

Фазы со структурой шпинели в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{MnO} - \text{MnO}_2$

Г. А. Бузанов, Г. Д. Нипан, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов

Рассмотрены способы синтеза фаз со структурой шпинели тройной системы $\text{Li} - \text{Mn} - \text{O}$. Проанализированы возможности изменения соотношения $\text{Li} : \text{Mn}$ без нарушения гомогенности материала. Построены изотермические диаграммы системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{MnO} - \text{MnO}_2$, позволяющие определить температурные интервалы существования трехкомпонентных фаз при парциальном давлении кислорода менее 100 кПа.

Ключевые слова: синтез, мanganаты, оксиды лития и марганца, литий-марганцевые оксидные шпинели, стабильные фазы.

Введение

Фазы со структурой шпинели, образующиеся в системе $\text{Li} - \text{Mn} - \text{O}$, используются как катодные материалы в компактных литий-ионных аккумуляторах, где в качестве анода применяется интеркалированный литием графит [1]. Сочетание высокой ионной проводимости, обусловленной подвижностью ионов Li^+ в шпинельных структурах, и электронной проводимости позволяет надеяться на создание компактных аккумуляторов большой емкости, однако, вопрос о получении материала заданного состава с воспроизводимыми свойствами остается открытым. Имеющиеся в настоящее время данные о фазовом составе системы фрагментарны [2], противоречивы [3 – 5] и представляют собой совокупные сведения о стабильных и метастабильных состояниях системы.

Получение материалов с воспроизводимыми свойствами опирается на информацию о фазовых состояниях, реализующихся в системе при варьировании температуры и давления, что предполагает построение фазовых диаграмм в координатах температура – давление – состав. Из-за сложности представления фазовых превращений в трехкомпонентной системе $\text{Li} - \text{Mn} - \text{O}$, нами были использованы изотермические сечения в технологически важном концентрационном треугольнике $\text{Li}_2\text{O} - \text{MnO} - \text{MnO}_2$.

Цель работы — оценка способов и параметров синтеза (температуры, парциальные давления кислорода и соотношения $\text{Li} : \text{Mn}$), при которых в системе $\text{Li} - \text{Mn} - \text{O}$ образуются гомогенные шпинели на основе LiMn_2O_4 .

Методика эксперимента

Состав фаз в тройной системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{MnO} - \text{MnO}_2$ зависит от выбора прекурсоров, соотношения между Li и Mn , температуры и парциального давления кислорода синтеза. В качестве прекурсоров при проведении синтезов использовали Mn_2O_3 (оксид марганца (III) ос.ч. 11-2), MnO_2 (оксид марганца (IV)), Li_2CO_3 (карбонат лития ос.ч 10-2), $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (моно-гидрат гидрокисида лития, хч) и мелкодисперсный металлический Li , полученный без применения органических реагентов. MnO получали при прокаливании в течение 2 ч ацетата $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при 300°C в атмосфере аргона высокой чистоты марки 5,5. Синтезы проводили в токе кислорода ($P_{\text{O}_2} \sim 100$ кПа), на воздухе ($P_{\text{O}_2} \sim 21$ кПа), в токе аргона высокой чистоты ($P_{\text{O}_2} \sim 0,3$ кПа), в вакууме ($P_{\text{O}_2} \sim 10^{-5}$ кПа) и в восстановительной атмосфере 5 % H_2 + 95 % Ar ($P_{\text{H}_2} \sim 5$ кПа). Для синтеза на воздухе использовали муфельную печь Nabertherm L5/11, в остальных случаях — кварцевую трубку-реактор диаметром 20 мм, помещенную в горизонтальную трубчатую печь сопротивления (контроль температуры осу-

ществляли с помощью ВРТ-101, платина-платинородиевой термопары). Исходную смесь переносили в размольный стакан вибрационной мельницы Retsch MM-400 (нержавеющая сталь, объем 25 мл, стальные шары диаметром 2-6 мм). Соотношение масс шаров и прекурсоров составляло примерно 20:1. Механохимическую активацию (МХА) смеси проводили в течении 20 мин при частоте 30 Гц. Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов осуществляли на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance ($\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение с никелевым фильтром) в интервале углов 2θ 10 – 80° в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного монокристаллического кремния. Совмещенный термогравиметрический (ТГ) анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на комплексе SDT Q600 V8.3 Build 101 в разных газовых средах до 1273 К. Скорость нагрева составляла 20 град./мин, скорость газового потока — 100 мл/мин. Операции, проведение которых требовало сухой и/или инертной атмосферы проводили в боксе СПЕКС ГБ03М.

Результаты

В системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{MnO} - \text{MnO}_2$ существует ряд стабильных трехкомпонентных фаз: моноклинная Li_2MnO_3 , низкотемпературная шпинель, шпинель с кубической структурой $\text{c-LiMn}_2\text{O}_4$, высокотемпературная тетрагональная фаза $\text{t-LiMn}_2\text{O}_4$, орторомбическая фаза LiMn_2O_4 , моноклинный твердый раствор Li_xMnO_2 ($0,33 \leq x \leq 0,96$), твердый раствор на основе Mn_3O_4 и твердый раствор на основе MnO .

Li_2MnO_3 легко образуется на воздухе после МХА с последующим отжигом смеси Li_2CO_3 с Mn_2O_3 (973 К, 2 ч) и/или MnO_2 (873 К, 2 ч). При отжиге в токе кислорода O_2 (873 К, 2 ч) фаза остается гомогенной. Отжиг в токе газовой смеси 5% H_2 – 95% Ar при низких температурах (423 К, 6 ч) также не приводит к изменениям, однако, при повышении температуры (873 К, 2 ч) происходит распад фазы с образованием LiMn_2O_4 (орторомб.) и твердого раствора на основе MnO (Li замещает Mn более чем на 10%).

$\text{LiMn}_{1.25+x}\text{O}_4$ -фаза со структурой кубической шпинели, остается гомогенной в интервале $0 \leq x \leq 2$. После МХА смеси Li_2CO_3 как с Mn_2O_3 так и с MnO_2 и отжига на воздухе (873 К, 2 ч) получены образцы составов $\text{LiMn}_{1.25}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.75}\text{O}_4$ и LiMn_2O_4 (рис. 1). Последний сохраняется при отжиге в кислороде (873 К, 2 ч), но после обработки в токе аргона высокой чистоты (1223 К, 2 ч) целиком распадается на LiMn_2O_4 (орторомб.), LiMn_2O_4 (тетр.) и Mn_3O_4 . Шпинель LiMn_2O_4 со стехиометрическим соотношением катионов $\text{Li}:\text{Mn} = 1:2$ может быть

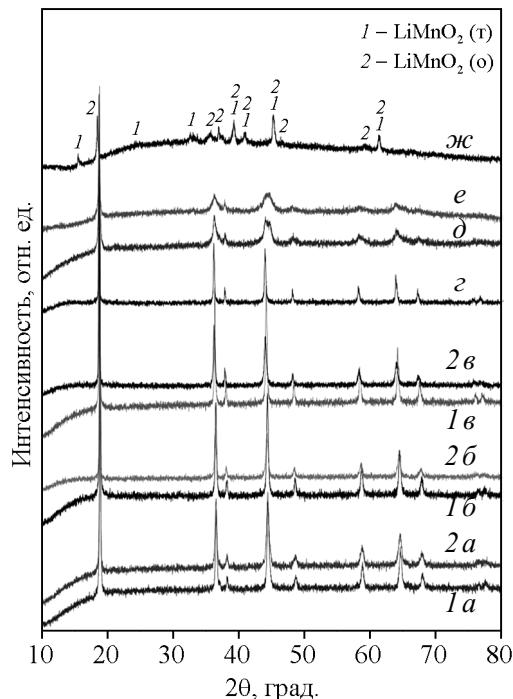


Рис. 1. Дифрактограммы фаз со структурой шпинели: *a* – $\text{LiMn}_{1.25}\text{O}_4$, *b* – $\text{LiMn}_{1.5}\text{O}_4$, *c* – $\text{LiMn}_{1.75}\text{O}_4$, полученных из Mn_2O_3 (*1a*, *1b*, *1c*) и MnO_2 (*2a*, *2b*), *д* – стехиометрический состав LiMn_2O_4 ; *ж* – $\text{Li}_{2.8}\text{Mn}_2\text{O}_4$, полученные литированием.

интекалирована литием (литирована) ниже 300 К. Нами использована обработка исходной стехиометрической шпинели мелкодисперсным литием при 553 К в атмосфере аргона высокой чистоты в течении 1 – 1,5 ч с последующим отжигом на воздухе при той же температуре продолжительностью 1 ч. Таким способом удается получить однородные образцы составов $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ с $x \leq 1,2$ со структурой шпинели (рис. 1). Дифрактограммы свидетельствуют, что при литировании наблюдается тетрагональное искажение кубической решетки шпинели. При значениях x порядка 1,8, то есть при суммарном содержании лития, соответствующему брутто-составу " $\text{Li}_{2.8}\text{Mn}_2\text{O}_4$ " и аналогичной обработке образцов происходит распад фазы LiMn_2O_4 на $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_2\text{O}_2$ двух модификаций — тетрагональной и орторомбической (рис. 1).

LiMn_2O_4 синтезировали в атмосфере аргона при температурах 673 – 973 К после МХА смесей Li_2CO_3 или $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с Mn_2O_3 .

Были предприняты попытки прямого синтеза $\text{Li}_{0.33}\text{MnO}_2$. При отжиге смеси Li_2CO_3 и MnO_2 на воздухе (773 К, 2 ч) образовались фазы LiMn_2O_4 и Mn_2O_3 , Li и MnO_2 в вакууме (773 К, 10^{-3} мм рт.ст, 1 ч) — фаза LiMn_2O_4 и Mn_3O_4 .

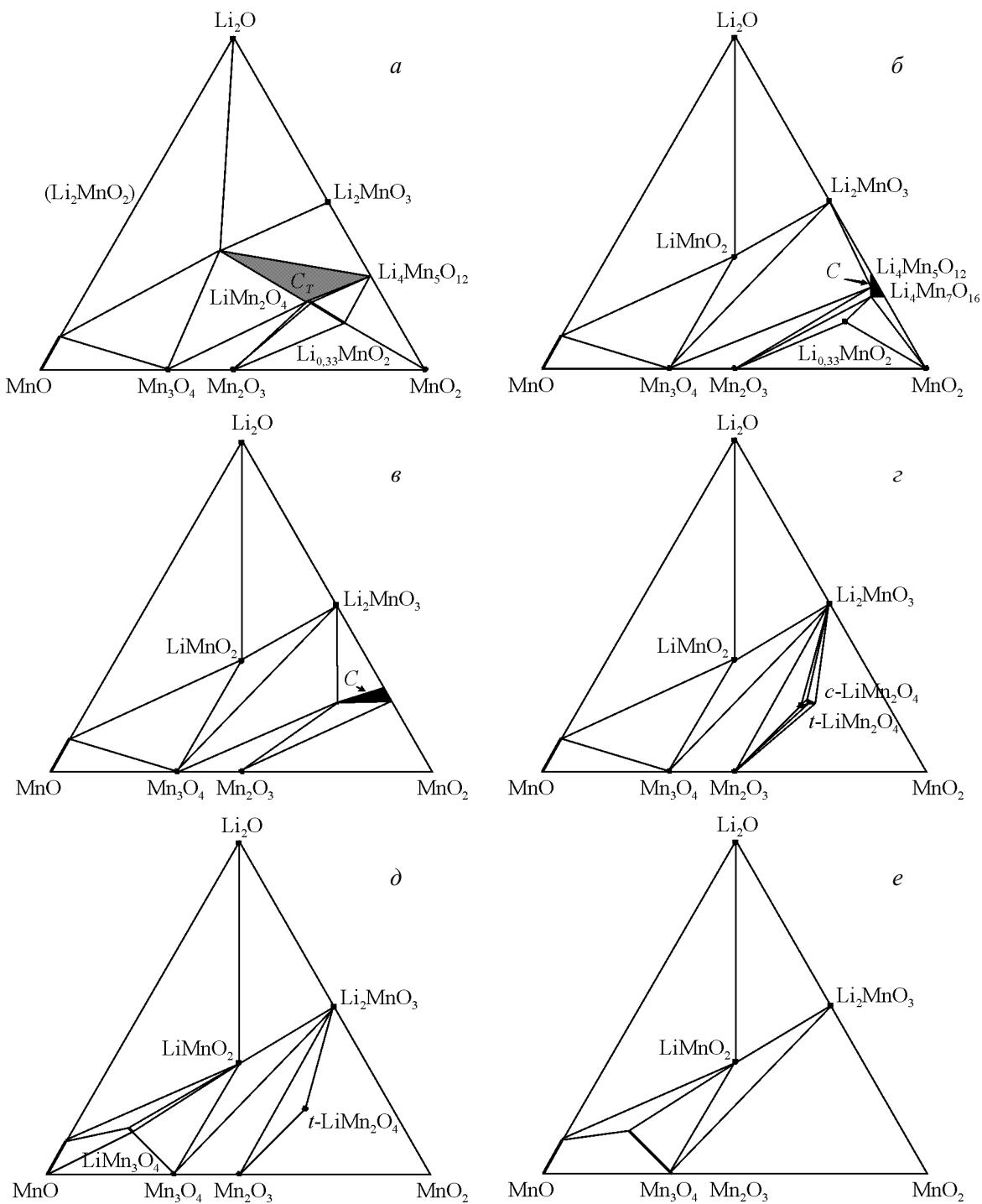


Рис. 2. Изотермические диаграммы системы $Li_2O - MnO - MnO_2$: $a - T = 570$ K; $b - T = 670$ K; $c - T = 870$ K; $d - T = 1130$ K; $e - T = 1270$ K.

Отдельный интерес представляло изучение разреза $Li_2O - MnO$. Гомогенную смесь металлического Li и Mn_2O_3 ($Li : Mn = 1 : 1$) отжигали в аргоне (673 K, 2 ч), при этом образовались фазы Li_2O , Mn_2O_3

и Mn_3O_4 . Для получения фазы “ Li_2MnO_2 ” [6] смесь $LiOH \cdot H_2O$ и MnO ($Li : Mn = 2 : 1$) отжигали в аргоне (873 K, 2 ч), при этом образовались фазы $LiMnO_2$ (орторомб.), твердого раствора $Mn(Li)O$ и осталась

часть непрореагированного $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. При отжиге в аргоне (1173 К, 2 ч) смеси Li_2CO_3 и MnO ($\text{Li} : \text{Mn} = 2 : 1$), сохранялся Li_2CO_3 и образовывался твердый раствор на основе MnO . Существование фазы Li_6MnO_4 [7] не подтвердилось, более того, анализ работы показывает, что на дифрактограмме представлена не гомогенная фаза, а многофазная смесь.

Обсуждение

Для представления фазовых состояний трехкомпонентной системы использованы ключевые изотермические сечения $p - T - x - y$ фазовой диаграммы $\text{Li} - \text{Mn} - \text{O}$ (парциальное давление кислорода 21 кПа, температуры 570, 670, 870, 930, 1170 и 1270 К), ограниченные концентрационным треугольником $\text{Li}_2\text{O} - \text{MnO} - \text{MnO}_2$ (рис. 2). При построении $x - y$ -сечений не учитывали кислородную нестехиометрию кристаллических фаз. За рамками настоящего исследования остались метастабильные состояния с участием Mn_5O_8 [8], $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ [9], $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ [10], Li_2MnO_2 [6] и Li_3MnO_4 [11], а также образование или увеличение областей твердых растворов мanganатов при электрохимической интеркаляции или деинтеркаляции лития [12]. Рассмотрим изотермические сечения представленные на рис. 2.

На рис. 2а ниже 570 К, существует шпинель C_T , кристаллическая решетка которой имеет тетрагональное искажение. C_T -область представлена затемненным треугольником с вершинами $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{Li}_{2.2}\text{Mn}_2\text{O}_4 - \text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$. Фаза C_T образуется при интеркаляции шпинели с помощью металлического лития [13] или его органических соединений [11]. В нашей работе применяли мелкодисперсный литий, получаемый при разложении неорганического соединения непосредственно в процессе интеркаляции. В качестве термодинамически стабильный модификации MnO_2 рассматривали пиролюзит $\beta\text{-MnO}_2$ со структурой рутила [14]. Кроме того, на сечении присутствуют твердый раствор Li_xMnO_2 ($0,33 \leq x \leq 0,96$) с моноклинной структурой [2] и твердый раствор на основе MnO , в котором, по нашим данным Li замещает Mn более чем на 10 мол. %. По данным [15] замещение может достигать 50 %.

На рис. 2б выше 570 К, низкотемпературная фаза C_T исчезает и образуются орторомбическая фаза LiMnO_2 и кубическая шпинель C (зачерненный треугольник). Область Li_xMnO_2 ($0,33 \leq x \leq 0,96$) сжимается в точку.

Рис. 2в — дальнейшее увеличение температуры, приводит к разложению Li_xMnO_2 и распространению C -фазы внутрь концентрационного треугольника

$\text{Li}_2\text{O} - \text{MnO} - \text{MnO}_2$. Пиролюзит $\beta\text{-MnO}_2$ выше 700 К не образуется.

При достижении стехиометрического состава LiMn_2O_4 (рис. 2г) происходит полиморфное превращение кубическая фаза $\text{c-LiMn}_2\text{O}_4 \leftrightarrow$ тетрагональная фаза $\text{t-LiMn}_2\text{O}_4$.

Рис. 2д — завершается твердофазный переход $\text{c-LiMn}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{t-LiMn}_2\text{O}_4$ и образуется шпинель LiMn_3O_4 [16], родственная Mn_3O_4 .

Рис. 2е — перестают существовать биксбит Mn_2O_3 и $\text{t-LiMn}_2\text{O}_4$, возникает твердый раствор $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$.

Выводы

Представлены способы синтеза и оценены температуры, парциальные давления кислорода и соотношения $\text{Li} : \text{Mn}$, при которых в системе $\text{Li} - \text{Mn} - \text{O}$ образуются гомогенные шпинели.

Построены изотермические диаграммы системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{MnO} - \text{MnO}_2$, позволяющие определить температурные интервалы существования трехкомпонентных фаз при парциальном давлении кислорода менее 100 кПа.

Аналитические исследования выполнены в ЦКП “Исследовательский научно-аналитический центр ФГУП “ИРЕА” при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.595.21.0001 от 22 августа 2014 года. (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI59514X0001).

References

1. Thackeray M.M. Manganese oxides for lithium batteries. *Progress in Solid State Chem.*, 1997, vol. 25, no. 1 – 2, pp. 1 – 71.
2. Huggins R.A. *Advanced Batteries*. Springer, 2009, 474 p.
3. Paulsen J.M., Dahn J.R. Phase diagram of $\text{Li} - \text{Mn} - \text{O}$ spinel in air. *Chem. Mater.*, 1999, vol. 11, no. 11, pp. 3065 – 3079.
4. Tsuji T., Umakoshi H., Yamamura Y. Thermodynamic properties of undoped and Fe-doped LiMn_2O_4 at high temperature. *J. Phys. Chem. Solids.*, 2005, vol. 66, no. 2 – 4, pp. 283 – 287.
5. Luo C., Martin M. Stability and defect structure of spinels $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-8}$: I. In situ investigations on the stability field of the spinel phase. *J. Mater. Sci.*, 2007, vol. 42, pp. 1955 – 1964.
6. Cho J., Kim T.J., Park B. The effect of a metal-oxide coating on the cycling behavior at 55 °C in orthorhombic LiMnO_2 cathode materials. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, no. 3, pp. 288 – 292.

7. Narukava S., Takeda Y., Nishijima M., Imanishi N., Yamamoto O., Tabuchi M. Anti-fluorite type Li_6CoO_4 , Li_6FeO_4 , and Li_6MnO_4 as the cathode for lithium secondary batteries. *Solid State Ionics*, 1999, vol. 122, no. 1 – 4, pp. 59 – 64.
8. Oswald H.R., Feitknecht W., Wampetich M.J. Crystal data of Mn_5O_8 and $Cd_2Mn_3O_8$. *Nature*, 1965, vol. 207, no. 4992, p. 72.
9. Palos A.I., Anne M., Strobel P. Topotactic reactions, structural studies, and lithium intercalation in cation-deficient spinels with formula close to $Li_2Mn_4O_9$. *J. Solid State Chem.*, 2001, vol. 160, no. 1, pp. 108 – 117.
10. Tang X., Huang B., He Y. Phase transition of lithiated-spinel $Li_2Mn_2O_4$ at high temperature. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, vol. 16, no. 2, pp. 438 – 444.
11. Saint J.A., Doeuff M.M., Reed J. Synthesis and electrochemistry of Li_3MnO_4 : Mn in the +5 oxidation state. *J. Power Sources*, 2007, vol. 172, pp. 189 – 197.
12. Thackeray M.M. Spinel electrodes for lithium batteries. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1999, vol. 82, no. 12, pp. 3347 – 3354.
13. Gao Y., Yakovleva M., Fitch K.B. Lithium manganese compounds and methods of making the same. US 2014/0077127 A1, Mar. 20, 2014
14. Johnson C.S. Development and utility manganese oxides as cathodes in lithium batteries. *J. Power Sources*, 2007, vol. 165, no. 2, pp. 559 – 565.
15. Massarotto V., Capsoni D., Bini M. Stability of $LiMn_2O_4$ and new high temperature phases in air, O_2 and N_2 . *Solid. State. Commun.*, 2002, vol. 122, pp. 317 – 322.
16. Lowe M.A., Gao J., Abruna H. In Operando X-Ray of the conversion reaction in lithium battery anodes. *J. Mater. Chem. A*, 2013, v. 1, no. 6, p. 2094 – 2103.

Статья поступила в редакцию 10.06.2015 г.

Бузанов Григорий Алексеевич — ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (119991, Москва, Ленинский пр. 31), научный сотрудник, специалист в области неорганической химии, неорганического синтеза, специальных методов неорганической химии, физико-химического анализа, гетерогенных систем, фазовых равновесий, химии гидридов. E-mail: gbuzanov@yandex.ru.

Нипан Георгий Донатович — ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (119991, Москва, Ленинский пр. 31), ведущий научный сотрудник, доктор химических наук, специалист в области физической химии, неорганической химии, фазовых равновесий, неорганического синтеза, физико-химического анализа, гетерогенных систем. E-mail: nipan@igic.ras.ru.

Жижин Константин Юрьевич — ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (119991, Москва, Ленинский пр. 31), доктор химических наук, профессор, заместитель директора по научной работе, специалист в области неорганической химии, неорганического синтеза, специальных методов неорганической химии, химии гидридов, химии бороводородов. E-mail: kyuzhizhin@igic.ras.ru.

Кузнецов Николай Тимофеевич — ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (119991, Москва, Ленинский пр. 31), академик Российской академии наук, заведующий лабораторией, специалист в области неорганической химии, неорганического синтеза, специальных методов неорганической химии, химии гидридов, химии бороводородов. E-mail: ntkuz@igic.ras.ru.

Phases in the $\text{Li}_2\text{O} - \text{MnO} - \text{MnO}_2$ system with spinel structure

G. A. Buzanov, G. D. Nipan, K. Yu. Zhizhin, N. T. Kuznetsov

The article presents the methods of synthesis of phases with the spinel structure of the ternary system $\text{Li} - \text{Mn} - \text{O}$. The possibility of changing the ratio $\text{Li} : \text{Mn}$ without breaking the homogeneity of the material was analyzed. The isothermal charts of the system $\text{Li}_2\text{O} - \text{MnO} - \text{MnO}_2$, which allow to determine the temperature ranges of ternary phases at partial oxygen pressures below 100 kPa were built.

Key words: synthesis, manganates, lithium and manganese oxides, lithium-manganese oxide spinels, stable phases.

Buzanov Grigorii — Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of sciences (IGIC RAS, 31 Leninskiy prospect, Moscow 119991, Russia), research assistant Laboratory of light elements and clusters chemistry, e-mail: gbuzanov@yandex.ru.

Nipan Georgii — Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of sciences (IGIC RAS, 31 Leninskiy prospect, Moscow 119991, Russia), Laboratory of semiconducting and dielectric materials, chief research assistant. E-mail: nipan@igic.ras.ru.

Zhizhin Konstantin — Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of sciences (IGIC RAS, 31 Leninskiy prospect, Moscow 119991, Russia), Laboratory of light elements and clusters chemistry, deputy director on scientific work. E-mail: zhizhin@igic.ras.ru.

Kuznetsov Nikolai — Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of sciences (IGIC RAS, 31 Leninskiy prospect, Moscow 119991, Russia), Laboratory of light elements and clusters chemistry, academician, head of the laboratory. E-mail: ntkuz@igic.ras.ru.