

УДК 621.355

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЛІТІЙ-ВМІСНОГО ДИОКСИДУ МАНГАНУ

Студ. Б. Мазур, гр. БТЕ-2-14
Науковий керівник доц. І.С. Макєєва
Київський національний університет технологій та дизайну

Мета і завдання. Для збільшення енергоємності диоксиду мангану та здатності до зворотного втручання літію в апротонних органічних розчинниках проводяться роботи по модернізації самого диоксиду мангану. Метою роботи було синтезувати шпинельну фазу, яка допускає зворотне втручання літію без суттєвої зміни структури. Для цього потрібно було виконати наступні завдання: провести синтез подвійних оксидів системи Li-Mn-O та вивчити їх фізико-хімічні властивості.

Об'єкт та предмет дослідження. Об'єктом дослідження були подвійні оксиди системи Li-Mn-O. Предметом дослідження були властивості таких систем.

Методи та засоби дослідження. Електрохімічний синтез проводили при кімнатній температурі з електроліту на основі сульфату мангану, невеликих кількостей плавикової кислоти та гідроксиду літію [1]. Застосовували поліетиленовий електролізер без діафрагми з платиновим анодом та сталевим катодом.

Рентгенофазовий аналіз електродних матеріалів досліджували з рентгенівської дифракції зразків на приладах ДРОН-3 і ДРОН-4 із MoK_α -, CuK_α -випромінюваннями. Швидкість реєстрації складала 4 град/хв. Параметри решітки диоксиду мангану визначали за допомогою програми для комп'ютерної обробки порошкових рентгенограм Powder Cell for Windows v 2.3 [2].

Наукова новизна та практичне значення отриманих результатів. Показано, що нестехіометричний диоксид мангану, отриманий електросинтезом з флуорвмісного електроліту здатний до подальших перетворень з утворенням важливих продуктів для практичного використання. Нові сполуки в системі Li-Mn-O - $x\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MnO}_2$ здатні до зворотного електрохімічного обміну катіонами Li^+ в апротонних органічних електролітах.

Результати дослідження. Аналіз властивостей катодних матеріалів на основі диоксиду мангану дозволяє зробити висновок про можливість створення літієвих вторинних джерел струму, що володіють досить високою розрядною напругою і питомою ємністю, високою питомою енергією, хорошою оборотністю при циклуванні, підвищеним ресурсом роботи. Це також дозволить знизити вартість і поліпшити екологічні характеристики джерел струму.

Тому в нашій роботі ми спробували розробити надійний та нескладний метод синтезу літій-марганцевого матеріалу, який можливо використати в акумуляторах системи Li/MnO₂. Була спроба синтезу електрохімічним методом, тому що він є одним з найбільш потужних і одночасно простих методів отримання неорганічних наноструктурованих матеріалів із заданими властивостями.

Для синтезу перспективним реагентом є гідроксид літію, який випускається промисловістю. Співвідношення компонентів для дослідів вибирали на основі наступних умов. По-перше, вміст гідроксиду літію повинен бути достатнім для повного окислення мангану у нестехіометричному оксиді до чотирьох валентного стану. По-друге, з літературних даних [3] з точки зору циклування катодного матеріалу оптимальне співвідношення Li/Mn знаходиться в межах 0,2 - 0,3. При такому складі утворюється $\text{Li}_{0,4-0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$, яка має найбільшу електрохімічну активність.



Результати хімічного аналізу отриманих продуктів наведені в табл. 1. Отримані зразки (1,2,3) мають високий вміст трьох валентного мангану - в середньому 6%, причому його вміст є вищим порівняно з електролітичним діоксидом мангану (зразок 4), синтезованим у відсутності добавки Li^+ .

Таблиця 1 – Хімічний аналіз зразків діоксиду мангану, допованих йонами літію

Зразок	$\text{Mn}_{\text{загальний}}$	Mn^{4+}	Mn^{3+}	$\text{Li}^+ \cdot 10^{-4}$
	%			
1	56,8	50,0	6,8	5,0
2	56,0	49,94	6,1	4,0
3	58,0	53,10	4,9	8,0
4	56,2	50,8	5,4	-

В умовах експерименту анодний продукт без добавки іонів літію відповідав напіваморфній $\gamma\text{-MnO}_2$. Введення іонів літію стабілізує структурний тип голландіту, де іони літію займають порожнини тунельної структури. Всі зразки складаються з наноструктурованих одновимірних структур діаметром до 10-15 нм з відношенням довжина/ширина до 100.

Електронно-графічно, при збільшенні зображення на компараторі, вдалося зафіксувати присутність нової фази в зразках у невеликій кількості. Вона є дрібнокристалічною і впорядкованою, що впливає з дуже тонких не розмитих рефлексів на електронограмі. Методом теоретичного моделювання порошкової рентгенограми оцінено вміст нової фази в зразку за допомогою програми Powder Cell. Ця програма дозволяє аналізувати експериментальні рентгенограми багатозначних зразків. Виявилось, що вміст нової фази не перевищує 5% для зразка 3.

Висновки. Електрохімічним методом із фторидних електролітів синтезовані зразки діоксиду мангану, доповані йонами літію. Методами хімічного аналізу та рентгенівської дифракції дослідили їх фізико-хімічні властивості. Комп'ютерною обробкою рентгенограм виявлено, що слід враховувати наявність широкого спектру фазових станів у такому оксидному матеріалі, але виявлення деталей їх природи потребує подальших досліджень.

Ключові слова: хімічні джерела струму, катодний матеріал, шпинельна фаза.

ЛІТЕРАТУРА

1. Г.В. Сокольський., Н.Д. Іванова, С.В. Іванов, Є.І. Болдирев. Фазові перетворення оксидно-манганової системи в продуктах анодного електросинтезу з фторидних електролітів у присутності йонів літію // Укр. хім. журн. 2009. Т. 75. №10. С. 115– 119.
2. <http://www.iucr.ac.uk>, programmed by Werner Kraus & Gert Nolze (BAM Berlin), Federal Institute for Materials Research and Testing, Lab. BAM-I.33: X-Ray Structure and Phase Analysis.
3. Improvement of lithium-containing manganese dioxide (CDMO) as a positive material for lithium secondary batteries / T. Nohma, J. Yamamoto, I. Nakane, N. Furucawa//J. Power Sources, 1992. -39, №1.- P.51-57.