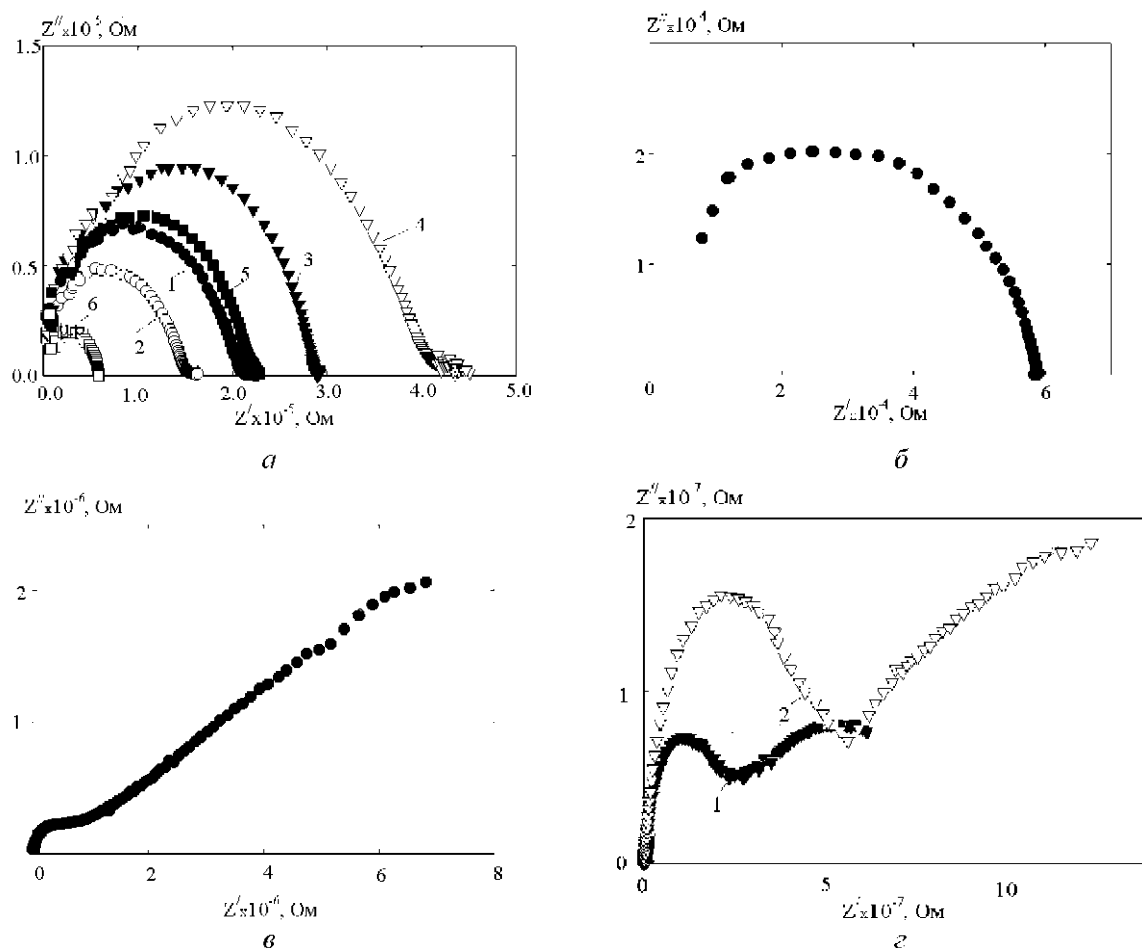


Рис. 1. Діаграми Найквіста для нетермообробленого (а, 1) та термооброблених зразків (а, 2-6, б-г). Температура термообробки: 473 (а, 2), 523 (а, 3), 573 (а, 4), 623 (а, 5), 673 (а, 6), 823 (б), 973 (в), 1073 (г, 1), 1173 (г, 2) К

Результати та їх обговорення

Важливою характеристикою сорбентів, зокрема аплікованих йонами Li^+ , при використанні їх для електростимульованого вилучення літію та в електрохімічних джерелах струму, акумуляторах, є електронна та йонна (за Li^+) провідність. Методом імпедансної спектроскопії були досліджені зразки сорбенту $\text{TiO}_2 - \text{MnO}_2$, апліковані літієм і термічно оброблені в інтервалі температур 291-1173 К.

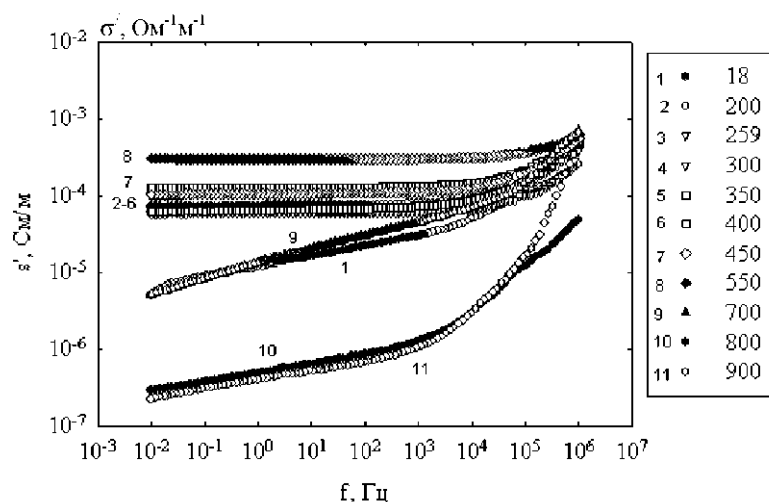
Залежності уявної складової імпедансу (Z'') від дійсної (Z') зразків титано-марганцевих сорбентів проілюстровано діаграмами Найквіста (рис. 1). Діаграми для нетермообробленого зразка та матеріалів, отриманих при 473-623 К (рис. 1, а, криві 1-5), характеризуються наявністю двох арок. Фрагменти півкіл у високочастотній ділянці (низькі значення Z'), вочевидь, відповідають провідності об'єму матеріалу. Діаграми для вказаних зразків містять також слабовиражені арки або їх фрагменти у низькочастотній

ділянці (великі значення Z'). У зразків, термооброблених при 673 та 823 К (рис. 1, а, крива 6, рис. 1, б), низькочастотні арки не спостерігаються. У зразків, отриманих при 973-1173 К (рис. 1, в, г), високочастотне півколо не повертається на вісь абсцис, а низькочастотна арка є слабовираженою.

На рис. 2 зображено залежності дійсної складової комплексної електричної провідності від частоти вимірювань (f). Залежність $\sigma' - f$ для зразка $\text{TiO}_2 - \text{MnO}_2$ сорбенту, аплікованого літієм при 291 К, характеризується двома перегинами при $f \approx 10^0$ і 10^4 Гц. У зразків, аплікованих літієм і термічно модифікованих в інтервалі температур 473 - 823 К, величина σ' з частотою (10^{-2} - 10^4 Гц) практично не змінюється і далі різко зростає з підвищенням f . При цьому спостерігається зміщення кривих $\sigma' - f$ вгору вздовж осі ординат, що свідчить про зростання електропровідності.

Залежність $\sigma' - f$ (рис. 2) у нетермообробленого зразка (крива 1), характеризується двома перегинами при $f \approx 1$ і 10^4 Гц. В ділянці, що від-

Рис. 2. Частотна залежність дійсної складової комплексної електричної провідності зразків сорбенту $\text{TiO}_2 - \text{MnO}_2$, аплікованих літєм і термічно модифікованих при: 291 (1), 473 (2), 523 (3), 573 (4), 623 (5), 673 (6), 823 (7), 973 (8), 1073 (9), 1173 (10) К



повіднає $f > 10^4$ Гц, вочевидь, розташована «зона впливу» об'єму матеріалу, водночас низькочастотна ділянка може бути віднесена до границі електрод-твердий електроліт. В ділянці, де виявляється вплив міжзеренних границь ($1-10^4$ Гц), спостерігається дисперсія електропровідності. У зразків, термічно модифікованих в інтервалі температур 473-723 К, величина σ' з частотою ($10^{-2}-10^4$ Гц) практично не змінюється: на кривих спостерігається широке плато. У високочастотній ділянці σ' різко зростає із підвищенням f (криві 2—8). При цьому спостерігається зміщення кривих $\sigma' - f$ вгору вздовж осі ординат, що свідчить про зростання електропровідності.

Як видно з рис. 2 (криві 9—11), у зразків $\text{TiO}_2 - \text{MnO}_2$ сорбенту, аплікованих літєм при 973-1173 К, спостерігається зменшення електропровідності порівняно як із нетермообробленим зразком, так і зі зразками, модифікованими при більш низьких температурах. Водночас спостерігається дисперсія електропровідності при $f < 10^3$ Гц. Слід відзначити, що у термооброблених зразків не ідентифікується границя електрод-твердий електроліт, ймовірно, внаслідок того, що її електропровідність може бути зіставна з провідністю міжзеренних границь.

Для інтерпретації отриманих результатів діаграми Найквіста були промодельовані за допомогою комп'ютерної програми Zview2, а для ідентифікації контурів еквівалентних схем високочастотні ділянки кривих $\sigma' - f$, де виявляється вплив об'єму матеріалу, моделювали за рівнянням Йончера [12]:

$$\sigma' = \sigma_{dc} + A\omega^p, \quad (2)$$

де A та p - емпіричні параметри ($0 < p < 1$), σ_{dc} - провідність на постійному струмі. З низки модельних кривих вибирали залежність, яка відповідає найменшому стандартному відхиленню від експериментальних значень. Стримані вели-

чини σ_{dc} зіставляли зі значеннями, розрахованими шляхом моделювання діаграм Найквіста.

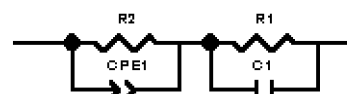


Рис. 3. Еквівалентна електрична схема, отримана для зразків титано-манганового сорбенту: R - опір, C - ємність, CPE - елемент постійного зсуву фаз

Еквівалентна електрична схема, знайдена вказаним шляхом, представлена на рис. 3. Встановлено, що для зразків, як нетермооброблених, так і модифікованих при температурі, нижчій, ніж 973 К, величини, отримані моделюванням експериментальних залежностей, відповідають значенням R^1 . Таким чином, контур 1 відповідає об'єму матеріалу, а контур 2 - міжзеренним границям. Елемент CPE , обумовлений дифузією в порах, включено у другий контур, що відповідає міжзеренним границям.

У зразків, термооброблених при більш високих температурах, контур 1 відповідає міжзеренним границям, а контур 2 - об'єму матеріалу. У цьому випадку елемент CPE включено до контуру 2. Така трансформація еквівалентних схем, вочевидь, є результатом процесу еволюції частот, які формують структуру матеріалів.

Цю еволюцію кількісно відображає співвідношення $\frac{\sigma_{M3}}{\sigma_{dc}}$ (де σ_{M3} - електропровідність міжзеренних границь). Вказані величини були розраховані із модельних значень опору. Крім того, значення σ_{dc} були визначені за допомогою рівняння (2), як було зазначено вище.

Залежність $\frac{\sigma_{M3}}{\sigma_{dc}}$ від температури термообробки наведено на рис. 4. Видно, що при підвищенні температури до 473 К це співвідношення

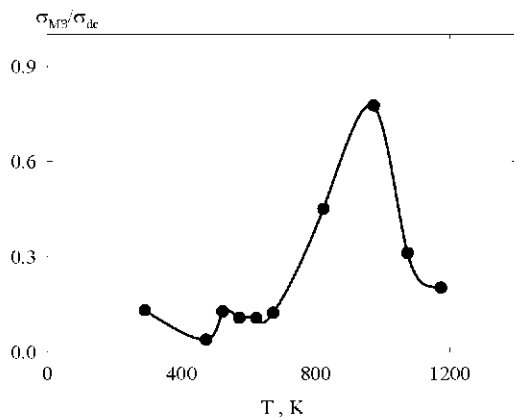


Рис. 4. Залежність співвідношення $\frac{\sigma_{M3}}{\sigma_{dc}}$ від температури попередньої термообробки

зменшується, що, вочевидь, зумовлено дегідратацією поверхні часток. Підвищення температури до 523 К призводить до деякого збільшення $\frac{\sigma_{M3}}{\sigma_{dc}}$, що, вірогідно, пов'язано з агрегацією часток внаслідок конденсації ОН груп, які в деякій кількості містяться на поверхні зерен. Наявність цих поверхневих груп може бути обумовлена частковим гідролізом літійзамішених форм сорбенту при контакті останнього з водою в процесі синтезу. Крім того, утворення цих груп можливе за рахунок часткової деструкції матриці сорбенту при взаємодії останнього з лугом у процесі термообробки. При підвищенні температури попередньої термообробки до 673 К співвідношення $\frac{\sigma_{M3}}{\sigma_{dc}}$ лишається фактично незмінним, що свідчить про сталість розміру і форми часток. Підвищення температури термообробки до 973 К призводить до різкого збільшення величини $\frac{\sigma_{M3}}{\sigma_{dc}}$, що, вірогідно, зумовлено подальшим укрупненням часток. Водночас зменшення співвідношення електропровідностей у зразків, термооброблених при більш високих температурах, свідчить про фрагментацію часток.

Висновки

Методом електрохімічної імпедансної спектроскопії проаналізовано вплив температури на структурні та електропровідні властивості титано-манганових сорбентів, аплікованих літієм.

Шляхом моделювання діаграм Найквіста, одержаних для аплікованих зразків титано-манганового сорбенту за допомогою комп'ютерної програми Zview2, було здійснено інтерпретацію результатів. Встановлено, що фрагменти півкіл у високочастотній ділянці (низькі значення Z') у термічно необробленого зразка та матеріалів, отриманих при 473-823 К, вочевидь, відповідають провідності в об'ємі матеріалу.

Шляхом моделювання кривих $\sigma' - f$, за рівнянням Йончера, було ідентифіковано контури еквівалентних схем: у нетермообробленого зразка в ділянці, що відповідає $f > 10^4$ Гц, виявляється вплив об'єму матеріалу, тоді як низькочастотна ділянка може бути віднесена до границі електрод-твердий електроліт. У ділянці, де виявляється вплив міжзеренних границь ($1-10^4$ Гц), спостерігається дисперсія електропровідності. У зразків, термічно оброблених в інтервалі температур 473-723 К, величина σ' у високочастотній ділянці різко зростає з підвищенням f , при цьому спостерігається зміщення кривих $\sigma' - f$ вгору вздовж осі ординат, що свідчить про зростання електропровідності. У досліджуваних зразків сорбенту, аплікованих літієм і термічно оброблених при 973-1173 К, спостерігається зменшення електропровідності порівняно як із нетермообробленим зразком, так і зі зразками, термічно обробленими при нижчих температурах. Водночас спостерігається дисперсія електропровідності при $f < 10^3$ Гц.

Було змодельовано еквівалентну електричну схему. Встановлено, що у зразків, як нетермооброблених, так і термічно оброблених при температурі, нижчій, ніж 973 К, величини, отримані моделюванням експериментальних залежностей, відповідають значенням Ri . Таким чином, контур 1 відповідає об'єму матеріалу, а контур 2 - міжзеренним границям. Елемент CPE , зумовлений дифузією в порах, включено у другий контур, що відповідає міжзеренним границям. У зразків, термооброблених при більш високих температурах, контур 1 відповідає міжзеренним границям, а контур 2 - об'єму матеріалу. В цьому випадку елемент CPE входить до контуру 2. Така трансформація еквівалентних схем, вочевидь, є результатом процесу еволюції часток, які формують структуру матеріалів.

1. Xia Y., Yoshio M. An Investigation of Lithium Ion Insertion into Spinel Structure Li-Mn-O Compounds // J. Electrochem. Soc. - 1996. - Vol. 143. - No. 3. - P. 825-833.
2. Махонина Е. В., Первое В. С., Дубасова В. С. Оксидные материалы положительного электрода литий-ионных аккумуляторов // Успехи химии. - 2004. - Т. 73. - С. 1075-1087.

3. Todorov Y. M., Hidesima Y., Noguchi H. Determination of Theoretical Capacity of Metal Ion-Doped $LiMn_2O_4$ as the Positive Electrode in Li-Ion Batteries // J. Power Sources. - 1999. - Vol. 77. - P. 198-201.
4. Ohzuku T., Makimura Y. Layered Lithium Insertion Material of $LiNi^{1/2}Mn^{1/2}O_2$: a Possible Alternative to $LiCoO_2$ for Advanced Lithium-Ion Batteries // Chem. Lett. - 2001. - Vol. 30. - P. 744-745.

5. Kumagai N., Fujiwara T., Tanno K. Physical and Electrochemical Characterization of Quaternary Li-Mn-V-O Spinel as Positive Materials for Rechargeable Lithium Batteries // J. Electrochem. Soc. - 1996. - Vol. 143. - № 3. - P. 1007-1013.
6. Baochen W., Yongyao X., Li F. Studies of Spinel $\text{LiCr}_x\text{Mn}^{2-x}\text{O}_4$ for Secondary Lithium Battery // J. Power Source. - 1993. - Vol. 43-44. - P. 539-546.
7. Kim J., Amine K. A Comparative Study of the Substitution of Divalent, Trivalent and Tetravalent Metal Ions in $\text{LiNi}^{1-x}\text{M}^x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}$, Al^{3+} and Ti^{4+}) // J. Power Sources. - 2002. - Vol. 104. - P. 33-39.
8. Shaju K., Subba Rao G. V., Chowdari B. V. R. Performance of Layered $\text{Li}(\text{Ni}^{1/3}\text{Mn}^{1/3}\text{Co}^{1/3})\text{O}_2$ as Cathode for Li-Ion Batteries // Electrochim. Acta- 2002. - Vol. 48. - P. 145-151.
9. Fey G. T. K., Chen J. G., Surbamanian V. Electroanalytical and Thermal Stability Studies of Multi-Doped Lithium Nickel Cobalt Oxides // J. Power Sources. - 2003. - Vol. 119-121. - P. 658-663.
10. Налинин Н. Ф., Зельберман М. В. О технологии производства неорганических сорбентов. XIII семинар химия и технология неорганических сорбентов. Тезисы докладов. - Минск, 1991. - С. 29-30.
11. Атаманюк В. Ю., Пальчик О. В. Сорбенти на основі гідратованих змішаних оксидів. Бінарні композити оксидів Al, Ti, Zr та Sn з оксидом Mn // Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології. - 2006. - Т 55. - С. 41-46.
12. Jamnik J., Maier J. Treatment of the Impedance of Mixed Conductors Equivalent Circuit Model and Explicit Approximate Solutions // J. Electrochem. Soc. - 1999. - Vol. 146, № 11. - P. 4183-4188.

V. Atamanyuk, G. Remizovska, Y. Dzyaz'ko, V. Belyakov

CONDUCTIVITY OF LITHIUM INSERTED TiO_2 - MnO_2 SORBENTS: INVESTIGATION BY ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE METHOD

Sorbents based on composite dioxides of titanium and manganese modified with Li^+ ions were investigated with impedance spectroscopy method. The bulk and grain boundary resistance were estimated by means of simulation of Nyquist plots and frequency dependence of conductivity. The influence of condition synthesis and elaboration temperatures on conductive properties of the materials was analyzed.