

Thermally synthesized  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$   
oxides for anodes of Mg-battery with  
Mg-perchlorate electrolyte based on dimethylformamid

Apostolova R.D., Savchenko A.S.

*Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine,  
Gagarin ave, 8, 49005*

According to the literature, nanometer  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  oxides, together with nanometer electrically conductive fillers, are capable of providing a high discharge capacity at high rate of discharge in an electrolyte with a narrow window of electrochemical stability in anodes for a magnesium battery. Since the use of nanometer manganese-oxide compounds is associated with a threat to human health, the possibility of using synthesized oxides of  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  with a particle size above the submicron level for anodes of magnesium batteries in magnesium-perchlorate electrolyte based on dimethylformamide solvent using impedance spectroscopy was studied with Mg-counterelectrode. Discharge capacity of  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  with Norit electrically conductive filler equals to 200 mAh/g. The electrolyte used does not provide effective electrochemical conversion of Mg.

Термически синтезированные оксиды  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$   
для анодов Mg-батареи с Mg-перхлоратным электролитом на  
основе диметилформамида

Апостолова Р.Д., Савченко А.С.

*Украинский Государственный Университет Химической Технологии, Днепро,  
Украина, пр. Гагарина, 8, 49005*

## 1. Введение

Диоксид  $MnO_2$  относят к перспективным катодным материалам для магниевой батареи, которая предлагается взамен литиевой как более безопасная, энергоемкая и дешевая. Оксиды марганца  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  не

проявляют электрохимической активности в катодах литиевой и магниевой батарей. Совсем недавно обнаружили способность указанных Mn-оксидов к эффективному электрохимическому преобразованию в анодах литиевой и магниевой батарей [1, 2]. Их высокая разрядная емкость и скоростная способность проявляются при использовании нанометровых частиц активного материала в совокупности с нанометровыми электропроводящими наполнителями. Успех был достигнут при использовании магниевого электролита с Al-фенильным комплексом (APC) на основе эфирных растворителей [3]. APC-электролит обладает узким окном электрохимической стабильности, и он не пригоден для магниевых батарей с высоко-вольтовыми катодными материалами, предназначенных для замены литиевых батарей. Поиск подходящего электролита для высоко-вольтовых катодных материалов ведут разработчики магниевой батареи.

В данной работе апробировали магний-перхлоратный электролит, основанный на растворителе диметилформамид применительно к оксидам  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  и Mg. Поскольку использование нанометровых марганец-оксидных соединений сопряжено с угрозой для здоровья человека, в работе изучена возможность использования синтезированных оксидов  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  с размером частиц выше субмикронного уровня для анодов магниевых батарей, с применением импедансной спектроскопии.

## 2. Экспериментальная часть

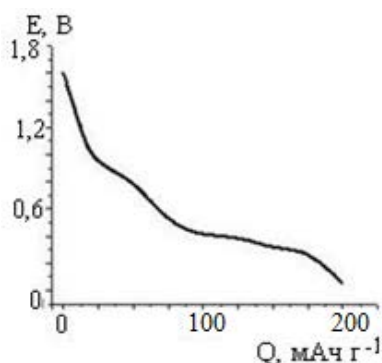
Оксиды  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  получены термическим разложением  $MnO_2$  при  $900^\circ C$  с последующим быстрым охлаждением. По данным рентгенофазового анализа, проведенного на установке ДРОН-2, в продукте синтеза содержится смесь оксидов  $Mn_2O_3$  (70%),  $Mn_3O_4$  (30%). Размер кристаллитов – 79,9 нм. Синтезированные оксиды исследовали с магниевым противоэлектродом (Mg 96,96) размером  $1 \times 1$  см в электролите 1 моль·л<sup>-1</sup>  $Mg(ClO_4)_2$ , выдержан над цеолитами 4Å – (Иодобром,), диметилформамид (ДМФ) – Sigma-Aldrich. Оксиды марганца  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  использовали в композиции с электропроводящим наполнителем Norit A SUPRA USP с удельной

поверхностью  $1900 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , успешно апробированным в композиции со шпинелью  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [4]. Были изготовлены электроды, в составе которых, %: ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) – 80, Norit – 10, фторпластовое связующее Ф4Д – 10. Их сушили при температуре  $250^\circ \text{C}$  (7–8 ч).

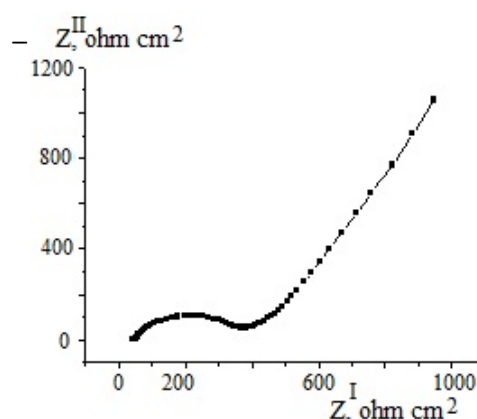
Заряд-разрядные характеристики электродов получены на испытательном стенде с программным обеспечением в гальваностатическом процессе. Импедансные спектры регистрировали и анализировали с использованием программ ZPlot, ZView (Version 2.1 b) в частотном ряду 100 кГц–10 мГц. Два адекватных исследуемых электрода поляризовали с помощью двух магниевых противоэлектродов. Годографы импеданса двух аналогичных противоэлектродов в контакте с электролитом снимали в зависимости от потенциала электродов в квазиравновесных условиях на радиометре VoltaLab PGZ 301.

### 3. Результаты и их обсуждение

Напряжение разомкнутой цепи системы композитный ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  Norit)-электрод /  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , ДМФ / Mg находится в пределах 1,7–1,9 В. Ее разрядный профиль подобен профилю нанометровых оксидов марганца, представленных в литературных источниках. Начальный спад напряжения сменяется протяженным участком вблизи 0,4–0,2 В (Рис.1).



**Рис. 1.** Стартовая кривая магнетизации ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , Norit) в магниевом электролите при плотности тока  $20 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ .



**Рис. 2.** Годограф импеданса двух электродов ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , Norit), разделенных Mg-электролитом.

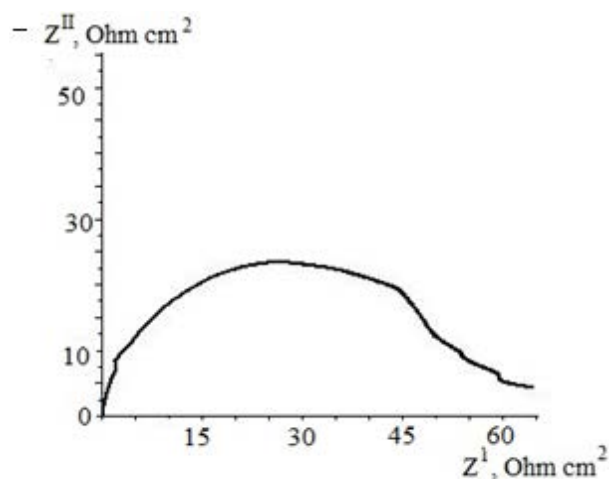
Эффективность электрохимического преобразования композитного электрода с магниевым противэлектродом зависит от трех основных составляющих в числе прочих: Mg-электрода, ( $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ , Norit)-электрода и электролита. Для определения их индивидуального участия в процессе магнезирования привлечена импедансная спектроскопия. В импедансных исследованиях проанализированы годографы импеданса композитного и магниевых электродов в контакте с электролитом, а также системы композитный электрод / электролит / магниевый электрод.

Годограф импеданса двух электродов ( $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ , Norit), разделенных слоем электролита (1 мм), представляет дугу окружности в высоко-, среднечастотной области, переходящую в линейный шлейф в низкочастотной области (рис. 2). Двухэлектродная система, простая в техничном исполнении, позволяет исключить влияние электрода сравнения, используемого в импедансометрии, изменяющегося в контакте с электролитом. Годограф импеданса двух электродов-аналогов гомогенного состава представляет дугу с параметрами слагаемых двух электродов. В данном случае годограф импеданса является характеристикой ( $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ , Norit)-электрода с поверхностью равной двум исследуемым электродам. Нелинейный участок годографа импеданса (Рис. 2) аппроксимируется электрической схемой, в которой последовательно соединяются омическое сопротивление  $R_0=20 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  (отнесенное к сопротивлению электролита) и сопротивление переноса заряда через границу электрод / электролит  $R$ , шунтированное емкостью геометрической поверхности раздела  $C$ . В исходном состоянии электродов  $R_1=175 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ,  $C_1=6,17 \text{ мкФ}\cdot\text{см}^{-2}$ , в конце разряда  $R_1\geq 500 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ,  $C_1=4,37 \text{ мкФ}\cdot\text{см}^{-2}$ . Индекс 1 относится к параметрам одного электрода.

В годографе импеданса двух магниевых электродов, разделенных слоем электролита в 1 мм, имеется одна большая дуга окружности, траектория которой искажается в низкочастотной области (Рис.3).

Значение эффективного сопротивления переноса заряда, ограничиваемого барьерным сопротивлением поверхностных эффектов на Mg-электроде, превышает значение  $R_1$  композитного электрода на два порядка.

Годограф импеданса системы практически совпадает с годографом импеданса магниевое электрода. Доля участия композитного электрода в сопротивлении переноса заряда системы составляет 2-3%.



**Рис. 3.** Годограф импеданса двух Mg-электродов, разделенных электролитом.

#### 4. Заключение

Известно, что электрохимические характеристики электродного материала зависят от многих факторов, в числе которых один из важнейших – способ синтеза материала. В данном исследовании использован традиционный термический способ. Его достоинством является техническая простота изготовления материала. Но к недостаткам относится агломерация частиц синтезируемого материала, возрастающая с повышением температуры. В данном исследовании, оксидам  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ , термически синтезированным при  $900^\circ C$ , изначально трудно конкурировать с нанометровыми аналогами, представленными в литературе как перспективные кандидаты в анодные материалы для магниевой батареи, способной заменить литиевую батарею. Кроме того, трудность определяется необходимостью поиска электролита, совместимого в этом случае с синтезированным марганец-оксидным материалом и магнием.

Полученные результаты термически синтезированного материала показали возможность получения разрядной емкости в магний-перхлоратном электролите, основанном на растворителе диметилформамид, с магниевым противоэлектродом, достигающую 200 мАч/г. Импедансные исследования оксидов  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  в контакте с электролитом позволяют оценить его ток обмена по данным сопротивления переноса заряда через поверхность раздела электрод / электролит. Она оценивается порядком  $10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>.

Данные импедансной спектроскопии магниевого электрода в контакте с электролитом свидетельствуют о неудовлетворительной совместимости Mg-электрода с Mg-перхлоратным электролитом, основанным на диметилформамиде и ограничивающим потенциальные возможности термически синтезированного электродного материала. Для окончательной оценки пригодности используемого в работе электролита для композиции ( $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ , Norit) в аноде магний-ионной батареи необходимы в дальнейшем исследования с подходящим катодным материалом, оптимизированным по массе.

Статья подготовлена в рамках проекта № 42/170790 «Развитие энергоемких источников энергии, основанных на украинских магниевых и марганцевых сырьевых материалах для инновационного приборостроения» при поддержке Министерства Образования и Науки Украины.

### **Литература**

- [1] Yue J., Gu X., Chen L., Wang N., Jiang X., Xu H., Yang J., Qian Y. General synthesis of hollow  $MnO_2$ ,  $Mn_3O_4$  and  $MnO$  nanospheres as superior anode materials for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 17421.
- [2] Wang L., Asheim K., Vullum P.E., Svensson A.M., Vullum-Bruer F. Sponge-Like Porous Manganese (II,III) Oxide as a Highly Efficient Cathode Material for Rechargeable Magnesium Ion Batteries *Chem. Mater.*, 2016, **28**, pp. 6459–6470.
- [3] Wang L., Wang Z., Vullum P.E., Selbach S., Svensson A.M., Vullum-Bruer F. Solvent-Controlled Charge Storage Mechanisms of Spinel Oxide Electrodes in Mg Organohaloaluminate Electrolytes. *Nano Lett.*, Just Accepted Manuscript DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b03978 Publication Date (Web): 19 Dec 2017 Downloaded from <http://pubs.acs.org> on December 20, 2017.
- [4] Apostolova R., Peskov R., Shembel' E. Features of electrochemical transformations of  $LiMn_2O_4$  composition with Norit carbon filler in a model lithium accumulator. *Surf. Engineer. Appl. Electrochem.*, 2015, **3**, pp.296–303.