

УДК 541.138

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ  $MnO_2$ -ЭЛЕКТРОДА  
В АПРОТОННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ЛАНТАНА И ЕГО АНАЛОГОВ  
(редкоземельных элементов)**

**Е. С. Гусева<sup>✉</sup>, С. С. Попова**

*Энгельсский технологический институт (филиал)*

*Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.  
413100, Россия, Энгельс, Саратовская обл., пл. Свободы, 17*

<sup>✉</sup>E-mail: kett-lada@mail.ru

Поступила в редакцию 01.03.17 г.

Методом катодного внедрения лантана и его аналогов (Ln) в диоксидномарганцевый электрод в потенциостатическом режиме получены манганиты  $Ln_yMn_{1-y}O_2$ . На примере лантана установлено ускоряющее влияние фазы манганита в составе  $MnO_2$ -электрода на процесс интеркалирования лития. Методами сканирующей микроскопии, рентгенофазового анализа, вторичной масс-спектрометрии ионов и измерения потенциала в разомкнутой цепи определён состав образующихся фаз  $La_yMn_{1-y}O_2$  и  $Li_xLa_yMn_{1-y}O_2$ . Обнаружено, что в ряду лантаноидов (La, Nd, Ho, Sm, Gd, Tb, Yb, Lu, Dy, Eu) от лантана (La) до гадолиния (Gd) имеет место последовательное уменьшение константы внедрения  $k_b = \Delta i / \Delta(1/\sqrt{t})$ , диффузионной составляющей процесса  $C_{Ln}\sqrt{D_{Ln}}$  и плотности тока разряда  $i(0)$ . После гадолиния (Gd) вплоть до европия (Eu) кинетические характеристики в пределах ошибки эксперимента сохраняют постоянное значение.

Обнаружено две области потенциалов, различающиеся тенденцией к изменению величин  $k_b$ ,  $C_{Ln}\sqrt{D_{Ln}}$  и  $i(0)$ : при смещении потенциала от  $-2.9$  до  $-2.5$  В просматривается тенденция к их уменьшению, при дальнейшем смещении до  $-2.0$  В – тенденция к их увеличению.

Установлено влияние температуры и длительности внедрения лантана в  $MnO_2$  на процесс последующего интеркалирования лития.

*Ключевые слова:* лантан, лантаноиды, литий, диоксид марганца, апротонные органические электролиты, катодное внедрение, интеркалирование, литий-ионные аккумуляторы.

**ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF  $MnO_2$ -ELECTRODE  
IN APROTIC ORGANIC SOLUTIONS OF SALTS OF LANTHANUM AND ITS ANALOGS  
(Rare Earth Elements)**

**Ekaterina S. Guseva<sup>✉</sup>**, ORCID: 0000-0001-7328-6765, kett-lada@mail.ru

**Svetlana S. Popova**, ORCID: 0000-0002-9389-3594, tep@techn.sstu.ru

*Engels Echnological institute (Branch) of Saratov State Technical University named after Gagarin Yu. A.  
17, sq: Svobody, Engels, Saratov Region, 413100, Russia*

Received 01.03.17

Method of cathodic introduction of lanthanum and its analogues in dioksigenazy electrode in the potentiostatic mode, the received manganites  $Ln_yMn_{1-y}O_2$ . For example, lanthanum established the accelerating influence of the phase of the manganite in the composition of the  $MnO_2$  electrode in the process of intercalation of lithium. The methods of scanning microscopy, x-ray phase analysis, secondary mass spectrometry of ions and measuring the potential at open circuit constituted  $La_yMn_{1-y}O_2$  and  $Li_xLa_yMn_{1-y}O_2$ . Discovered that among the REE (La, Nd, Ho, Sm, Gd, Tb, Yb, Lu, Dy, Eu) from lanthanum (La) to gadolinium (Gd) has been progressively reducing the constant introduction of  $k_i = \Delta i / \Delta(1/\sqrt{t})$ , the diffusion component of the process  $C_{Ln}\sqrt{D_{Ln}}$  and density of the discharge current  $i(0)$ . After gadolinium (Gd) up to the europium (Eu) kinetic characteristics within the error retains a constant value. Discovered two regions of potentials with different trend values of  $k_i$ ,  $C_{Ln}\sqrt{D_{Ln}}$  and  $i(0)$ : the displacement of the potential from  $-2.5$  to  $-2.9$  V. In the tendency to their reduction, with a further offset to  $-2.0$  V. In the upward trend. The influence of temperature and duration of introduction of lantan to the further intercalation of lithium.

*Key words:* lanthanum, lanthanoide series, lithium, manganese dioxide, aprotic organic electrolytes, cathode implementation, intercalation, lithium-ion batteries.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-17-1-19-28

## ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) – одни из самых прогрессивно развивающихся автономных источников питания на рынке производства и потребления [1, 2]. Они широко применяются в военной технике, медицине, в измерительных и вычислительных приборах, бытовых и промышленных электронных устройствах. Соответственно требования к энергоёмкости и мощности ЛИА постоянно растут. Прежде всего, это связано с появлением новых высокотехнологичных устройств на электротяге – электромобилей, беспилотных летательных аппаратов и т. п. [3] Лимитирующим фактором, определяющим поиск способов увеличения их ёмкостных характеристик, является ёмкость катода ЛИА. В связи с этим исследование, поиск и разработка способов усовершенствования катодных материалов являются определяющими в области электрохимического материаловедения. Катодные материалы, используемые в ЛИА, должны обладать высокой способностью к обратимой интеркаляции  $\text{Li}^+$  и накоплению значительных количеств интеркалируемого лития в их структуре, определяющих их ёмкостные характеристики. Мощностные характеристики будут зависеть от механизма процесса интеркаляции – деинтеркаляции и сопровождающих его структурных изменений в материале. Разработка достаточно надёжных, доступных и дешёвых технологий получения катодных материалов на основе методов, обеспечивающих способность обратимо и в больших количествах интеркалировать ионы лития, является важной проблемой при создании эффективных литий-ионных аккумуляторов с высокими удельными характеристиками [4–6].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили: 1) электроды из диоксида марганца ( $\text{MnO}_2$  – 90%, углерод технический печной электропроводный П 267 Э ТУ 38.11574–86–5%, фторопластовая суспензия марки Ф-4Д –

5%) в виде пластин с площадью рабочей поверхности  $2.0 \text{ см}^2$ ; 2) диоксидномарганцевые электроды, модифицированные путём катодной обработки в диметилформамидных растворах салицилатов РЗЭ; 3) соли: салицилаты лантаноидов –  $\text{Ln}(\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO})_3$ , перхлорат лития  $\text{LiClO}_4$ ; 4) растворители: пропиленкарбонат ПК в смеси с диметоксиэтаном ДМЭ и диметилформамид ДМФ.

Модифицирование  $\text{MnO}_2$ -электрода лантаном и его аналогами осуществляли путём катодной обработки при  $E = -2.9 \text{ В}$ . Время обработки варьировали от 15 до 60 мин. Поверхность  $\text{MnO}_2$ -электрода перед каждым опытом очищали спиртом и сушили на воздухе в течение 5 минут. Электроды из  $\text{MnO}_2$  и соответственно, из  $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  перед литированием ополаскивали в  $0.8 \text{ М}$  растворе  $\text{LiClO}_4$  в смеси ПК + ДМЭ (1 : 1). Катодную обработку вели в течение 1 ч при  $E = -2.9 \text{ В}$  в свежей порции этого же раствора. В качестве вспомогательного электрода ( $S = 1 \text{ см}^2$ ) использовали электрод из алюминиевой фольги 99.99% (А99, ГОСТ 11069-74) толщиной 100 мкм, который предварительно обрабатывали по методу катодного внедрения при потенциале  $E = -2.9 \text{ В}$  в течение 1 ч в  $0.8 \text{ М}$   $\text{LiClO}_4$  в смеси ПК + ДМЭ (1 : 1). При катодном внедрении лития потенциал  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ - и  $\text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электродов контролировали с помощью неводного хлоридсеребряного электрода (ХСЭ) в  $0.8 \text{ М}$   $\text{LiClO}_4$  в смеси ПК + ДМЭ (1 : 1 об.), насыщенном  $\text{LiCl}$  или соответственно  $\text{LnCl}_3$ . Потенциал  $\text{Li}^+/\text{Li}$ -электрода относительно ХСЭ равен  $-2.85 \text{ В}$ . Исследование влияния потенциала модифицирования  $\text{MnO}_2$ -электрода лантаном на его последующее электрохимическое поведение в  $\text{LiClO}_4$  электролите было проведено в интервале потенциалов от  $-2.0$  до  $-2.9 \text{ В}$  с шагом сканирования  $0.1 \text{ В}$ .

Исследование влияния температуры как на стадии получения  $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ , так и на стадии его обработки в растворе  $\text{LiClO}_4$  было проведено в диапазоне температур от  $+40$  до  $-20^\circ\text{C}$ . На первом этапе электроды

из  $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ , полученные обработкой в растворе салицилата лантана при  $E_k = -2.9$  В в течение 30 мин в указанном интервале температур, подвергали затем катодной обработке в 0.8 М  $\text{LiClO}_4$  в смеси ПК+ДМЭ (1 : 1) при  $E_k = -2.9$  В при температуре 20°C.

Во второй серии опытов  $\text{MnO}_2$ -электроды модифицировали лантаном при постоянной температуре (20°C), а затем подвергали катодной обработке в растворах 0.8 М  $\text{LiClO}_4$  в смеси ПК+ДМЭ (1 : 1) различной температуры при  $E_k = -2.9$  В. Для исследования состава образующихся фаз использовали методы ВИМС (МИ-1305, СССР), рентгенофазовый анализ и сканирующую электронную микроскопию. Для определения диффузионно-кинетических параметров формируемых плёночных электродов начальные участки  $i, t$ -кривых, отвечающие стадии образования твёрдого раствора внедряющихся ионов в материале электрода, перестраивали в координатах  $i - \sqrt{t}$ ,  $i - 1/\sqrt{t}$  и по угловым коэффициентам наклона определяли константу внедрения  $k_B$  как отношение  $\Delta i/\Delta(1/\sqrt{t})$  и соответственно произведение  $C\sqrt{D}$ . Путём экстраполяции зависимости  $i$ ,  $\sqrt{t}$  на ось ординат ( $i$ ) определяли величину  $i(0)$ , отвечающую скорости стадии собственно акта электрохимического внедрения. Потенциодинамическое циклирование вели в интервале потенциалов от  $-1.0$  до  $-4.5$  В. При циклировании, кроме того, была использована смешанная методика: интеркалирование лития вели при  $E_k = -2.9$  В в течение 1 ч, а затем разряжали  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электроды постоянной плотностью тока 0.05  $\text{mA}/\text{cm}^2$  до  $E_p = 0,0$  В.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Если учесть, что потенциалы разряда  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{Li}^+$  лежат в области высоких отрицательных значений ( $E^\circ_{\text{La}/\text{La}^{3+}} = -2.52$  В;  $E^\circ_{\text{Li}/\text{Li}^+} = -3.04$  В), по сравнению с  $E^\circ_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{3+}}$  можно ожидать, что определяющими при формировании фаз внедрения будут размеры внедряющихся атомов и стабильность их электронных структур. Срав-

нение катодных хроноамперограмм  $\text{MnO}_2$ -электрода в растворах салицилатов РЗЭ (рис. 1) показывает, что при установлении стационарного состояния ( $t \geq 15$  мин)

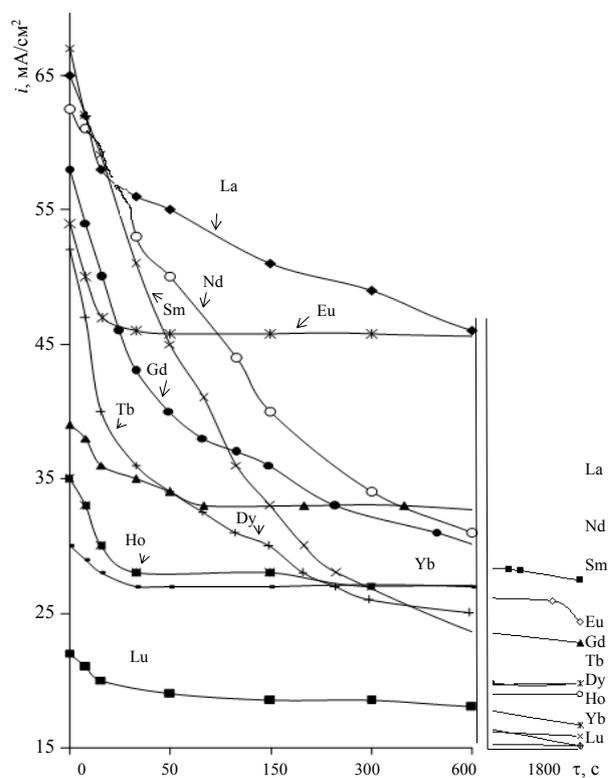


Рис. 1. Хроноамперограммы процесса внедрения лантаноидов в  $\text{MnO}_2$ -электрод при  $E = -2.9$  В в течение 0.5 ч

Fig. 1. It curves introduction lanthanides in  $\text{MnO}_2$  electrode at  $E = -2.9$  wV within 0.5 h

плотности тока катодного внедрения европия Eu, диспрозия Dy, лютеция Lu, итербия Yb, тербия Tb, стоящих в ряду РЗЭ после гадолиния, близки по величине и не превышают  $20 \pm 2$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ . В отличие от перечисленных для РЗЭ до гадолиния Gd: Sm, Ho, Nd, La стационарная плотность тока заметно возрастает, однако остаётся в пределах от  $\approx 23$  до 28  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Анализ кинетических характеристик  $k_B$ ,  $C_{\text{Ln}}\sqrt{D_{\text{Ln}}}$ ,  $i(0)$ , представленных в табл. 1, показал, что в ряду РЗЭ (La, Nd, Ho, Sm, Gd, Tb, Yb, Lu, Dy, Eu) от лантана (La) до гадолиния (Gd) имеет место последовательное уменьшение константы внедрения  $k_B = \Delta i/\Delta(1/\sqrt{t})$ , диффузионной составляющей процесса  $C_{\text{Ln}}\sqrt{D_{\text{Ln}}}$

Таблица 1 / Table 1

Зависимость кинетических характеристик  $\text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электродов от положения элемента Ln в ряду РЗЭ  
 The dependence of kinetic characteristics of  $\text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -electrodes, the position of the element Ln in a number of rare earth

Параметры	Элементы									
	La	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Yb	Lu
$k_{\text{BLn}} = \Delta i / \Delta(1/\sqrt{t})$ , МА·см <sup>-2</sup> ·с <sup>1/2</sup>	0.16	0.08	0.09	0.07	0.05	0.051	0.049	0.052	0.05	0.047
$C_{\text{Ln}} \sqrt{D_{\text{Ln}}}$ , моль· ·см <sup>-2</sup> ·с <sup>-1/2</sup> · 10 <sup>-5</sup>	9.7	4.8	5.2	4.3	3.15	3.10	2.9	3.13	3.15	2.9
$i(0)$ , МА/см <sup>2</sup>	67	65	62.5	58	52	48	46	46	46	46
Валентное состояние	III	III	III	(II)III	III	III (IV)	(II) III	III	III	(II) III

и плотности тока разряда  $i(0)$ . После гадолиния (Gd) вплоть до европия (Eu) кинетические характеристики в пределах ошибки эксперимента сохраняют постоянное значение. Это связано с отсутствием валентных электронов на  $d$ -подуровне Eu в цериевой подгруппе и Yb в тербиевой подгруппе. Последние обеспечивают модифицированному  $\text{MnO}_2$ -электроду наиболее высокие отрицательные значения  $E_{6/\tau}$ . Бестоковые хронопотенциограммы (рис. 2), как и потенциостатические кривые (см. рис. 1), имеют две задержки во времени, что может быть связано с изменением валентного состояния внедрённого РЗЭ в модифицированном  $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электроде вследствие протекания твердофазной реакции в объёме фазы  $\text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  через две стадии: перезарядки ионов  $\text{Ln}^{3+}$  на поверхности ( $\text{Ln}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Ln}^{2+}$ ) и последующего разряда до  $\text{Ln}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ln}^0$ , или  $y\text{La}^{2+} + 2ye^- + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ .

Это получило своё подтверждение в результатах сканирующей микроскопии, рентгенофазового анализа и вторичной масс-спектрометрии ионов (рис. 3–4), показавших появление РЗЭ (на примере лантана) в составе  $\text{MnO}_2$  и соответственно перераспределение компонентов (La, Mn, O) в составе материала электрода в атомных процентах.

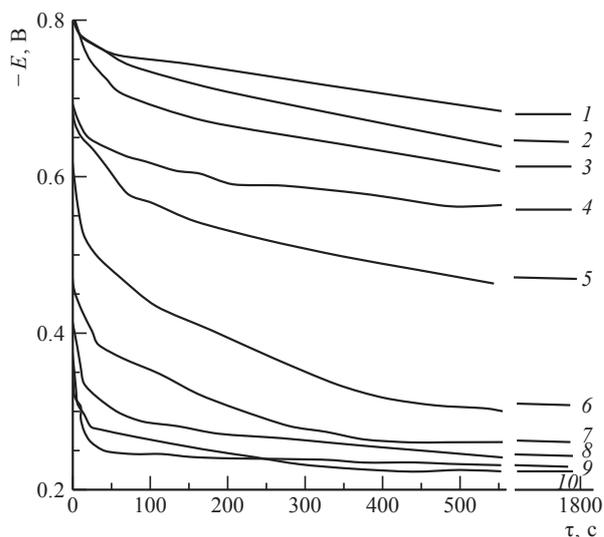


Рис. 2. Бестоковые хронопотенциограммы  $\text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электродов в 0.5 М растворах салицилатов РЗЭ: 1 – La, 2 – Nd, 3 – Sm, 4 – Eu, 5 – Gd, 6 – Tb, 7 – Dy, 8 – Ho, 9 – Yb, 10 – Lu

Fig.2. Currentless chronopotentiometry  $\text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  electrodes in 0.5 M solutions of salicylates rare earth: 1 – La, 2 – Nd, 3 – Sm, 4 – Eu, 5 – Gd, 6 – Tb, 7 – Dy, 8 – Ho, 9 – Yb, 10 – Lu

При этом прослеживается явная зависимость свойств  $\text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электродов от положения Ln в цериевой или тербиевой подгруппе: как в одном, так и в другом случае для элементов, проявляющих только валентность 3, имеет место уменьшение отрицательного значения  $E_{6/\tau}$  с увеличением порядкового номера элемента. Накладывает своё влияние и положение элемента в

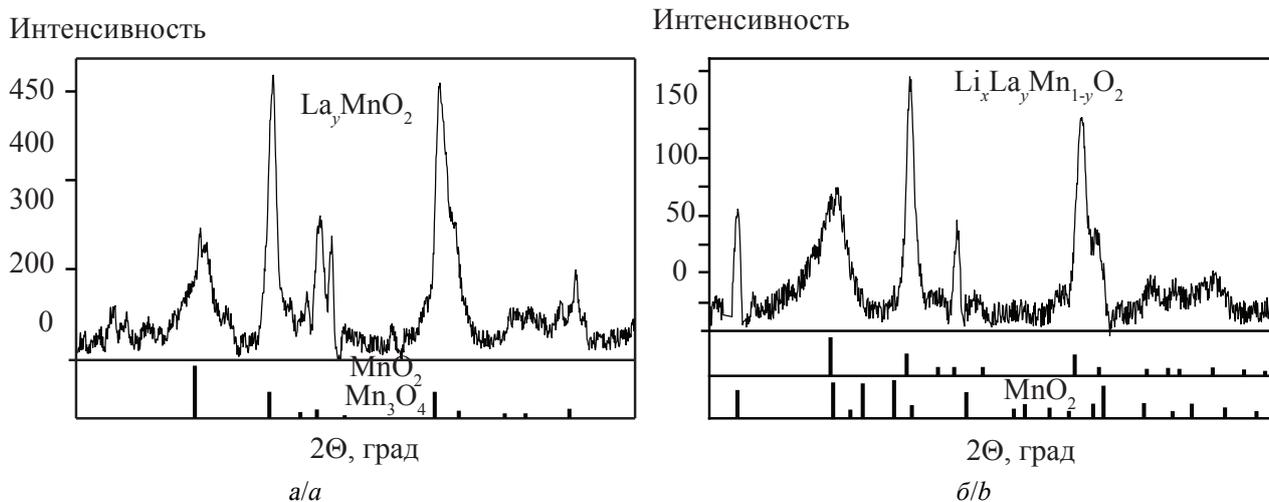


Рис. 3. ВИМС образцов электродных материалов, снятых на спектрометре Rigaku ФМАХ 2200/РС:  
*a* –  $La_yMn_{1-y}O_2$ , *б* –  $Li_xLa_yMn_{1-y}O_2$

Fig.3. SIMS sampels: *a* –  $La_yMn_{1-y}O_2$ , *b* –  $Li_xLa_yMn_{1-y}O_2$ , shot on spectometry Rigaku ФМАХ 2200/РС

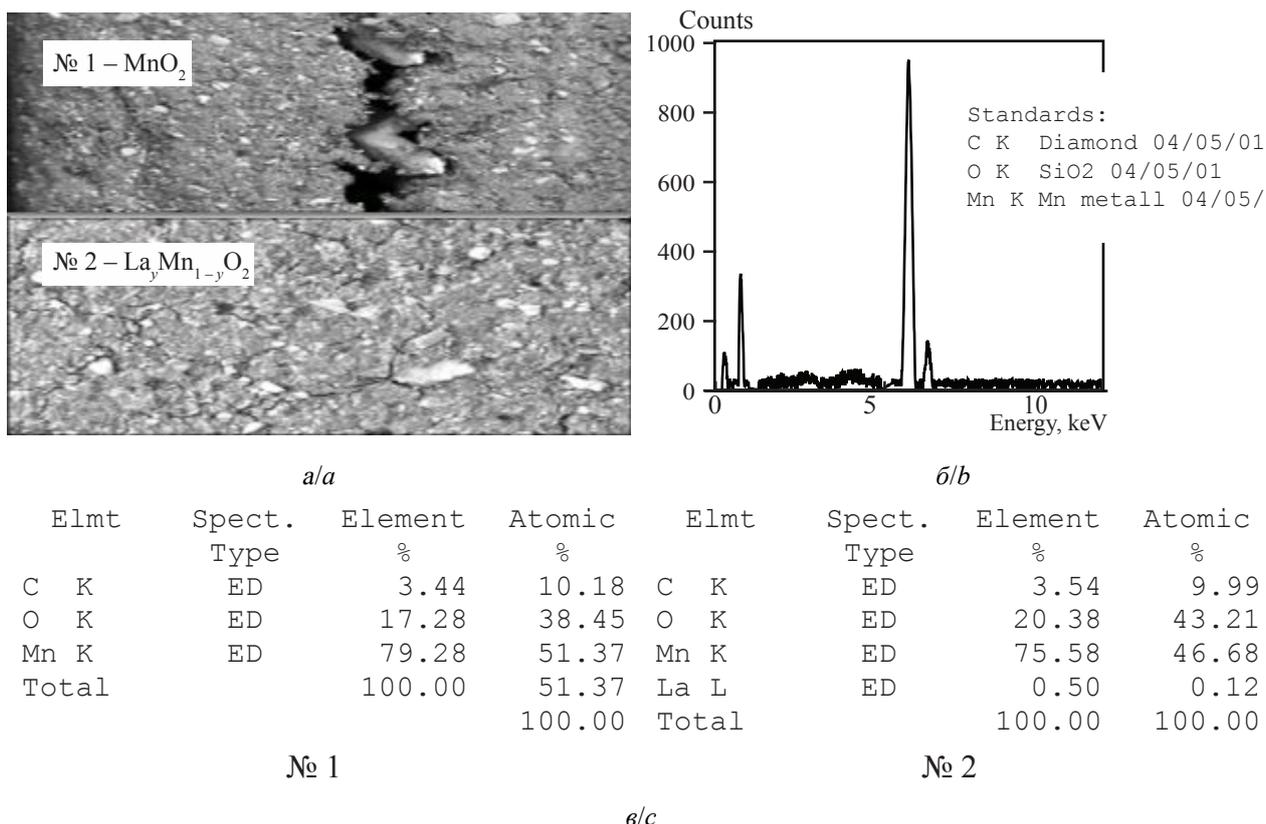


Рис. 4. Результаты анализа морфологии и элементного состава электродных материалов: *a* – микрофотографии поверхности образцов исходного  $MnO_2$  (№ 1) и образца  $MnO_2$ , обработанного в растворе салицилата лантана (№ 2); *б* – спектр характеристического излучения исходного  $MnO_2$  электрода; *в* – элементный состав в атомных % исходного  $MnO_2$  (№ 1), и образца  $MnO_2$ , обработанного в растворе салицилата лантана (№ 2)

Fig. 4. X-ray diffraction: *a* – Micrograph of the surface of the samples of the original  $MnO_2$  (№ 1), and  $MnO_2$  sample treated in the solution of lanthanum salicylate (№ 2); *b* – spectrum of the characteristic radiation of the original  $MnO_2$  electrode; *c* – elemental composition in atomic % of the initial  $MnO_2$  (№ 1), and sample  $MnO_2$  processed in salicylate solution lanthanum (№ 2)

ряду РЗЭ относительно гадолиния: бестоковые хронопотенциограммы для манганитов Tb, Dy, Ho, Yb, Lu лежат близко к друг другу.

При циклировании в потенциодинамическом режиме после реверса потенциала плотность тока на  $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электродах в точке реверса снижается (рис. 5), сужается петля гистерезиса в следующей последовательности:  $\text{Gd} \gg \text{Nd} \gg \text{Lu} \gg \text{La} \gg \text{Ho} \gg \text{Eu} > \text{Yb} > \text{Tb} > \text{Sm}$  и для элементов, расположенных в периодической системе после гадолиния, практически отсутствует, а влияние потенциала на плотность тока проявляется очень слабо.

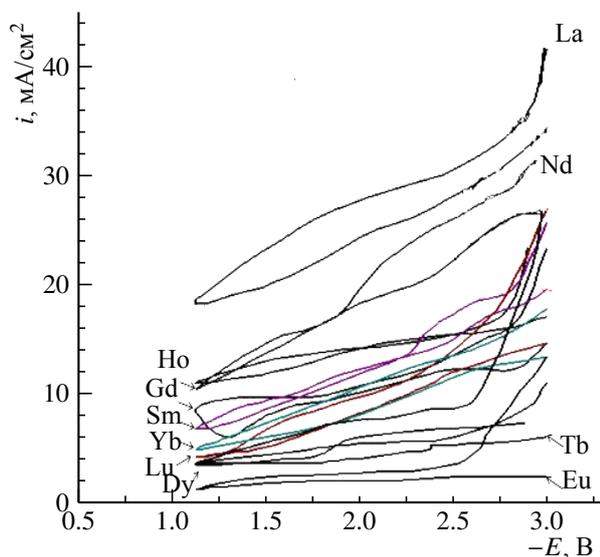


Рис. 5. Циклические потенциодинамические кривые  $\text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электродов при  $V_p = 40$  мВ/с в 0.5 М растворе салицилата РЗЭ в ДМФ

Fig. 5. Cyclic potentiometric curves  $\text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  electrodes at  $V_p = 40$  mV/c in 0.5 m solution of salicylate of rare earth in DMF

При исследовании влияния потенциала на кинетику процесса интеркалирования лантана в  $\text{MnO}_2$ -электрод было обнаружено, что на начальном этапе поляризации в течение первых 5–50 с  $i, t$ -кривые фиксируют минимум плотности тока (рис. 6). Глубина его примерно одинакова и лежит в области значений токов от 10 до 30  $\text{mA/cm}^2$ , но время его появления и момент выхода  $i, t$ -кривой на предельное постоянное значение плотности тока  $i$  зависят не только

от природы РЗЭ, но и от величины потенциала. Зависимость от потенциала положения точки минимума на  $i, t$ -кривой имеет периодический характер (см. рис. 6). Таким образом, ход  $i, t$ -кривых указывает, что на электроде протекает процесс фазообразования и можно назвать, по крайней мере, две области, различающиеся степенью интеркалирования РЗЭ в  $\text{MnO}_2$ -электрод – это область – (2.0...2.4) В и (2.4...2.9) В. Характерно, что во второй области потенциалов (–2.4...–2.9 В) стационарное состояние на электроде устанавливается намного медленнее, а минимум на  $i, t$ -кривых становится более размытым.

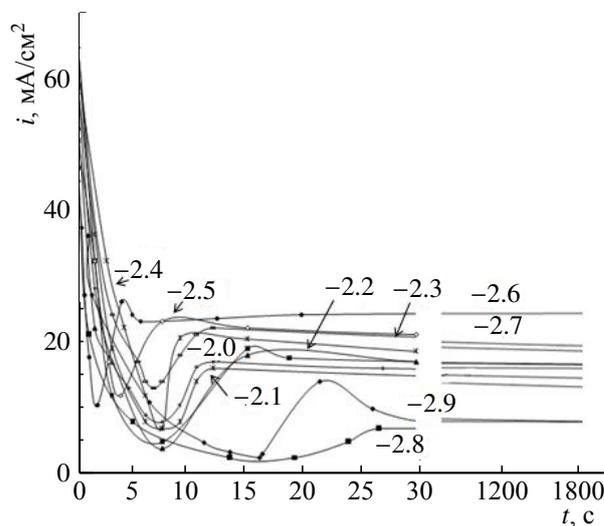


Рис. 6. Потенциостатические кривые  $\text{La}_y\text{MnO}_2$ -электродов в растворах 0.5 М салицилата лантана в ДМФ при потенциалах  $E$  (от –2.0 до –2.9) В

Fig. 6. Potentiostatic curves  $\text{La}_y\text{MnO}_2$  in solutions of 0.5 M lanthanum salicylate in DMF at the potentials  $E$  (–2.0 to –2.9) V

Анализ зависимости  $k_B$  и  $i(0)$  от потенциала (табл. 2) показал, что для  $i(0)$  она близка к линейной, но при смещении потенциала в отрицательную сторону в области  $E = (-2.4...-2.6)$  В характеризуется з-образным переходом. Это согласуется с высказанным выше предположением о протекании двух стадий разряда, характеризующихся различными значениями  $i(0)$ .

Изучение кинетики процесса интеркалирования – деинтеркалирования лантана из растворов салицилата лантана при

Таблица 2 / Table 2

Зависимость кинетических характеристик  $La_yMn_{1-y}O_2$ -электродов от потенциала  
The dependence of kinetic characteristics of  $La_yMn_{1-y}O_2$  from potential

Характеристики	E, В									
	-2.9	-2.8	-2.7	-2.6	-2.5	-2.4	-2.3	-2.2	-2.1	-2.0
$k_{BLa} = \Delta i / \Delta(1/\sqrt{t})$ , МА·см <sup>-2</sup> ·с <sup>1/2</sup>	33.3	28.6	33.3	32.2	33.8	25	29	33.3	31.46	31.8
$C_{La} \sqrt{D_{La}}$ , моль· ·см <sup>-2</sup> ·с <sup>-1/2</sup> · 10 <sup>-5</sup>	20.3	17.4	20.3	19.6	20.6	15.25	17.43	20.3	19.19	19.4
$i(0)$ , МА/см <sup>2</sup>	65	54	55	64	56	46	72	74	70	69

различных температурах (рис. 7, табл. 3) показало, что в диапазоне температур +40...-20°C влияние температуры на процесс интеркалирования лантана, так и на

сталлической решётки. Аналогичная картина наблюдалась и для последующего процесса внедрения лития (рис. 8, табл. 4).

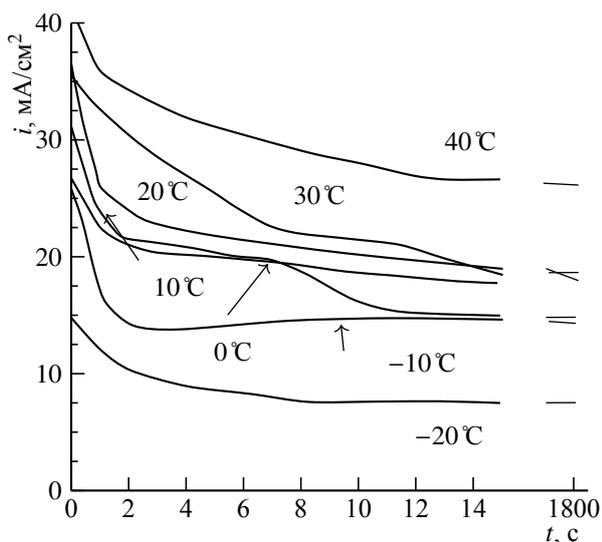


Рис. 7. Влияние температуры на скорость внедрения лантана в  $MnO_2$ -электроды при  $E = -2.9$  В в растворе салицилата лантана

Fig. 7. The effect of temperature on the speed of introduction of lanthanum  $MnO_2$  electrode at  $E = -2.9$  V salicylate solution lanthanum

последующей стадии интеркалирования лития, столь незначительно, что им можно пренебречь: плотность тока колеблется в пределах от ~45 МА/см<sup>2</sup> на начальном этапе поляризации до 10 МА/см<sup>2</sup> при установлении стационарного состояния и при более длительной поляризации не меняется. Такое явление характерно для реакций, протекающих в твёрдой фазе без разрушения кри-

Таблица 3 / Table 3

Зависимость кинетических характеристик  $La_yMn_{1-y}O_2$ -электродов от температуры раствора 0.5 М салицилата лантана в ДМФ ( $E_k = -2.9$  В)

The dependence of kinetic characteristics of  $La_yMn_{1-y}O_2$ -electrodes to the temperature of a solution of 0.5 M lanthanum salicylate in DMF ( $E_k = -2.9$  V)

Характеристики	T, °C						
	-20	-10	0	10	20	30	40
$k_{BLa} = \Delta i / \Delta(1/\sqrt{t})$ , МА·см <sup>-2</sup> ·с <sup>1/2</sup>	156	148	83	126	222	233	141
$C_{La} \sqrt{D_{La}}$ , моль·см <sup>-2</sup> · ·с <sup>-1/2</sup> · 10 <sup>-5</sup>	94	88	50	106	133	140	84.56
$i(0)$ , МА/см <sup>2</sup>	32	29	18	41	40	36	32

С увеличением температуры градиент концентрации ионов лития резко возрастает, снижается их концентрация у поверхности и начинает преобладать влияние процессов массопереноса в твёрдой фазе, скорость которых определяется степенью дефектности поверхностного слоя образующегося  $Li_xLa_yMn_{1-y}O_2$ -электрода и при установлении стационарного состояния лежит в пределах плотности тока  $(20 \pm 5)$  МА/см<sup>2</sup>. Бестокковые хронопотенциограммы  $Li_xLa_yMnO_2$ -электродов сохраняют ступенеобразный ход при всех температурах и не зависят от по-

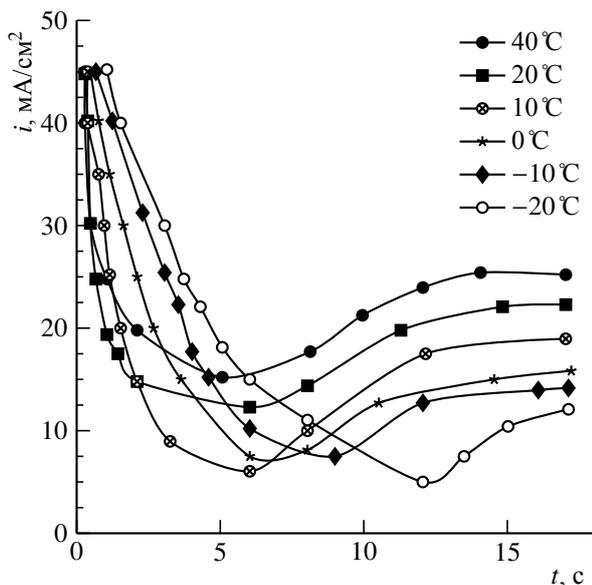


Рис. 8. Влияние температуры на скорость внедрения лития в  $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электроды при  $E = -2.9$  В в растворе  $\text{LiClO}_4$  (ПК+ДМЭ)

Fig. 8. The effect of temperature on the rate of adoption of lithium in  $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  for  $E = -2.9$  V a solution of  $\text{LiClO}_4$  in (PC+DME)

Таблица 4 / Table 4

Зависимость кинетических характеристик  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электродов от температуры 0.8 М раствора  $\text{LiClO}_4$  (ПК+ДМЭ) при  $E_k = -2.9$  В

The dependence of kinetic characteristics of  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  electrodes by temperature 0.8 M solution  $\text{LiClO}_4$  (PC+DME) with  $E_k = -2.9$  V

Характеристики	$T, ^\circ\text{C}$					
	-20	-10	0	10	20	40
$k_{\text{BLi}} = \Delta i / \Delta \sqrt{t}$ , $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{1/2}$	3.1	9	6	8.4	5	4.4
$C_{\text{Li}} \sqrt{D_{\text{Li}}}$ , моль $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{-1/2} \cdot 10^{-5}$	189	549	366	513	305	266
$i(0)$ , $\text{mA}/\text{cm}^2$	17.5	30.5	35	40	41	44

следовательности термообработки. Однако в растворах  $\text{LiClO}_4$  различной температуры (предварительная обработка в растворе салицилата лантана велась при  $20^\circ\text{C}$ ) бестоковые хронопотенциограммы лежат в области менее отрицательных значений потенциала от  $-0.8$  до  $-0.1$  В, в то время как при варьировании температуры на стадии внедрения лантана устанавливаются более отрицательные значения  $E_{6/T}$   $\text{Li}_x\text{La}_y\text{MnO}_2$ -электродов

(от  $-1.3$  до  $-0.5$  В). Это может быть связано с образованием разных по стехиометрическому составу фаз.

Разрыхление структуры на этапе предобработки в растворах салицилата лантана вследствие внедрения лантана не сопровождается сколько-нибудь значительным тепловыделением. Бестоковые хронопотенциограммы как  $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -, так и  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электродов сохраняют ступенеобразный ход (см. рис. 2, рис. 9) при всех температурах и не зависят от последовательности термообработки.

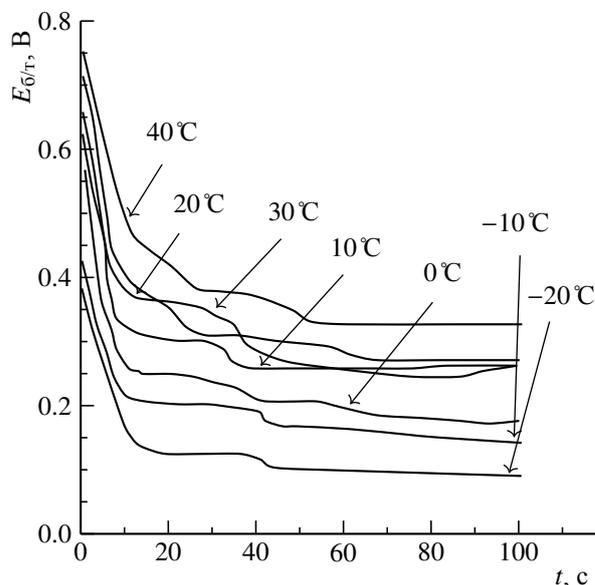


Рис. 9. Бестоковые хронопотенциограммы  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электродов в 0.8 М  $\text{LiClO}_4$  (ПК+ДМЭ = 1 : 1)

Fig. 9. Currentless chronopotentiometry  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  electrodes in 0.8 M  $\text{LiClO}_4$  (PC+DME = 1 : 1)

Установлено, что модифицированные  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электроды работоспособны в диапазоне температур от  $-20$  до  $+40^\circ\text{C}$ . При работе в стационарном режиме плотность тока лежит в пределах  $40\text{--}20$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ . С увеличением времени внедрения лантана от 30 до 60 мин она снижается до  $10$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  вследствие накопления лантана в  $\text{MnO}_2$ -электроде и соответственно увеличения степени заселённости вакансий в кристаллической решётке  $\text{MnO}_2$ .

Циклирование электродов из  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  (рис. 10) в растворе  $\text{LiClO}_4$  с уменьшающейся скоростью развёртки показывает, что ниже  $V_p = 40$  мВ/с процесс растворения – внедрения лития практически переходит в стационарный режим. Этому способствуют накопление продуктов внедрения в более глубоких слоях электрода по мере увеличения числа циклов и уменьшения скорости развёртки потенциала, т. е. увеличения времени внедрения лития на соответствующем цикле.

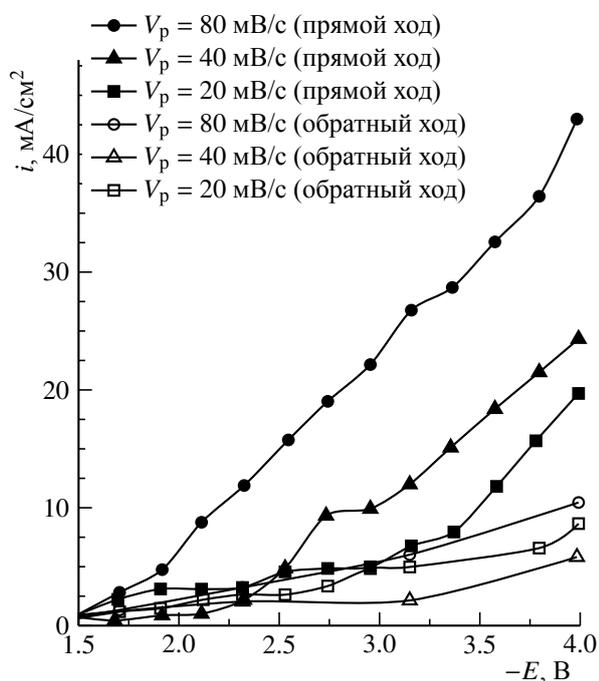


Рис. 10. Циклические потенциодинамические кривые  $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электродов в растворе  $0.8 \text{ M LiClO}_4$  (ПК+ДМЭ)  $t_b(\text{La}) = 30$  мин

Fig. 10. Cyclic potentiometric curves  $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  electrode in a solution of  $0.8 \text{ M LiClO}_4$  (PC+DME),  $t_{in}(\text{La}) = 30$  min

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено изменение диффузионно-кинетических характеристик модифицированных  $\text{MnO}_2$ -электродов в зависимости от природы РЗЭ, времени, потенциала и температуры обработки.

Впервые показано активирующее влияние лантана и его аналогов на электро-

химические свойства модифицированных  $\text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электродов и их способность к интеркалированию – деинтеркалированию  $\text{Ln}^{3+}$  с высокой степенью обратимости электрода в широкой области потенциалов ( $-1.0$  до  $-4.0$  В), температур ( $-20$  до  $+40^\circ\text{C}$ ) и длительности поляризации.

Впервые обнаружено, что катодное внедрение лантана протекает в две стадии: на первой ионы  $\text{Ln}^{3+}$  восстанавливаются (перезаряжаются) до состояния  $\text{Ln}^{2+}$ ; на второй ионы  $\text{Ln}^{2+}$  внедряются в структуру  $\text{MnO}_2$ , образуя манганиты лантана или его аналогов  $\text{LnMnO}_3$ , структура которого обеспечивает высокую проводимость по ионам лантанидов и лития.

Впервые установлено, что изменение кинетических характеристик процесса интеркалирования – деинтеркалирования лантанидов, а также последующего процесса интеркалирования – деинтеркалирования лития обусловлено особым распределением электронов на магнитных подуровнях  $4f$ -уровня: с увеличением порядкового номера Ln вплоть до гадолиния (Gd) и затем по мере удаления от гадолиния (Gd) к лютецию (Lu) происходит симметричное повторение свойств, но более слабо выраженное. Это касается как стадии перезарядки ионов  $\text{Ln}^{3+} \leftrightarrow \text{Ln}^{2+}$ , так и стадии внедрения ионов  $\text{Ln}^{2+}$  в подрешётку марганца  $y\text{La}^{2+} + 2e^- + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ , и согласуется с обнаружением на зависимостях константы внедрения  $k_b$  и плотности тока  $i(0)$  от потенциала ( $E - i(0)$  и  $E - k_b$ ) при достижении «граничного» потенциала  $E_K \approx -2.6$  В (относительно ХСЭ) излома и изменения величины угловых коэффициентов наклона  $\Delta E/\Delta i(0)$  и  $\Delta E/\Delta k_b$ .

Обнаружено две области потенциалов, различающихся тенденцией к изменению величин  $k_b$ ,  $C_{\text{Ln}} \sqrt{D_{\text{Ln}}}$  и  $i(0)$ : при смещении потенциала от  $-2.9$  до  $-2.5$  В просматривается тенденция к их уменьшению, при дальнейшем смещении до  $-2.0$  В тенденция к их увеличению.

Установлено влияние температуры и длительности внедрения лантана на процесс последующего интеркалирования лития.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попова С. С., Францев Р. К., Гусева Е. С. Влияние природы редкоземельного металла на кинетику электрохимических процессов на  $MnO_2$ -электродах в апротонных органических растворах // Электрохим. энергетика. 2011. Т. 11, № 2. С. 108–111.
2. Францев Р. К., Попова С. С., Гусева Е. С. Электрохимическое интеркалирование  $MnO_2$ -электрода в апротонных органических растворах солей редкоземельных элементов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54, № 5. С. 94–98.
3. Ёи Т.-Ф., Ли Ч. Я., Жу Я.-Р., Жу Р.-С., Шу Ж. Кинетика электрохимической интеркаляции ионов лития для получения катодного материала – шпинели  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  // Электрохимия. 2010. Т. 46, № 2. С. 236–242.
4. Jang Chang-chung, Li Sheng-Xian, Shi Zhong, Shi Zhong, Yang Hang-Xi. Charge – discharge characteristics of composite  $MnO_2$  cathode doped with metal oxides // 6<sup>th</sup> Jnt. Meet. Lithium Batteries. : Extend. Abstr. and Program. Münster, 1992. P. 315–317.
5. Valand T., Nilsson G. The influence of  $F^-$  ions on the electrochemical reactions on oxide-covered Al // Corrosion Science. 1977. Vol. 17. P. 449–459.
6. Францев Р. К., Гусева Е. С., Попова С. С. Синергетические эффекты на  $La_yMnO_{2-\delta}C_{60}F_8$  – электродах при катодной обработке в апротонных органических растворах солей лития // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: материалы XI Междунар. конф. Новочеркасск: Изд-во ЮРГТУ (НПИ), 2010. С. 98–101.

REFERENCES

1. Popova S. S., Frantsev R. K., Guseva E. S. Vliyanie prirodi redkozemel'nogo metalla na kinetiku electrochimicheskikh prozessov na  $MnO_2$ -electrodah v aprotonnih organicheskikh rastvorah. [The earth rare metal nature influence on electrochemical processes on  $MnO_2$ -electrode in aprotic organic solutions] *Electrochimicheskaja energitica* [Electrochemical Energetics], 2011, vol. 11, no. 2, pp. 108–111 (in Russian).
2. Frantsev R. K., Popova S. S., Guseva E. S. Electrochimicheskoe intercalirovanie  $MnO_2$ -electroda v aprotonnih organicheskikh rastvorah solej redkozemel'nih elementov. Izvestija vishih ucheb'nykh zavedenij [Electrochemical intercalation of the  $MnO_2$  electrode in aprotic organic solutions of rare earth salts]. *Chemia i chemicheskaja tehnologija* [Chemistry and Chemical Technology], 2011, vol. 54, no. 5, pp. 94–98 (in Russian).
3. Yi T.-F., Li Ch. Ya., Gu Ya.-R., Gu R.-S., Chu G. Kinetika electrochimicheskoy intercaljazii ionov litija dlja poluchenija katodnogo materiala- chpineli  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  [Electrochemical intercalation kinetics of lithium ions for spinel  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  Cathode Material]. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2010, vol. 46, no. 2, pp. 236–242 (in Russian).
4. Jang Chang-Chung, Li Sheng-Xian, Shi Zhong, Shi Zhong, Yang Hang-Xi. Charge-discharge characteristics of composite  $MnO_2$  cathode doped with metal oxides. 6<sup>th</sup> Jnt. Meet. Lithium Batteries. Extend. Abstr. and Program. Münster, 1992. P. 315–317.
5. Valand T., Nilsson G. The influence of  $F^-$  ions on the electrochemical reactions on oxide-covered Al. *Corrosion Science*, 1977, vol. 17, pp. 449–459.
6. Frantsev R. K., Guseva E. S., Popova S. S. Sinergeticheskie efekty na  $La_yMnO_{2-\delta}C_{60}F_8$  – elektrodakh pri katodnoi obrabotke v aprotonnykh organicheskikh rastvorakh solei litiya [Synergetic effects on  $La_yMnO_{2-\delta}C_{60}F_8$ -electrodes under cathodic treatment in aprotic organic solutions of lithium salts]. *Fundamental problems of energy conversion in lithium Electrochemical systems: materials XI Intern. Conf. [Fundamentalnie problemi preobrazovanija energiy v litievih electrochimicheskikh sistemah: XI Megdunar. konf.]*, Novoche'rkarsk, YPGTU (NPI) Publ., 2010, pp. 98–101 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Гусева Екатерина Станиславовна** – кандидат химических наук, докторант кафедры «Химическая технология», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: 8(9378) 19-37-48, e-mail: kett-lada@mail.ru

**Попова Светлана Степановна** – доктор химических наук, профессор кафедры «Химическая технология», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: 8(9378) 19-37-48, e-mail: tep@techn.sstu.ru