

УДК 546.34+546.711

А.Є. Шпак, Ю.О. Андрійко,
Н.Є. Власенко, О.О. Андрійко

ТВЕРДОФАЗНИЙ СИНТЕЗ СТАБІЛЬНИХ СПОЛУК СИСТЕМИ Li–Mn–O

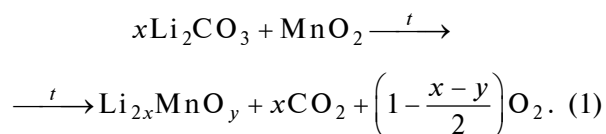
Вступ

Оксидні сполуки мангану відрізняються надзвичайною різноманітністю форм і властивостей, що зумовлено як можливістю існування ступенів окиснення цього елемента від +2 до +7, так і утворенням різноманітних поліморфних модифікацій. Так, лише сполук із формулою MnO_2 нараховується більше десяти, оксиди в інших ступенях окиснення також можуть існувати в двох і більше кристалічних модифікаціях [1].

Ще більша кількість оксидних сполук утворюється в складніших системах, що містять катіони лужного металу. З таких сполук в останні роки значну увагу викликають складні оксиди системи Li–Mn–O з огляду на можливість застосування деяких із них як активних матеріалів хімічних джерел струму [2, 3]. У таких електрохімічно активних сполуках манган знаходиться в ступені окиснення +3 (орторомбічний $LiMnO_2$ [4–7]), +4 (продукт електрохімічної екстракції літію із структури $LiMn_2O_4$, відомий як λ - MnO_2 , а також деякі фази системи Li_2O – MnO_2 [8–11], отримані при температурах не вище 300–350 °С або в проміжному ступені між +3 і +4 (сполука із структурою шпінелі $LiMn_2O_4$ [12–16]). Відомі й інші сполуки цієї системи, які не є електрохімічно активними як моноклінний Li_2MnO_3 [17] або стабільні лише при наявності молекул води в кристалічній структурі, як, наприклад, перманганат літію $LiMnO_4 \cdot 3H_2O$ [8, 11].

Відомо кілька методів синтезу літій-манганових оксидних сполук, серед яких найбільш поширеним є керамічний (твердофазний) метод, що використовує спікання оксидів мангану з карбонатом або гідроксидом літію. Цей метод є простим і надійним, однак його універсальність викликає сумніви, оскільки він потребує використання температур 700–800 °С або вищих, при яких деякі з вказаних вище сполук можуть бути нестійкими.

Механізм високотемпературних реакцій, що відбуваються в реакційних сумішах карбонат літію–оксид мангану різного складу, детально не вивчався. Виходячи із загальних міркувань (враховуючи кислотні властивості оксиду мангану, що призведе до витіснення CO_2 , а також можливість зміни ступеня окиснення мангану) загальну схему реакції при наявності кисню повітря можна записати у вигляді



Згідно із схемою (1), склад продуктів, що утворюються, має залежати від початкового співвідношення реагентів і умов синтезу (режим нагрівання, температура, навколишня атмосфера). Таких даних, однак, в літературі нами не знайдено.

Постановка задачі

У статті вивчалась твердофазна взаємодія карбонату літію з оксидом мангану (IV). Головною метою було встановити кінцеві продукти, що утворюються при нагріванні на повітрі і, по можливості, з'ясувати механізм їх утворення в процесі цієї взаємодії. Такі дані необхідні для оцінки можливостей і меж застосування твердофазного синтезу для отримання оксидів системи Li–Mn–O з потрібними властивостями.

Експериментальна частина

Взаємодія в сумішах Li_2CO_3 – MnO_2 досліджувалась методом термічного аналізу з реєстрацією температурних (T , DTA) і термогравіметричних кривих втрати маси за допомогою дериватографа фірми МОМ (Угорщина). Умови запису термограм були такими: платиновий тигель, атмосфера повітря, наважка 300–320 мг, швидкість нагрівання 6 °С/хв, максимальна температура 900 °С.

Використовувались карбонат літію марки ХЧ і електролітичний γ - MnO_2 з вмістом основної речовини не менше 98 %. Вони попередньо просушувались впродовж двох годин, змішувались у необхідних пропорціях і ретельно перетирались в агатовій ступці.

Продукти взаємодії досліджувались методом рентгенофазового аналізу за допомогою дифрактометра ДРОН-3М з $Cu\ K\alpha$ -випроміню-

ванням, а також хімічним аналізом на вміст активного кисню. Суть останнього методу полягає в розчиненні наважки зразка в концентрованій соляній кислоті при наявності йодиду калію з наступним титруванням йоду, що утворився, розчином тіосульфату натрію. За цих умов манган переходить у розчин із ступенем окиснення +2, а значить, кількість йоду еквівалентна зміні ступеня окиснення мангану, що дає можливість розрахувати вміст кисню у вихідному зразку $\text{Li}_{2x}\text{MnO}_y$.

Результати та їх обговорення

На рис. 1 показані термограми кількох сумішей, а також вихідних компонентів Li_2CO_3 і $\gamma\text{-MnO}_2$. Як випливає з наведених даних, взаємодія у всіх випадках повністю завершується при температурі близько 800°C . Про склад утворених продуктів можна судити, виходячи з кінцевої втрати маси зразків. Графік

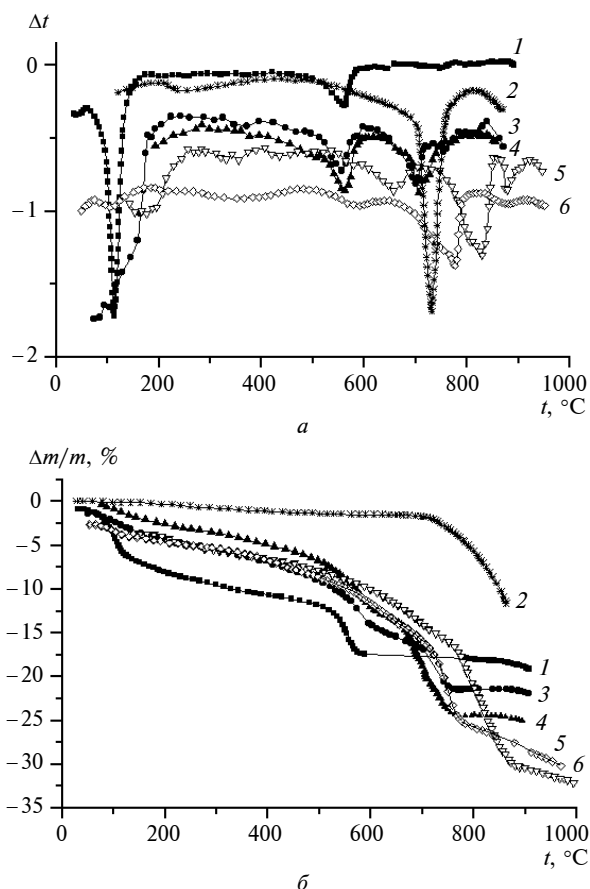


Рис. 1. Термограми сумішей $\text{MnO}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$: DTA (а) і втрата маси (б); 1 – MnO_2 ; 2 – Li_2CO_3 ; 3 – Li/Mn 1:2; 4 – Li/Mn 1:1; 5 – Li/Mn 2:1; 6 – Li/Mn 3:1. Швидкість нагрівання – $6^\circ\text{C}/\text{хв}$

залежності кінцевої втрати маси від початкового складу реакційної суміші, за виключенням хімічно зв'язаної вологи в $\gamma\text{-MnO}_2$, наведений на рис. 2. Як видно з цієї побудови, втрата маси максимальна для зразка з атомним співвідношенням $\text{Li/Mn} = 2$.

Прямі лінії на рис. 2 відповідають теоретично розрахованій втраті маси, що спостерігалась би, коли б ступінь окиснення мангану в утворених продуктах становив відповідно +4 ($\text{Li}_2\text{O-MnO}_2$), +3 ($\text{Li}_2\text{O-Mn}_2\text{O}_3$) або +2 ($\text{Li}_2\text{O-MnO}$).

Як впливає з рис. 2, втрата маси зразків з атомним співвідношенням $\text{Li/Mn} < 2$ відповідає складам всередині трикутника $\text{Li}_2\text{O-MnO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$. Отже, для цієї області складів ступені окиснення атомів мангану в утворених продуктах знаходяться в межах від +3 до +4. Як випливає з кривих DTA (див. рис. 1), в цих продуктах карбонат літію відсутній, оскільки при $\text{Li/Mn} \leq 2$ піки, що відповідають його плавленню, на термограмах не спостерігаються. Навпаки, на кривих DTA складів з $\text{Li/Mn} > 2$ чітко видно ендотермічний ефект плавлення Li_2CO_3 при 720°C .

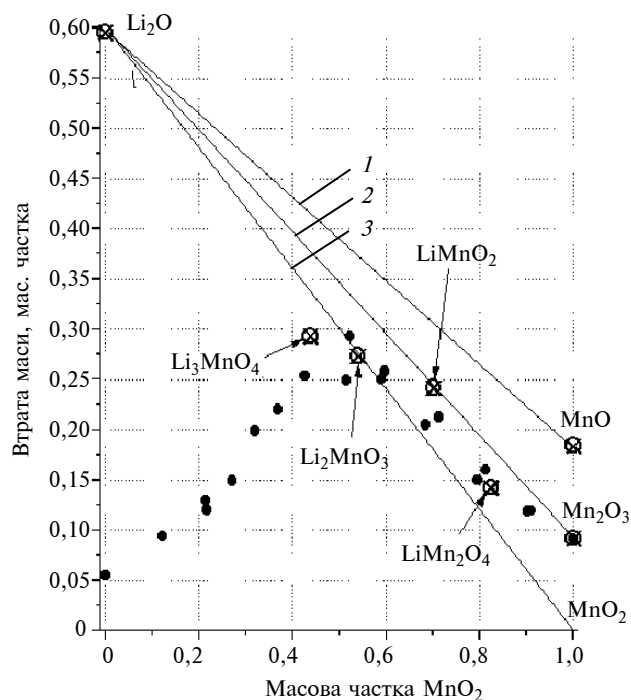


Рис. 2. Кінцеві втрати маси зразків $\text{MnO}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ при 900°C . Прямі 1, 2, 3 відповідають складам бінарних систем $\text{MnO-Li}_2\text{O}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ і $\text{MnO}_2\text{-Li}_2\text{O}$

Таким чином, аналіз даних диференціально-термічного і термогравіметричного дослідження наводить на думку, що кінцевим продуктом взаємодії в сумішах, збагачених карбонатом літію, є сполука з атомним співвідношенням $\text{Li}/\text{Mn} = 2$, очевидно, це – манганат (IV) літію Li_2MnO_3 . При меншому вмісті карбонату літію, ймовірно, утворюється відома сполука LiMn_2O_4 . Розраховані втрати маси, що відповідають утворенню цих двох сполук, знаходяться в межах похибки отриманих експериментальних значень (див. рис. 2). Утворення інших сполук (зокрема, показаних на рисунку манганатів (V) або (III)), малоймовірно.

Ці попередні висновки повністю підтверджуються даними рентгенофазового аналізу, наведеними на рис. 3. Дифрактограми зразків, отриманих спіканням компонентів при 850°C в діапазоні молярного складу 50–80 % MnO_2 , містять лише піки, що відповідають фазам літій-манганової шпінелі LiMn_2O_4 (JCPDS file 18-736) і манганату (IV) Li_2MnO_3 (JCPDS files 18-737, 27-1252). Фаза манганату (IV) виявляється візуально у вигляді рудувато-червоних вкраплень на фоні темносірих кристалів шпінелі.

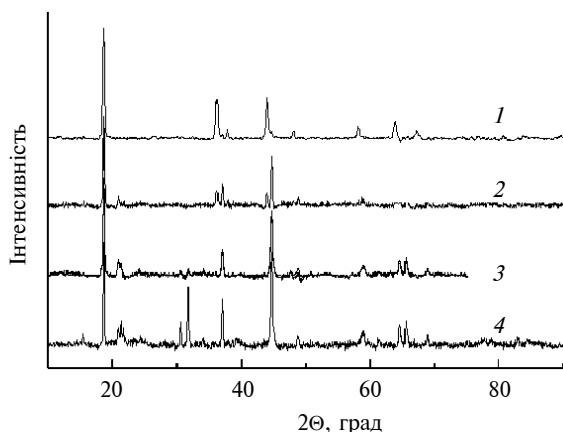
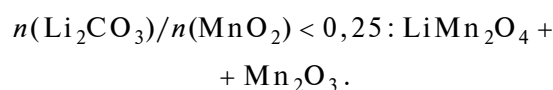
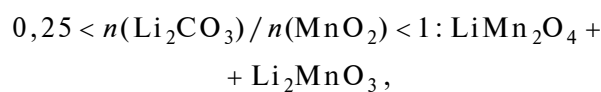
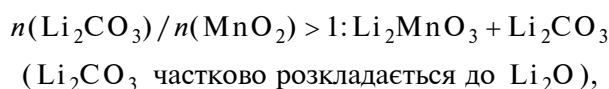


Рис. 3. Рентгенограми продуктів молярної взаємодії MnO_2 і Li_2CO_3 : 1 – 80 % MnO_2 (LiMn_2O_4); 2 – 70 % MnO_2 ($\text{Li}_2\text{MnO}_3 + \text{LiMn}_2\text{O}_4$); 3 – 50 % MnO_2 (Li_2MnO_3); 4 – 35 % MnO_2 ($\text{Li}_2\text{MnO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$)

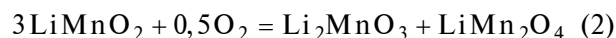
Піки, що відповідають фазі вільного карбонату літію (JCPDS file 22-1141), з'являються на дифрактограмах при молярному вмісті MnO_2 у вихідній суміші менше, ніж 50 %. У свою чергу, рефлекси, що відповідають фазі кубічного Mn_2O_3 (JCPDS file 10-69), можна

побачити на дифрактограмах, якщо молярний вміст MnO_2 перевищує 80 %.

Таким чином, залежно від складу реакційної суміші карбонат літію взаємодіє з оксидом мангану (IV) при нагріванні на повітрі до 850°C з утворенням таких стабільних продуктів:



Будь-які інші сполуки, відомі для системи Li-Mn-O , крім вказаних вище, будуть розкладатися при нагріванні на повітрі до $800\text{--}850^\circ\text{C}$. Зокрема, орторомбічний LiMnO_2 буде окиснюватися за реакцією



з утворенням еквімолярної суміші манганату (IV) і шпінелі, як це показано графічно на рис. 4. Іншими словами, лінія $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{Mn}_2\text{O}_3$ є стабільним перетином трикутника складів системи Li-Mn-O при $800\text{--}850^\circ\text{C}$ і атмосферному тиску

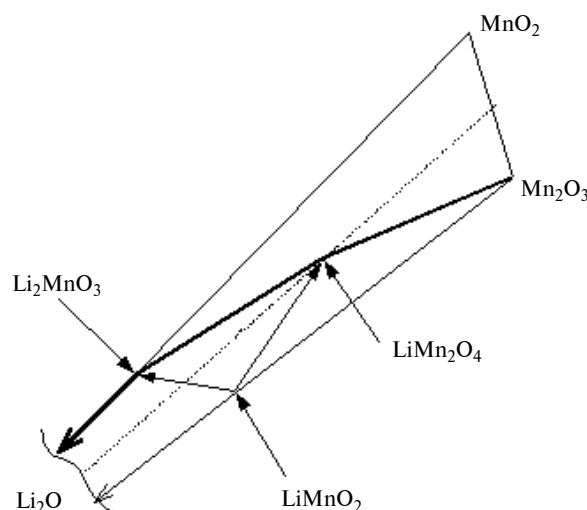


Рис. 4. Лінія $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{Mn}_2\text{O}_3$ (у збільшеному масштабі), що є стабільним перетином потрійної системи Li-Mn-O при атмосферному тиску кисню та температурі $800\text{--}900^\circ\text{C}$

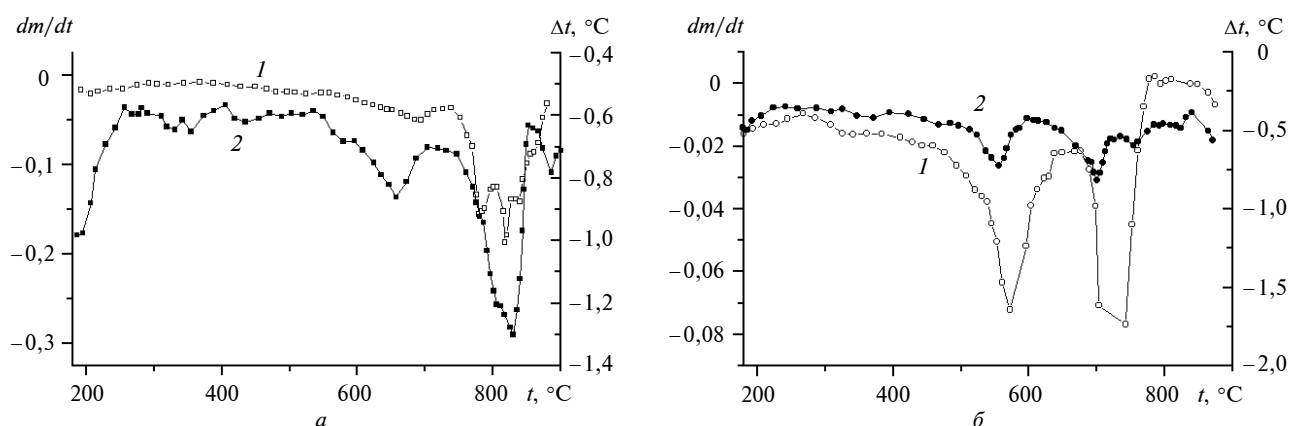
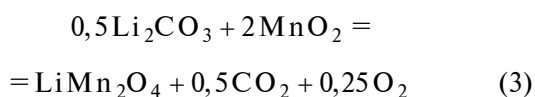


Рис. 5. Диференціальні криві втрати маси (1) та температури (2) для зразків з атомним співвідношенням Li:Mn: а – 2:1; б – 1:2

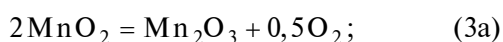
кисню (див. рис. 4). Цей висновок має враховуватися при розробці методів синтезу оксидів літію-мангану (зокрема, літій-манганової шпінелі).

Реакції утворення сполук LiMn_2O_4 і Li_2MnO_3 в даній системі складні і містять як мінімум дві стадії, які чітко можна помітити на диференціальних кривих температури і втрати маси (рис. 5). Так, сумарна реакція в суміші з атомним співвідношенням Li/Mn 1:2

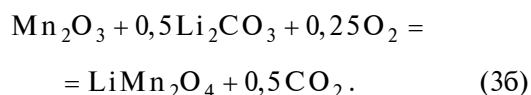


містить дві стадії – при 560–580 і 720–740 °C (рис. 5), які, за нашими припущеннями, можуть бути записані у вигляді таких реакцій:

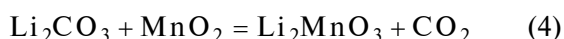
1) розклад оксиду мангану при 560–580 °C



2) утворення шпінелі при 720–740 °C

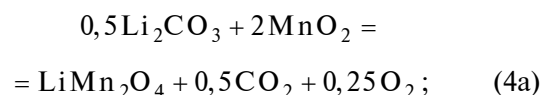


Реакція, що відповідає утворенню манганату (суміш Li/Mn 2:1),

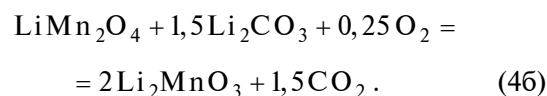


починається при вищих температурах і також відбувається у дві стадії – при 640–660 і 820–850 °C. Послідовність реакцій, яким відповідають експериментальні втрати маси на кожній стадії, може бути передана такою схемою:

а) утворення шпінелі



б) реакція надлишкового карбонату літію із шпінеллю



Висновки

У реакційній суміші оксид мангану (IV)–карбонат літію при нагріванні в атмосфері повітря до 800–850 °C утворюються залежно від вихідного молярного складу такі продукти:

1) від 0 до 50 % MnO_2 : манганат (IV) літію (Li_2MnO_3) (реакція (4)) і залишається надлишковий Li_2CO_3 , що не прореагував;

2) від 50 до 80 % MnO_2 : манганат (IV) літію (Li_2MnO_3) і літій-манганова шпінель (LiMn_2O_4) (реакції (3a), (3b) і (4)); взаємодія відбувається через стадію утворення оксиду мангану (III) при термічному розкладі MnO_2 , після чого останній реагує з карбонатом літію одразу ж після початку його плавлення;

3) 80 % MnO_2 і більше: літій-манганова шпінель (LiMn_2O_4) і оксид мангану (III) (Mn_2O_3).

Інші відомі сполуки системи Li–Mn–O термічно не стабільні при атмосферному тиску кисню і при нагріванні до 800–850 °C розкладатимуться з утворенням вказаних вище стабільних сполук.

А.Е. Шпак, Ю.А. Андрийко, Н.Е. Власенко,
А.А. Андрийко

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ СТАБИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ Li–Mn–O

Методами термического, рентгенофазового и химического анализа изучено химическое взаимодействие, происходящее при спекании оксида марганца (Mn_2O_3) с карбонатом лития (Li_2CO_3) в воздушной атмосфере. Установлено, что в температурном интервале 700–900 °C образуются в зависимости от состава всего три термодинамически стабильных соединения – оксид марганца (III) (Mn_2O_3), манганат (IV) лития (Li_2MnO_3) и смешанный оксид $LiMn_2O_4$ со структурой шпинели. Многие другие соединения системы Li–Mn–O в этих условиях нестабильны и не могут быть синтезированы твердофазными методами.

A.Ye. Shpak, Yu.O. Andriyko, N.Ye. Vlasenko,
O.O. Andriiko

SOLID-STATE SYNTHESIS OF STABLE SUBSTANCES Li–Mn–O SYSTEM

By employing thermal, X-ray diffraction and chemical analysis, we study chemical reactions, which occur at heating manganese oxide (Mn_2O_3) with lithium carbonate (Li_2CO_3) on air. We reveal that only three thermodynamically stable substances – manganese (III) oxide (Mn_2O_3), lithium manganate (Li_2MnO_3) and mixed oxide $LiMn_2O_4$ with spinel structure – can be formed at 700–900 °C temperature ranges. Many other known substances of Li–Mn–O system are unstable under these conditions and cannot be obtained by solid-state methods.

1. Greenwood N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. – Oxford: Pergamon. – 1984. – P. 1218–1220.
2. Handbook of Batteries / D. Linden(Ed.) McGraw-Hill, 2002.
3. Du Pasquier A., Blyr A., Courjal P. et al. Mechanism for limited 55 °C storage performance of $Li_{1,05}Mn_{1,95}O_4$ // J. Electrochem. Soc. – 1999. – **146** (2). – 428 p.
4. Reimers J.N., Fuller E.W., Rossen E., Dahn J.R. Synthesis and electrochemical studies of $LiMnO_2$ prepared at low temperatures // Ibid. – 1993. – **140**. – P. 3396.
5. Koetschau I., Richard M.N., Dahn J.R. et al. Orthorhombic $LiMnO_2$ as a high capacity cathode for Li-ion cells // Ibid. – 1995. – **142**. – P. 2906.
6. Crouguennec L., Deniard P., Brec R. Electrochemical cyclability of orthorhombic $LiMnO_2$ // Ibid. – 1997. – **144**. – P. 3323.
7. Myung S.T., Komaba S., Kumagai N. Orthorhombic $LiMnO_2$ as a High Capacity Cathode for Lithium-Ion Battery Synthesized by Hydrothermal Route at 170 °C // Chemistry Letters. – 2001. – **1**. – P. 80–81.
8. Присяжний В.Д., Андрийко А.А., Чмиленко Н.А. Литированные оксиды марганца как материалы положительного электрода литиевого аккумулятора // Электрохимическая энергетика. – 2001. – **1**, № 1-2. – С. 73.
9. Nohma T., Saito T., Furukawa N., Ikeda H. Manganese oxides for a lithium secondary battery – composite dimensional manganese oxide (CDMO) // J. Power Sources. – 1989. – **26**. – P. 389.
10. Nohma T., Yamamoto Y., Nakane I., Furukawa N. Improvement of lithium-containing manganese dioxide (composite dimensional manganese oxide: CDMO) as positive material for lithium secondary batteries // Ibid. – 1992. – **39**. – P. 51.
11. Andriiko A.A., Nyrkova L.J., Chmilenko N.A. et al. New ternary Li–Mn–O compounds capable of reversible Li intercalation // Solid State Ionics. – 1996. – **86-88**. – P. 805.
12. Tarascon J.M., Wang E., Shokoohi F. et al. The spinel phase of $LiMn_2O_4$ as a cathode in secondary lithium cells // J. Electrochem. Soc. – 1991. – **138**. – P. 2859.
13. Gummow R.J., De Kock A., Thackeray M.M. Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells // Solid State Ionics. – 1994. – **69**. – P. 59–67.
14. Abiko H., Hibino M., Kudo T. Anomaly in the potential-composition profile of a $LiMn_2O_4$ spinel at low temperature // Ibid. – 2000. – **135**. – P. 115–120.
15. Dong H.J., Seung M.O. Electrolyte effects on spinel dissolution and cathodic capacity losses in 4V $Li/Li_xMn_2O_4$ rechargeable cells // J. Electrochem. Soc. – 1997. – **144**. – P. 3342–3348.
16. Thackeray M.M., De Kock A., Rossouw M.N. et al. Spinel electrodes from the Li–Mn–O system for rechargeable lithium battery applications // Ibid. – 1992. – **139**. – P. 363.
17. Strobel A.P., Lambert-Andron A.B. Crystallographic and magnetic structure of Li_2MnO_3 // J. of Solid State Chemistry. – 1988. – **75**. – P. 90–98.