

Структурные и электрохимические характеристики шпинели $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, синтезированной с использованием микроволнового метода

Н. И. Глоба, Ю. В. Шматок, В. Д. Присяжный

*Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины,
бульв. Вернадского, 38а, г. Киев, 03680, Украина, e-mail: gnl-n@ukr.net*

Рассмотрены структурные и электрохимические характеристики шпинели $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, синтезированной с использованием микроволнового метода. Методом термогравиметрического анализа показано, что в процессе микроволнового синтеза практически 84% всех исходных реагирующих веществ вступает в химическое взаимодействие, связанное с потерей массы. При этом состав исходных компонентов практически не сказывается на скорости их нагрева, которая достигает 400°C примерно в течение 15 минут. Методами рентгенофазового анализа показано, что образцы $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ содержат примеси в виде MnO_2 и Mn_2O_3 , количество которых снижается с увеличением содержания лития. Состав исходных компонентов существенно влияет на электрохимические характеристики $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, что особенно проявляется при высоких скоростях разряда.

Ключевые слова: структурные и электрохимические характеристики, микроволновой метод, шпинель $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$.

УДК 544.6

ВВЕДЕНИЕ

Шпинель $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ относится к катодным материалам, широко исследуемым в качестве электродов для литий-ионных источников тока. Основные преимущества $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ – относительно большая удельная емкость, высокое напряжение разряда, экологическая безопасность и относительная дешевизна. Получению и свойствам литий-марганцевых шпинелей посвящено достаточно большое количество публикаций [1–5], в которых рассматривается влияние метода и условий синтеза, состава и природы исходных материалов, участвующих в синтезе $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, на ее физико-химические и электрохимические свойства. Наиболее часто синтез шпинели ведут при высоких температурах из твердофазных смесей в муфельных печах. Эти методы требуют длительной термической обработки, которую, как правило, проводят в два этапа: I – при относительно невысокой температуре ($400\text{--}450^\circ\text{C}$) и II – в интервале температур ($650\text{--}900^\circ\text{C}$). Необходимость использования высоких температур и длительного времени отжига отражается на стоимости катодных материалов. Альтернативой термическому методу может служить метод микроволновой обработки. В таком методе термический разогрев осуществляется благодаря взаимодействию электромагнитных волн с заряженными или полярными частицами, то есть разогрев происходит как бы «изнутри». Вследствие этого скорость разогрева существенно повышается, при этом также достигается более равномерное распределение температуры в объ-

еме реагирующих веществ [6]. Преимущества использования микроволнового излучения при синтезе $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ были показаны авторами патента [7]. Исходными материалами являлись смеси ацетата марганца или диоксида марганца с нитратом лития, предварительно диспергированные в воде. После сушки в потоке сухого аргона полученный конечный продукт подвергали обработке в микроволновой печи в течение 4–5 минут при максимальной мощности 620 Вт. При этом температура смеси достигала $500\text{--}700^\circ\text{C}$. Удельная емкость $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, синтезированной таким методом, составляла при циклировании 110 мАч/г.

Микроволновой метод синтеза $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ также описан в работах [8–12]. Авторы в качестве основы при микроволновом синтезе применяли «жидкотвердые» реологические смеси, которые в дальнейшем подвергали микроволновой обработке. Считается, что чем более равномерно распределены реагирующие вещества внутри такой смеси, тем эффективней должны проходить процессы, связанные с их температурными превращениями. Также характер «жидкотвердых» реологических смесей определяется природой исходных компонентов, их температурой разложения и плавления, концентрацией этих веществ, а также мощностью и длительностью микроволнового излучения.

В настоящей работе методами термогравиметрического и рентгенофазового анализа, потенциодинамического и гальваностатического циклирования исследованы характеристики ли-

тий-марганцевых шпинелей состава $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 1,05\text{--}1,35$), синтезированных с использованием микроволнового излучения. Предложен метод упрощенного эффективного получения смеси исходных веществ на основе их предварительного ультразвукового диспергирования в водной среде. Определены значения удельной емкости и удельной энергии шпинелей, синтезированных из различных составов смесей, включающих соединения лития и марганца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов для синтеза были взяты смеси, составы которых представлены в табл. 1.

Реагирующие вещества первоначально смешивали в рассчитанных количествах в твердом виде в керамической ступке и затем гомогенизировали в воде с использованием ультразвукового диспергатора УЗДН-А (Украина). Для этого ультразвуковой излучатель помещали в полученную водную суспензию и выдерживали в течение 10 мин при частоте 22 кГц. Полученную суспензию помещали в микроволновую печь (кухонная микроволновая печь DAEWOO) и подвергали микроволновому излучению мощностью 320 Вт в течение 5 минут. При этом практически вся вода удалялась. После этого мощность печи повышали до 480 Вт и выдерживали от 6 до 12 минут. Печь отключали и измеряли температуру образца с помощью термометра инфракрасного излучения. Температура в реакционной смеси составляла примерно 400°C. Полученный продукт представлял собой хорошо спеченный порошок темно-коричневого цвета.

Массу извлекали из корундового тигля, размалывали в ступке и подвергали дальнейшей термической обработке в муфельной печи при температуре 750°C в течение 4 часов.

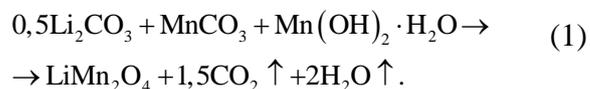
Катодные массы для электрохимических исследований готовили, смешивая синтезированные образцы с карбонизированной сажей и связующим при соотношении компонентов 80:10:10 по массе. Связующим служил раствор порошка Ф-42Л в ацетоне. Все эксперименты по изготовлению электролитов, ячеек и макетных образцов проводили в сухом перчаточном боксе.

Для рентгенофазовых измерений применяли установку DRON-UN1 с применением Co-K α излучения. Характер пиков на рентгенограммах определяли с помощью программы Match! Расчет параметров решетки был проведен методом наименьших квадратов с использованием программы UnitCell. Размеры кристаллитов рассчитывали на основе известного уравнения Шеррера.

Электролит 1M LiClO₄, ЭК:ДМК (1:1) (ЭК – этиленкарбонат, 98%, Aldrich;), (ДМК – диметилкарбонат, 99,9%, Merck), (LiClO₄, Синбиз). Растворители, взятые в эквимолярном соотношении, смешивали с рассчитанным количеством LiClO₄. После растворения соли электролит сушили, используя молекулярные сита. Удельная электропроводность электролита при температуре 20°C составляла 8,62 мСм·см⁻¹. Гальваностатические исследования проводили в макетах элементов дисковой конструкции габаритов 2016 с помощью модулей для циклирования УЗР 0,03–10 (Россия). Потенциодинамические характеристики получены с использованием потенциостата ПИ-50-1, снабженного программатором ПР-8 и самопишущим устройством ПДА-1. Насыпную массу образцов определяли гравиметрически, воспользовавшись аналитическими весами AXIS ANG200C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью гравиметрического метода для всех синтезированных образцов была определена степень превращения исходных продуктов в шпинель. Для этого образцы после выдержки в микроволновой печи взвешивали и при потере массы определяли количество прореагировавших исходных веществ. В большинстве случаев потеря массы составляла (81–90)% от рассчитанной в соответствии с уравнением



Данные термогравиметрического анализа (см. рис. 1) подтверждают результаты гравиметрических измерений. Для исходной смеси (кривая 1) первая незначительная потеря массы начинается при температуре около 100°C и связана с потерей воды, находящейся в исходных компонентах. Процесс, обусловленный разложением исходных соединений лития и марганца, начинается при температуре 310–320°C и заканчивается примерно при 600°C. При этом наблюдается наиболее значительное уменьшение массы из-за выделения газообразных продуктов и паров воды. Дальнейшее повышение температуры не приводит к изменению массы, что свидетельствует о практически полном превращении исходных веществ согласно уравнению (1).

Потеря массы смеси, которая предварительно подвергалась микроволновой термообработке, начинается при температуре ~ 400°C и заканчивается при ~ 460°C. При этом общая потеря массы образца составляет около 5%. Это свидетельствует о том, что примерно 84% всех исходных

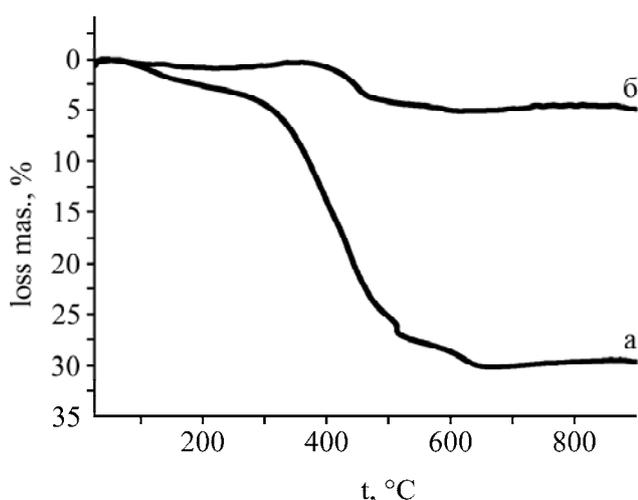
Таблица 1. Составы смесей исходных веществ, используемых в процессе синтеза

Номер образца (смеси)	Исходные соединения	Значение x в соединении $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (по расчету)	Содержание воды в составе исходной смеси, масс.%	Метод синтеза
1	Литий уксуснокислый + марганец углекислый основной	1,05	0*	Микроволновой, термический
2	Литий уксуснокислый – марганец углекислый основной	1,05	40	Микроволновой
3	Литий уксуснокислый – марганец углекислый основной	1,25	40	Микроволновой
4	Литий углекислый – марганец углекислый основной	1,05	52	Микроволновой
5	Литий углекислый – марганец углекислый основной	1,25	52	Микроволновой
6	Литий углекислый – марганец уксуснокислый	1,05	51	Микроволновой
7	Литий углекислый – марганец уксуснокислый	1,25	51	Микроволновой

*) Смесь без предварительного диспергирования.

Таблица 2. Значения параметров кристаллической решетки и размера микрокристаллитов образцов шпинели, синтезированных при микроволновом излучении

Характеристика	$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 1,05$ по расчету)			$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 1,25$ по расчету)		
	Исходные соединения					
	LiAc MnCO_3 (образец 2)	$\text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ MnCO}_3$ (образец 4)	$\text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ Mn(Ac)}_2$ (образец 6)	LiAc MnCO_3 (образец 3)	$\text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ MnCO}_3$ (образец 5)	$\text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ Mn(Ac)}_2$ (образец 7)
Наличие примесей	+	+	+	–	–	+++
Параметр решетки a , Å	8,2414	8,2393	8,232	8,222	8,2231	8,2158
Размеры кристаллитов D , нм	25,6	26,5	26,3	27,5	27,7	26,3

**Рис. 1.** Термограммы образцов $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$: (а) – для исходной смеси № 4, (б) – для смеси № 4 после обработки в микроволновой печи.

компонентов преобразуются в процессе микроволновой обработки в соответствии с уравнением (1).

Согласно результатам рентгенофазового анализа образцов все основные пики отвечают структуре $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. Кроме основных пиков, имелось незначительное количество дополнительных, соответствующих Mn_2O_3 . Наличие примесей может быть обусловлено возникновением локальных перегревов в местах, где электропроводность реагирующих компонентов выше. Этим может объясняться и большее количество примесей в образцах, полученных без предварительного диспергирования.

Результаты расчетов по данным рентгенофазового анализа приведены в табл. 2. Рассчитанные значения параметров кристаллической решетки близки к значениям, характерным для структуры шпинели (8,234 Å). Размеры кристаллитов для синтезированных образцов находились в пределах (25,5–27,7) нм.

На рис. 2 показаны циклические вольтамперные кривые 1-го цикла, полученные для образцов шпинели, синтезированных микровол-

новым методом. На всех вольтамперограммах присутствуют два пика при потенциалах, близких к 4,0 В и 4,1 В. Эти пики характерны для процесса интеркаляции-деинтеркаляции лития в соединении $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. Характер полученных зависимостей свидетельствует о примерно равном соотношении двух фаз, образующихся в процессе заряда (близкие значения высоты пиков на анодной ветви кривой). Процесс разряда также характеризуется наличием двух пиков, являющихся результатом зарядных процессов.

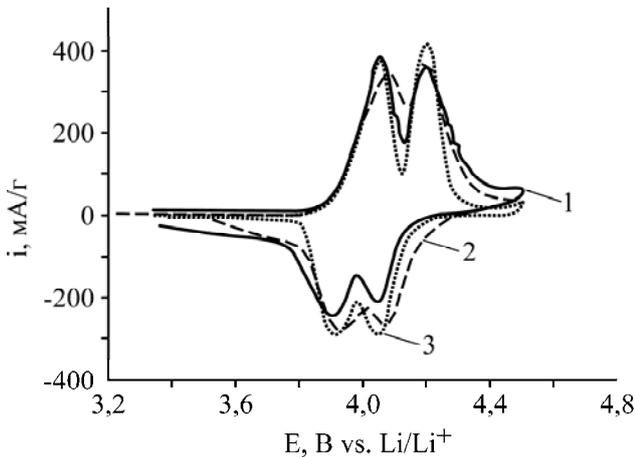


Рис. 2. Вольтамперограммы 1-го цикла для образцов $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, синтезированных микроволновым методом из различных составов исходных смесей: 1 – из смеси № 2; 2 – из смеси № 3; 3 – из смеси № 4. Скорость развертки потенциала – 0,2 мВ/сек.

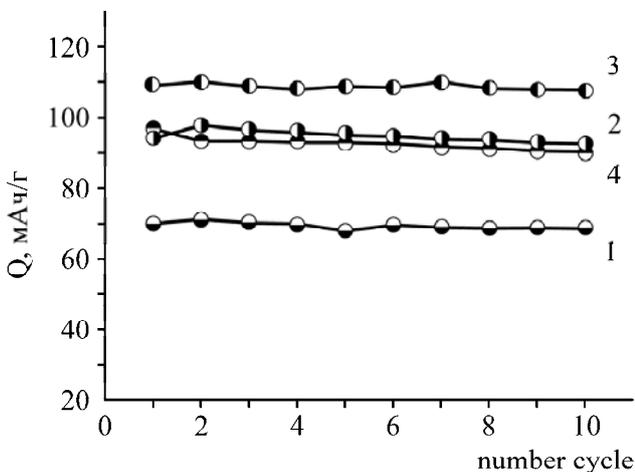


Рис. 3. Зависимость удельной емкости $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ от номера цикла. Кривые 1–3 для шпинели, синтезированной микроволновым методом (1, 2 – при значении x в соединении $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4 = 1,05$; 3 – при значении x в соединении $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4 = 1,25$); 4 – для шпинели, синтезированной высокотемпературным твердофазным методом. Для синтеза использованы смеси № 1, 2 и 3. Плотность тока разряда – 0,2 С, диапазон потенциалов циклирования – 3,0–4,5 В.

Результаты гальваностатического циклирования приведены на рис. 3. Повышение удельной емкости шпинели в процессе циклирования достигается за счет предварительной гомогенизации смеси исходных соединений в воде. Так, у

шпинели, синтезированной микроволновым методом из смеси без предварительного диспергирования (образец 1), удельная емкость Q равна 70 мАч/г. Предварительное диспергирование исходных реагентов в воде (образец 3) позволяет повысить значение Q до 100 мАч/г. Это значение соизмеримо с величиной удельной емкости, полученной для $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, синтезированной высокотемпературным твердофазным методом. Для шпинели $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ со значением $x = 1,25$ удельная емкость составляет 110 мАч/г.

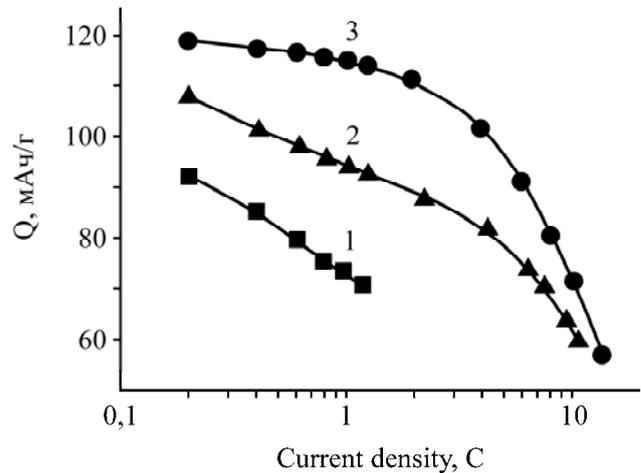


Рис. 4. Зависимость разрядной удельной емкости $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ от плотности тока: 1 – $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, синтезированная твердофазным высокотемпературным методом из смеси ацетата лития и карбоната марганца (смесь 1); 2, 3 – $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, синтезированная микроволновым методом (2 – из смеси ацетата лития и карбоната марганца (смесь 3) и 3 – из смеси карбоната лития и карбоната марганца (смесь 4)). Диапазон потенциалов циклирования – 3,0–4,5 В.

Зависимости удельной емкости от плотности тока для трех различных образцов $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ показаны на рис. 4. При увеличении плотности тока разряда снижение удельной емкости менее характерно для образцов, синтезированных с использованием микроволнового метода (кривые 2 и 3), чем для шпинели, полученной высокотемпературным твердофазным синтезом (кривая 1).

ВЫВОДЫ

1. Использование микроволнового метода позволяет существенно сократить время синтеза шпинели $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. В процессе микроволновой обработки примерно 85% веществ, образующихся в процессе синтеза в виде летучих соединений, удаляется из зоны реакции.

2. Основными примесями, образующимися в процессе синтеза $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ с использованием микроволнового метода, являются оксиды трехвалентного марганца (Mn_2O_3).

3. Максимальная удельная емкость $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, (порядка 120 мАч/г) характерна для образца, полученного из смеси карбонатов лития и марганца при значении $x = 1,05$.

4. Шпинели, синтезированные с использованием микроволнового метода, способны к разряду плотностями тока до 10 С. При этом удельная емкость составляет примерно 70–60 мАч/г.

Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Украины.

ЛИТЕРАТУРА

- Schalkwijk W.A. van, Scrosati B. *Advanced in Lithium-ion Batteries*. New York, Kluwer Academic. Plenum Publishers. 2002. 513 p.
- Taraskon J.M., McKinnon W.R., Coowar F., Boumer T.N., Amatucci G., Gyomard D. Synthesis Conditions and Oxygen Stoichiometry Effects on Li Insertion into the Spinel LiMn_2O_4 . *J. Electrochem. Soc.* 1994, **141**(6), 1421–1431.
- Taraskon J.M., Gyomard D. Li Metal-free Rechargeable Batteries Based on $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ Cathodes ($0 < x < 1$) and Carbon Anodes. *J. Electrochemical Soc.* 1991, **138**(10), 2864–2868.
- Потапенко А.И., Чернухин С.И., Романова И.В., Кириллов С.А. Физико-химические и электрохимические свойства наноразмерного $\text{Li}(\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967})\text{O}_4$. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2011, **2**(2), 175–181.
- Tang W., Wang X.J., Hou Y.Y., Li L.L., Sun H., Zhu Y.S., Bai Y., Wu Y.P., Zhu K., Ree T.van. Nano LiMn_2O_4 as Cathode Material of High Rate Capability for Lithium Ion Batteries. *J. Power Sources*. 2012, **198**, 308–311.
- Ванецев А.С., Третьяков Ю.Д. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов. *Успіхи хімії*. 2007, **76**(5), 435–453.
- US 5,770,018, 1998. 06. 23, M. Yazid Saidi. *Method for Preparing Lithium Manganese Oxide Compounds*.
- Bhat M.Harish, Chakravarty B.P., Ramakrishnan P.A., Lévassieur A., Rao K.J. Microwave Synthesis of Electrode Materials for Lithium Batteries. *Bull. Mater. Sci.* 2000, **23**(6), 461–466.
- Whitfield P.S., Davidson I.J. Microwave Synthesis of $\text{Li}_{1,025}\text{Mn}_{1,975}\text{O}_4$ and $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ ($x = 0.05, 0.15$; $y = 0.05, 0.1$). *J. of the Electrochemical Society*. 2000, **147**(12), 4476–4484.
- Nakayama M., Watanabe K., Ikuta H., Uchimoto Y., Wakihara M. Grain Size Control of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ Cathode Material Using Microwave Synthesis Method. *Solid State Ionics*. 2003, **164**, 35–42.
- Ben-Lin He, Wen-jia Zhou, Shu-Juan Bao, Yan-Yu Liang, Hu-Lin Li. Preparation and Electrochemical Properties of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ by the Microwave-assisted Rheological Phase Method. *J. Electrochemical Acta*. 2007, **2**, 3286–3293.
- E.P. Fu, Yu-Hsiu Su, Cheng-Hsiung Lin, She-Huang Wu. Comparison of the Microwave-induced Combustion and Solid-state Reaction for the Synthesis of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ Powder and their Electrochemical Properties. *Ceramics International*. 2009, **35**, 3463–3468.

Поступила 31.07.12

После доработки 07.11.12

Summary

Structural and electrochemical features of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinel synthesized by the microwave method are described. The thermogravimetric analysis has shown that during microwave synthesis almost 84% of initial reactants undergo chemical transformation associated with the mass loss. Composition of initial components does not influence the heating rate, and the temperature reaches the value 400°C within 15 minutes. X-ray analysis has demonstrated that $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ samples contain impurities of MnO_2 and Mn_2O_3 , the amount of which decreases with increasing concentration of lithium. Electrochemical characteristics of different $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ samples, such as charge-discharge capacity, capacity dependence on the discharge rate and on the cycle number, are discussed.

Keywords: structural and electrochemical features, microwave method, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinel.