

УДК 544.057

ВПЛИВ МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ШПІНЕЛЬНИХ КАТОДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ЇХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Студ. Ю.А. Кравець, гр. МГТЕ-16
Науковий керівник проф. В.З. Барсуков
Київський національний університет технологій та дизайну

Мета і завдання. Дане дослідження мало на меті провести огляд опублікованих наукових робіт на тему модифікування поверхонь катодних матеріалів літій-іонних акумуляторів для покращення їх цикловальних властивостей. Літературний огляд написаний на основі зібраних матеріалів надасть необхідну інформацію про можливості удосконалення електродних матеріалів та їх електрохімічних властивостей.

Дослідження передбачало пошук наукових робіт за даною темою, детальний аналіз наведених в них експериментів та визначення найбільш ефективних методів модифікації поверхні марганцевої шпінелі LiMn_2O_4 .

Об'єкт та предмет дослідження. Нанесення покриттів на поверхню частинок шпінелі LiMn_2O_4 покращує здатність матеріалу до тривалого циклювання та підвищує його стабільність при температурах вищих за кімнатну.

Методи та засоби дослідження. Основним методом дослідження був пошук інформації на задану тему. Експериментальна частина наукової роботи включатиме в себе виготовлення матеріалу заданого складу та дослідження його електрохімічних властивостей.

Наукова новизна та практичне значення отриманих результатів. Було знайдено та проаналізовано значну кількість наукових статей пов'язаних з тематикою нанесення покриттів на шпінель LiMn_2O_4 та інші електродні матеріали. В подальшому планується також синтезування матеріалу LiMn_2O_4 з градієнтним покриттям заміщеною шпінеллю $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ та вивчення його електрохімічних властивостей.

Результати дослідження. Основним напрацюванням дослідження на даному етапі є огляд літератури на тему модифікації поверхні катодних матеріалів літій-іонних акумуляторів. Було також підсумовано та описано причини погіршення роботи електродних матеріалів та можливі шляхи вирішення цих проблем. Основну увагу було зосереджено на аналізі наукових статей про нанесення покриттів на марганцеву шпінель LiMn_2O_4 та вплив таких змін на її електрохімічні властивості.

Ще у 1983 році, коли Текерей та інші [1] виявили що LiMn_2O_4 має властивість оборотно інтеркалювати іони літію, ця літій-марганцева шпінель стала перспективним електродним матеріалом у літій-іонних акумуляторах. Основними її перевагами є низька ціна, доступність та чисельність родовищ, безпечність для навколишнього середовища та термічна стабільність. Однак цей матеріал демонструє також значне зниження стабільності при циклюванні, особливо за підвищених температур. Саме це не дозволяє широко застосовувати шпінель у системах перетворення та збереження електроенергії.

До основних причин погіршення електрохімічних властивостей шпінелі LiMn_2O_4 відносять такі процеси як розклад електроліту, розчинення іонів Mn^{2+} у органічному електроліті, зниження швидкості транспортування іонів літію внаслідок утворення SEI, нестача кисню, а також ефект Яна-Теллера під час фінальних етапів розряду. Усі ці ефекти значною мірою можуть впливати на погіршення роботи літій-іонного акумулятора. Для вирішення деяких з приведених вище проблем, а саме зниження кількості нестабільних іонів Mn^{3+} , зменшення чутливості матеріалу до реакції



диспропорціонування та сповільнення процесу утворення додаткового шару SEI та ефекту Яна-Теллера були запропоновані різні методики. Багато науковців досліджували ефект заміни частини іонів марганцю на інші катіони. Один з можливих методів покращення стабільності циклювання та підвищення густини енергії був запропонований Лоу та іншими [2]. В ході експерименту, стехіометричну шпінель LiMn_2O_4 допували нікелем для утворення порожнистих мікросфер $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Це призвело до зниження втрат ємності внаслідок розчинення іонів марганцю та ефекту Яна-Теллера.

Значна кількість дослідників намагались вирішити проблему стабільності при циклюванні шпінелі за допомогою нанесення на поверхню частинок LiMn_2O_4 оксидів металів чи інших сполук. Такі експерименти включали в себе цілий ряд сполук до яких належать TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , Sb_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , LiAlO_2 , ZrO_2 , Li_2MnO_3 , LiCoO_2 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ та багато інших. Кожен з приведених матеріалів своєрідно впливає на електрохімічні властивості шпінелі LiMn_2O_4 і у літогляді наведено аналіз ефективності таких модифікацій.

Ознайомлення з вище згаданими дослідженнями та аналіз результатів їх експериментів вказує на те, що більшість модифікацій поверхонь літій-марганцевої шпінелі мають позитивний вплив на стабільність катодного матеріалу під час циклювання. Загальною тенденцією є зниження початкової ємності матеріалу, проте після 50-70 циклів заряду-розряду оброблена шпінель демонструє набагато вищий відсоток збереження ємності ніж початковий матеріал. Деякі наукові роботи перевіряли також ефективність таких покриттів на зразках при підвищеній температурі (55°C). Результати їх експериментів показали що і при підвищеній температурі модифіковані зразки шпінелі можуть циклюватись довше і давати більшу ємність ніж необроблена шпінель.

Наступним етапом цього дослідження буде проведення експерименту з синтезованим в лабораторії матеріалом. На поверхню стехіометричної шпінелі LiMn_2O_4 буде нанесено градієнт покриття $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. На основі опрацьованої літератури можна висунути гіпотезу що запланований експеримент підтвердить покращення електрохімічних властивостей обробленого LiMn_2O_4 в порівнянні зі звичайною стехіометричною шпінеллю.

Висновки. На даному етапі дослідження впливу модифікацій поверхні катодних матеріалів літій-іонних акумуляторів на їх електрохімічні властивості було здійснено пошук літератури на дану тему, аналіз знайдених матеріалів та написання літературного огляду. Було виявлено що значна кількість методів нанесення покриттів на шпінель LiMn_2O_4 призводить до покращення електрохімічних властивостей матеріалу. Наступний етап роботи включатиме в себе синтезування шпінелі LiMn_2O_4 з градієнтним покриттям $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ та аналіз електрохімічних характеристик матеріалу.

Ключові слова. Шпінель LiMn_2O_4 , літій-іонний акумулятор, градієнтні покриття.

ЛІТЕРАТУРА:

1. M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough. Lithium insertion into manganese spinels. – Materials Research Bulletin, 1983, vol. 18, pp. 461-472.
2. L. Zhou, D. Zhao, and D. Lou. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ hollow structures as high-performance cathodes for lithium-ion batteries. – Angewandte Chemie International Edition, 2012, vol. 51, pp. 239-241.