Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

На правах рукописи

БУЗАНОВ Григорий Алексеевич

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ С УЧАСТИЕМ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ Li-Mn-O

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук **НИПАН Георгий Донатович**

Содержание

Ввеоение	4
Глава І. Литературный обзор	6
I.1. Система Li-O	6
I.2. Система Mn-O	10
I.3. Стабильные кристаллические фазы системы Li-Mn-O	15
I.4. Применение трехкомпонентных кристаллических фаз системы Li-M	In-O 21
I.4.1. Литий-ионные вторичные перезаряжаемые источники тока	21
I.4.2. Применение в катализе	25
I.5. Фазовые диаграммы системы Li-Mn-O	27
Глава II	36
II.1. Методическая часть	36
II.1.1. Инструментальные методы анализа	36
II.1.2. Прекурсоры	37
II.1.3. Газовые среды для синтезов с различным парциальным давление	2м
кислорода и водорода	38
II.1.4. Твердофазный синтез	38
II.1.5. Механохимическая активация (MXA)	40
II.2. Экспериментальная часть	47
II.2.1. Область с высоким содержанием лития	47
II.2.2. Соотношение Li:Mn=2:1	48
$II.2.3$. Твердые растворы $Li_{2+x}MnO_{3+\delta}$	50
II.2.4. Фазы со структурой шпинели в системе Li-Mn-O	56
$II.2.5.\ $ Карбонатный способ получения литированных шпинелей Li_{1+x} М	$n_2O_{4+\delta}59$
$\it II.2.6$. Гидридный способ получения литированных шпинелей $\it Li_{1+x}Mn_2C$) _{4+δ} 61
II.2.7. Область с высоким содержанием марганца	65
II.3. Результаты и обсуждение	68
II.3.1. Квазибинарный разрез Li ₂ O-MnO	70
II.3.3. Разрез Li ₂ O-MnO ₂ . Li ₂ MnO ₃	75
II.3.4. Кубическая шпинель LiMn ₂ O ₄	76

$II.3.5.\ K$ арбонатный способ получения литированных шпинелей $Li_{1+x}M$	$n_2O_{4+\delta}80$
$II.3.6.\ \Gamma$ идридный способ литирования шпинелей $Li_{1+x}Mn_2O_{4+\delta}$	87
$II.3.7.\ Твердые\ растворы\ Li_{1-x}Mn_2O_4\ldots$	96
II.3.8. Разрез Li ₂ O-Mn ₂ O ₃	98
II.3.9. Р-Т-проекция Р-Т-х-у-фазовой диаграммы системы Li-Mn-O	104
$II.3.10.\ Изотермические сечения системы Li_2O ext{-}MnO ext{-}MnO_2$	105
Выводы	110
Литература	111
Приложение	133

Введение

Современные технологии неразрывно связаны с созданием материалов, обладающих стабильной воспроизводимостью. Даже в двухкомпонентной системе с различной летучестью компонентов незначительные флуктуации температуры и давления при синтезе оказывают заметное влияние на элементный и фазовый состав и, как следствие, на физико-химические свойства получаемого продукта. Кроме того, отклонения от исходного состава могут возникнуть при изменении температуры и давления во время эксплуатации материала. Особенно это актуально для систем, в которых один из компонентов- переходным металл, а проявляющих несколько устойчивых степеней окисления.

Полностью описать фазовые состояния многокомпонентной системы можно с помощью экспериментально построенной фазовой диаграммы стабильных состояний (единственной для данной системы) в координатах давление-тампература-состав, которая позволяет определить возможные условия синтеза и эксплуатации материала многокомпонентной системы.

Однако, в реальных системах возникают метастабильные состояния. Из принципиальных основ физико-химического анализа следует, что в случае реализации метастабильных состояний в системе, каждое равновесие характеризуется отдельной частной диаграммой метастабильных состояний. Полный анализ фазовых состояний реальной многокомпонентной системы требует исследования метастабильных состояний и построения метастабильных диаграмм с их участием. Должное внимание построению фазовых диаграмм необходимо уделять во всех случаях, независимо от того, является ли получаемый материал стабильным или метастабильным.

Интерес к фазам системы Li-Mn-O, в первую очередь, обусловлен созданием и развитием эффективных и безопасных литий-ионных аккумуляторов электрической энергии. Несмотря на огромное число работ по этой технологически важной системе, в настоящее время они представляют

разрозненный массив данных. Развитие этого направления свелось к изучению электрохимических характеристик фаз, полученных и модифицированных различными способами.

Близость структур и уникальные свойства компонентов этой системы создают обстоятельства для возникновения ряда метастабильных состояний. Зачастую, исследователи этой технологически важной системы не делают стабильными и метастабильными состояниями, между значительной мере препятствует развитию систематического прикладного материаловедению для этой системы. Для успешного развития должен быть решен целый ряд технических и материаловедческих задач. Однако, ключевым звеном является систематическое изучение и создание работоспособных материалов с предсказуемыми и воспроизводимыми свойствами, что невозможно без применения подходов классического физико-химического анализа. В контексте электрохимического применения, изучение фазовых равновесий с участием метастабильных фаз представляет важную задачу, поскольку для таких материалов предполагается работа в условиях, далеких от равновесных. Следует заметить, что в электрохимически активных материалах в качестве четвертого параметра, помимо давления, температуры и концентраций, определяющий фазовый состав и структуру в конкретных условиях, важное значение имеет электрический потенциал. На данный момент, к сожалению, не существует подхода, объединяющего все эти факторы, позволяющего прогнозировать поведение системы. Кроме того, несмотря на обилие данных по фазам системы Li-Mn-O, незаслуженно мало уделено внимание каталитическим свойствам этих фаз.

Настоящая работа посвящена исследованию стабильных и метастабильных состояний в системе Li-Mn-O и фазовых равновесий с их участем.

Глава І. Литературный обзор

Обзор данных, имеющихся по тройной системе Li-Mn-O следует начать с рассмотрения бинарных систем Li-O, Mn-O.

I.1. Система Li-O

В литературе имеются сведения о существовании 6 фаз в бинарной системе Li-O: α -Li, β -Li [1], Li₂O [2], Li₂O₂ [3], LiO₂ [4] и Li₃O₂ [5] (табл. 1).

При давлении 1 атм. и 80 К низкотемпературная α -модификация Li (ГПУ) трансформируется в β -модификацию с КПУ (табл.1). Металлический литий плавится при 453,6 К (1 атм.), при этом давление пара над жидким литием составляет 2,3·10⁻¹³ атм., давление пара в 1 атм. достигается лишь при 1623 К. При комнатной температуре (298 K) давление пара над металлическим литием крайне мало и составляет всего 6·10⁻²³ атм [6]. Испарение лития в заметных количествах начинается при температурах выше 700 К (рис.1). В паре над расплавом лития присутствуют молекулы Li и Li₂, причем доля последних с ростом температуры возрастает (0,3% и 3,15% при 800 и 1200 К, соответственно) [6].

Растворимость кислорода в твердом литии практически не наблюдается, в то время как при 973 К жидкий металл, насыщенный ${\rm Li_2O}$ (твердый при данной температуре) содержит, по данным [7], не более 0,45 ат.% растворенного кислорода.

Фаза	Точечная группа	Структур- ный тип	Параметры элементарной ячейки, нм		Примеча- ния	Ссылка		
	труппа	пыи тип	а	b	c	пил		
Li ₂ O	Fm 3m	CaF ₂	0,4611	ı	-	При 298 К	[2]	
Li ₃ O ₂	-	1	1,084	1,284	1,036	При 298 К	[5]	
Li ₂ O ₂	P 6	1	0,3142	1	0,7650	При 298 К	[3]	
LiO ₂	Pnnm	FeS_2	0,591	0,494	0,438	При 196 К	[4]	

Табл. 1. Кристаллографические данные бинарных фаз системы Li-O.

Наиболее технологически важным и термически стабильным соединением является оксид лития Li_2O , который плавится без разложения при атмосферном

давлении и имеет температуру плавления 1843 К по данным [1], и 1711 К по данным [8]. В литературе опубликован обширный массив исследований по изучению испарения оксида лития, которые различаются способами исследования равновесий $Li_2O_{(TR)}$ -пар, аппаратным оформлением эксперимента, материалами, исходными препаратами оксида лития, условиями проведения экспериментов а также расчетными моделями. При исследовании летучести оксида лития в [9], было обнаружено значительное увеличение летучести оксида лития при наличии Данный паров воды. факт нашел подтверждение [10],где спектрометрически были обнаружены частицы $LiOH_{(r)}$, $(LiOH)_{2(r)}$, $(LiOH)_{3(r)}$, образующиеся при взаимодействии Li₂O обуславливающие массоперенос в паровую фазу. Это обстоятельство, отчасти, делает LiOH и его гидрат не самым удобным литиевым прекурсором, что будет рассмотрено далее. Интересно отметить, что авторами данного исследования эксперименты по следованию состава пара над твердым Li₂O выполнялись в эффузионных камерах из разных материалов- Pt, Ni, Ta, Nb и Mo, в результате чего было обнаружено различные зависимости давление пара Li_(г), что явно свидетельствует о восстановительной активности материалов камер по отношению к Li₂O. По стойкости в этих условиях авторы [11,12] расположили исследованные металлы в следующий ряд: Pt > Ni > Ta > Nb-Mo. Также значительной стойкостью по отношению к оксиду лития обладает иридий [13].

Наиболее чистый Li_2O получают при термолизе LiOH или его гидрата (не содержащего Li_2CO_3) при 723 К в платиновой или корундовой лодочке в динамическом вакууме 10^{-2} - 10^{-3} мм.рт.ст. в течении двух часов с последующим кратковременным нагреванием до 1073 К, либо термолизом Li_2O_2 (не содержащего LiOH или Li_2CO_3) при 673 К в динамическом вакууме [14].

Другая фаза, существующая в системе литий-кислород- пероксид лития ${\rm Li_2O_2}$ является нестабильной и уже до 500 К полностью диссоциирует на ${\rm Li_2O_{(TB)}}$ и ${\rm O_{2(r)}}[3]$.

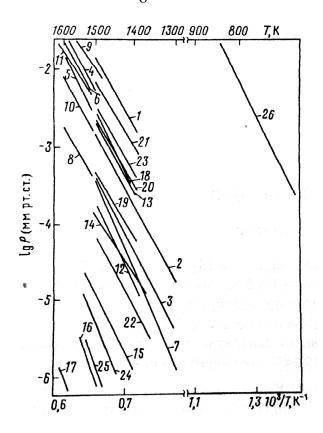


Рис. 1. Температурная зависимость давления пара над твердым Li₂O [6].

Препаративно чистый Li_2O_2 доступен при осторожном нагревании пероксосольвата пероксида лития состава $\text{Li}_2\text{O}_2\cdot\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{2H}_2\text{O}$ под высоким динамичским вакуумом. $\text{Li}_2\text{O}_2\cdot\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{2H}_2\text{O}$, в свою очередь, может быть получен при охлаждении концентрированного раствора LiOH и H_2O_2 в абсолютном этаноле [14].

В системе Li-O существует нестабильная фаза озонида лития LiO₂, который может быть получен при взаимодействии металлического лития, растворенного в жидком аммиаке, с растворенным кислородом [3,4], либо при взаимодействии Li_2O_2 с кислородом, обогащенным озоном, в среде фреона-12 при 208 К. В твердом виде препараты LiO_2 устойчивы при температурах жидкого азота.

В литературе [5] имеются сведения о фазе Li_3O_2 , которая образуется при осторожном нагревании безводного LiOH в тщательно контролируемых условиях. Дифрактограмма полученного таким образом препарата не может быть отнесена ни к одному из известных соединений лития с кислородом, однако, факт существования этой фазы нуждается в дополнительном подтверждении.

В работе [8] представлена фазовая диаграмма системы Li-O при давлении 1 бар и интервале температур 273-2973 К (рис. 2).

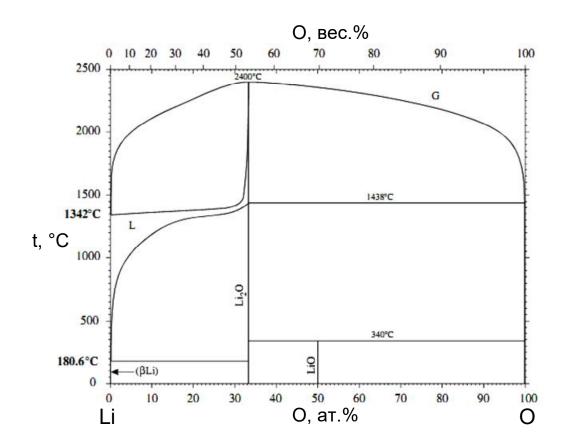


Рис.2. Фазовая диаграмма системы Li-O [8].

I.2. Система Mn-O

Оксиды марганца крайне разнообразны по структуре- известно о существовании по меньшей мере 17 кристаллических фаз в бинарной системе марганец-кислород: металлический марганец (α , β , γ , δ -модификации), оксид марганца (II) MnO (гексагональный, кубический (манганозит) модификации), оксид марганца (III) Mn₂O₃ (α (курнакит), β (биксбиит) и γ), тетраоксид тримаргаца Mn₃O₄ (α (гаусманит) и β), оксид марганца (IV) MnO₂ (α , β (пиролюзит), γ (рамсделлит/полианит), δ (бирнесит) и λ (нсутит)), октаоксид пентамарганца Mn₅O₈, а также гептаоксид димарганца Mn₂O₇ (табл. 2). Сложность описания системы Mn-O во многом определяется как достаточно большим количеством полиморфных модификаций оксидов марганца, так и значительной кислородной нестехиометрией этих фаз.

Фазовые диаграммы, полученные расчетными методами с учетом экспериментальных данных приведены в [15], рис. 3-4.

Так, в [16] для атмосферы воздуха оценены температуры фазовых переходов:

$$MnO_2 \xrightarrow{773 \text{ K}} Mn_2O_3 \xrightarrow{1173 \text{ K}} Mn_3O_4 \xrightarrow{1973 \text{ K}} MnO$$

Однако, для оценки температуры и давления соответствующего перехода нагляднее использование Р-Т диаграммы, совмещающей данные, полученные разными методами [6]. При переходе от металлического марганца к его оксидам и обратно, в определенных условиях, последовательно протекают фазовые реакции (без учета метастабильных превращений), рис. 5.

Благодаря уникальным свойствам- нескольким степеням окисления, устойчивости к восстановлению до металла, подвижному решеточному кислороду, оксиды марганца являются перспективными материалами для их применения в катализе, так как существует возможность использования как решеточного, так и адсобрированного кислорода [17]. В [16,18] приведена схема использования

оксидных фаз марганца для окисления для получения синтез-газа ${\rm CO} + {\rm H}_2$, которая представлена на рис. 6.

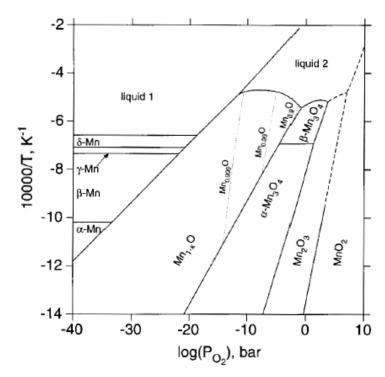


Рис. 3. Расчетная фазовая диаграмма Мп-О [15].

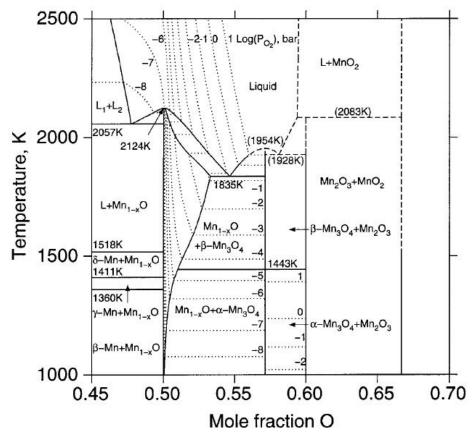


Рис. 4. Фрагмент расчетной фазовой диаграммы системы Mn-O с изобарами кислорода (пунктирные линии) [15].

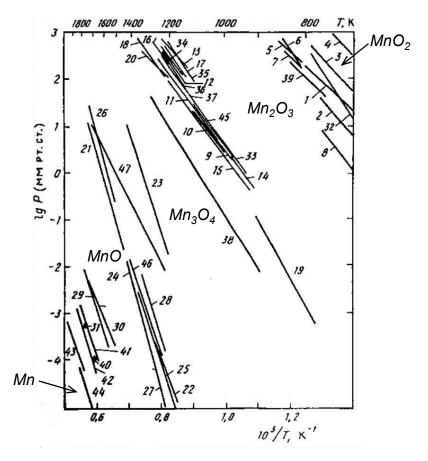


Рис. 5. Температурная зависимость давления пара над оксидами марганца [6]. Поля на диаграмме отвечают дивариантным равновесиям « MnO_x - O_2 », линии, разделяющие поля- моновариантным равновесиям « MnO_x - MnO_y - O_2 ».

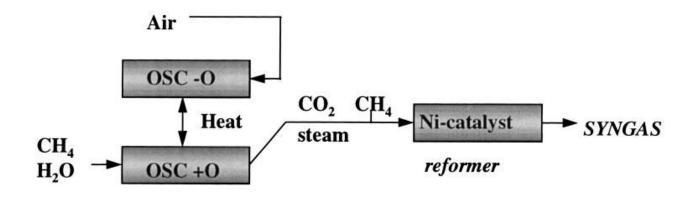


Рис. 6. Схема процесса получения синтез-газа [16]. OSC- oxygen storage component.

На первой стадии процесса получения синтез-газа из метана смесь метана и паров воды подается в аппарат с компонентом, запасающим кислород, при этом на реакцию расходуется как адсорбированный, так и решеточный кислород. После Образовавшаяся смесь СО₂ и СН₄ поступает в аппарат с никелевым катализатором, где образуется синтез-газ. Тепло, выделяющееся при окислении CH_4 в CO_2 расходуется на оксидирование катализатора, происходящее в параллельном реакторе, с отработавшим стадию окисления СН₄ в СО₂ катализатором. По окончании оксидирования, реакторы переключаются в обратном порядке. Схема получения синтез-газа из метана, в котором не используется газообразный кислород в качестве непосредственного участника окисления метана, характеризуется более низкими температурами проведения снижает требования процесса, ЧТО К материалам реакторов, взрывобезопасностью.

Оксиды железа, кобальта и никеля в этих условиях склонны восстановлению до металла с образованием отложений углерода и карбидов [19,20].Применение оксидных соединений марганца возможно И В восстановительных процессах, как, например, в селективном восстановлении нитробензола в анилин [21,22]. В [23] показана активность МпО₂ по отношению к процессу дожига нитрозных газов аммиаком.

Оксиды марганца, в первую очередь, различные модификации MnO_2 и Mn_3O_4 , могут находить свое применение и как катоды для литиевых батарей, благодаря структурным особенностям, позволяющим обратимо интеркалировать ионы лития [39-48].

	Точечная	Параметры элементарной ячейки, нм					Примеча-	Ссылк
Фаза	группа	а	b	С	Угол,	Структ. тип	примеча- ния	а
MnO	P6 ₃ mc	0,33718	-	0,53854		ZnS		24
MnO	Fm3m	0,44475				NaCl	117,8- 2120 K	25
α-Mn ₂ O ₃	Pcab	0,94157	0,94146	0,94233		Искаж. β- Mn ₂ O ₃	До 307,5 К	26, 27
β-Mn ₂ O ₃	Ia 3	0,941				Mn ₂ O ₃ (биксбиит)	выше 307,5 К	27
γ -Mn ₂ O ₃	Ia3̄	0,9415				шпинель	Метастаб.	28
α-Mn ₃ O ₄	I41/amd	0,5762		0,9459		Шпинель с искаж. Яна- Теллера	До 1443 К	29
β-Mn ₃ O ₄	Fd3m	0,8149		0,9456		Шпинель	выше 1443 К	30
α-MnO ₂	mmm	0,453	0,927	0,286			Не выделен без примесей	31
β-MnO ₂	P42/mnm	0,44041	0,44041	0,28765		Рутил	•	32
γ-MnO ₂	Pnma	0,4450	0,9305	0,2850		Оливин	Не выделен без примеей	33
δ-MnO ₂	C2/m	0,5174	0,2850	0,7336	103,18 (β)		Метастаб.	34
λ-MnO ₂	Fd3m	0,80639			,,,	Шпинель	Метастаб.	35
Mn ₅ O ₈	C2/m	1,0378	0,5733	0,4866	109,49 (β)	-	Метастаб.	36
Mn_5O_8	C12/m1	1,0347	0,5724	0,4852	109,25 (β)	-	Метастаб.	37
Mn ₂ O ₇	<i>p</i> 2 ₁ / <i>c</i>	0,6795	1,6686	0,9453	100,2 (β)	-	Ниже 278,9 К	38

Табл. 2. Кристаллографические данные фаз системы Mn-O.

І.З. Стабильные кристаллические фазы системы Li-Mn-O

Структуры стабильных фаз системы Li-Mn-O, как и системы Mn-O, различаются между собой взаимным расположением и группировкой октаэдрических фрагментов MnO₆ (рис. 7-12), а также локализацией ионов лития. Кристаллографические данные о стабильных фазах системы Li-Mn-O приведены в табл. 3. Способы получения и свойства стабильных и метастабильных фаз, а также твердых растворов на их основе обсуждаются в разделах главы «Результаты и обсуждение».

Фаза	Точечная группа	Парам	етры элемен	Прим.	Ссылка		
¥ usu		а	b	С	Угол, °	прии.	Commu
o- LiMnO ₂	Pmnm	0,4557	0,5756	0,2807			49
t- LiMnO ₂	Pmmn	0,28043	0,45793	0,57510			50
m-LiMnO ₂	C2/m	0,54387	0,28085	0,538786	(β) 116,1		51 52
LiMn ₂ O ₄	I41/amd	1,75171		0,81980		До 285 К	53
LiMn ₂ O ₄	Fd3m	0,8235				Выше 285 К	52
Li ₂ MnO ₃	C12/m1	0,49303	0,85264	0,50264	(α) 109,4		54 55
LiMnO ₄	Стст	0,55140	0,83975	0,63591			56
Li _{0,33} MnO ₂	C2/m	1,3798	0,2839	0,4925	<i>(β)</i> 88,3		57 58

Табл. 3. Кристаллографические данные фаз тройной системы Li-Mn-O, существование которых достоверно подтверждено.

По структурным соображениям, наибольший интерес с точки зрения возможности практического применения имеют шпинель $LiMn_2O_4$, моноклинная модификация $LiMnO_2$, которая изоструктурна $LiCoO_2$, а также Li_2MnO_3 .

В структуре шпинели $LiMn_2O_4$ (рис. 5, 6), прототипом которой является природный минерал $MgAl_2O_4$, ионы O^{2-} , занимающие позиции 32e, формируют кубическую плотнейшую упаковку. Катионы лития занимают 1/8 часть всех

тетраэдрических позиций (8a). Половина оставшихся тетраэдрических позиций занята ионами марганца.

Исходя особенностей ИЗ структурных шпинели, интеркаляция дополнительных ионов (например, Li⁺) в оставшиеся свободные позиции (56 16 тетраэдрических И октаэдрическмх) гипотетически затруднена из-за стерических затруднений. Однако, этот процесс возможен как при химической, так электрохимической интеркаляции, что В [59] объясняется сопровождающим интеркаляцию внутренним фазовым переходом, при котором катионное упорядочение, характерное для шпинели, изменяется на упорядочение типа NaCl.

В [60-62] при помощи расчетных методов *ab-initio* показано, что для структуры кубической шпинели реализуется следующий порядок миграции иона лития по тетраэрическим (I_t) и октаэдрическим (I_o) междоузлиям решетки - I_t - I_o - I_t , рис. 7 «б».

Структура Li_2MnO_3 является производной от структуры α -NaFeO₂ [63], который изострукутрен m-LiMnO₂ (рис. 9б). Однако, в структуре Li_2MnO_3 , в отличии от m-LiMnO₂, можно выделить три различных типа позиций ионов лития из-за того, что часть ионов лития присутствует в слоях, образованных октаэдрами MnO_6 , рис. 9а [51].

На рис. 10 изображена структура фазы $Li_{0,33}MnO_2$, уточненная в [58]. Атомы кислорода образуют идеальную гексагональную плотнейшую упаковку. По данным авторов, в структуре имеются два типа октаэдров MnO_6 с различной симметрией для каждого типа, составляющих каркас структуры этой фазы. В структуре $Li_{0,33}MnO_2$ чередуются два типа тоннелей- 1×1 и 1×2 , а ионы Li^+ располагаются в последних, ввиду их большего объема.

Структуры орторомбической, моноклинной и тетрагональной модификаций $LiMnO_2$ представлены на рис. 9а, 11, 12. Структура орторомбической модификации $LiMnO_2$ (рис. 11) имеет упорядочение, как в структуре каменной соли, гофрированные слои октаэдров MnO_6 и LiO_6 располагаются друг над другом [64].

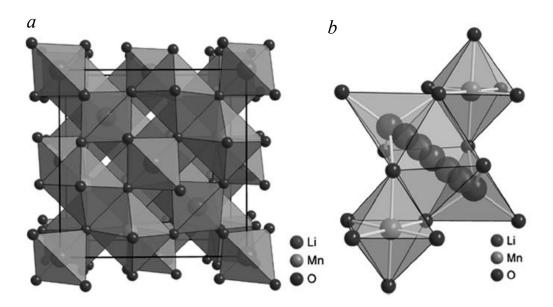


Рис. 7. Структура кубической шпинели ${\rm LiMn_2O_4}\,(a)$ и путь миграции иона ${\rm Li}^+(b)$ при интеркаляции и деинтеркаляции [54].

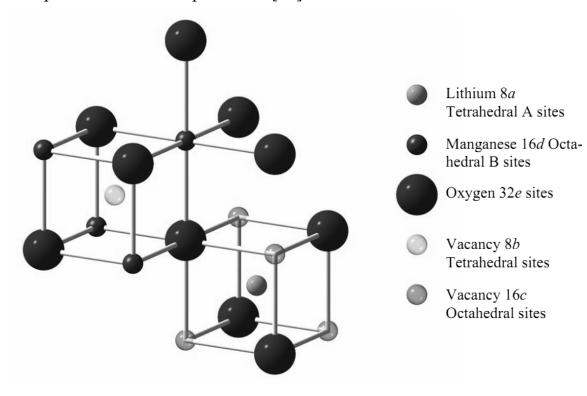


Рис. 8. Структура кубической шпинели $LiMn_2O_4$ с указанием занятых и вакантных позиций [65].

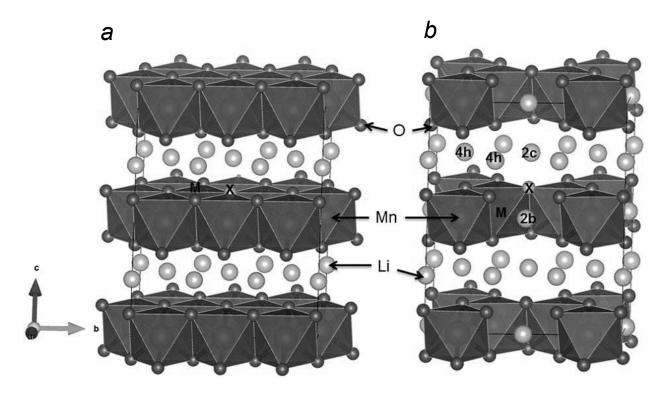


Рис. 9. Кристаллические структуры моноклинной LiMnO $_2$ (a) и Li $_2$ MnO $_3$ (b) [51].

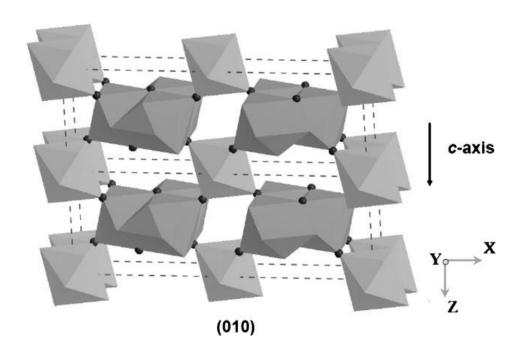


Рис. 10. Кристаллическая структура фазы $Li_{0,33}MnO_2$ [58].

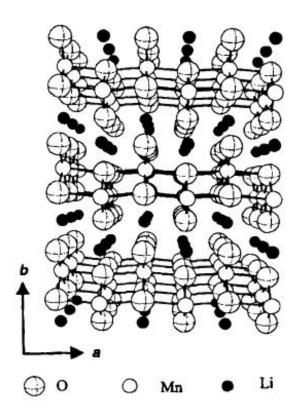


Рис. 11. Кристаллическая структура орторомбической модификации LiMnO $_2$ [49].

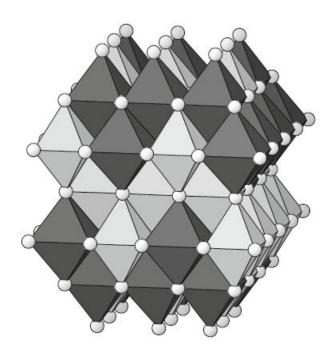


Рис. 12. Кристаллическая структура тетрагональной модификации $LiMnO_2$ [66]. Светлые октаэдры- LiO_6 , темные- MnO_6 .

В тетрагональной модификации $LiMnO_2$ (рис. 12) атомы кислорода образуют КПУ, в октаэдрических пустотах которой располагаются ионы лития и марганца. Упорядочение октаэдров MnO_6 аналогично упорядочению в структуре шпинели [66].

Как видно из рис. 7, 8, 9а и 12, в структурах моноклинной и тетрагональной модификаций $LiMnO_2$, кубической шпинели $LiMn_2O_4$, ионы лития занимают эквивалентные позиции.

I.4. Применение трехкомпонентных кристаллических фаз системы Li-Mn-O

I.4.1. Литий-ионные вторичные перезаряжаемые источники тока

В первую очередь, интерес исследователей к системе Li-Mn-O обусловлен электрохимическими свойствами тройных фаз этой системы используемых в качестве катодов литий-ионных батарей.

Литий-ионные батареи первый известны сравнительно недавно, промышленный образец был выпущен компанией Sony в 1990 году, и в качестве электрохимически активного катодного материала применялся LiCoO₂ [67]. С этого времени литий-ионные вторичные батареи стали неотъемлемой частью портативных устройств- мобильных телефонов, цифровых камер и даже электромобилей. Они обладают вдвое большей емкостью на единицу веса/объема, чем другие виды ранее применявшихся аккумуляторов [68] и состоят из катодалитий-металл оксидного материала системы Li-Co-O, Li-Mn-O, Li-Fe-P-O и др. [69],терморасширенного графита [67],анодааморфного нанокристаллического кремния [70], германия [71] или композитных материалов на основе полианилина [72], электролитом- растворами LiPF₆, LiPF₄, LiBOB (бисоксалоборат лития) и др. в диметилкарбонате и т.п. или их растворами в полимерной матрице [73], а также токосъемников.

При зарядке батареи, ионы Li⁺ диффундируют из катодной части в анодную через электролит, при этом эквипотенциальное количество электронов движется по внешней цепи через внешний источник тока. Потенциал положительного и отрицательного электродов друг относительно друга возрастают. При разрядке происходит обратный процесс диффузии ионов лития через электролит и движения электронов через внешнюю цепь системы-потребителя. Схема работы такой батареи изображена на рис. 13.

Общие требования, которые предъявляются к материалам катодной и анодной частей такой батареи:

- способность выступать обратимым донором и акцептором большого количества ионов Li^+ на единицу элементарной ячейки

- низкий уровень Ферми и небольшая энергия позиции иона Li⁺
- слабая зависимость значения потенциала электрода от содержания лития
- невысокие значения молярной массы и молярного объема
- способность выдерживать интеркаляцию/деинтеркаляцию лития в широких концентрационных пределах по литию без фазовых переходов
- сохранение обратимости интеркаляции-деинтеркаляции ионов ${\rm Li}^+$ в большом количестве циклов зарядки-разрядки
- стабильность по отношению к электролиту и/или растворителю электролита, отсутствие интеркаляции последнего
 - низкая стоимость, технологичность получения
 - необходимый уровень электропроводности
 - экологическая безопасность

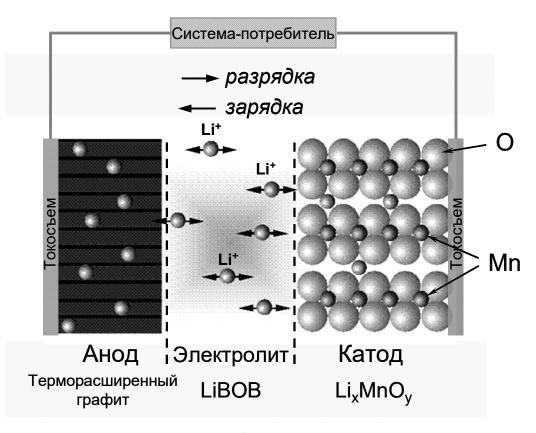


Рис. 13. Принципиальная схема работы литий-ионного вторичного источника тока при зарядке и разрядке.

Сравнительные характеристики интеркаляционных катодов разных классов приведены на рис. 14:

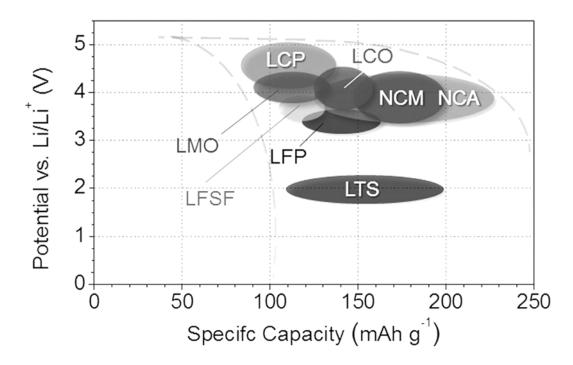


Рис. 14. Сравнительная характеристика интеркаляционных катодных материалов на основе экспериментальных данных (удельная емкость и потенциал относительно пары ${\rm Li/Li}^+$); сокращения- материалы систем: LMO- Li-Mn-O, LCP- Li-Co-P-O, LCO- Li-Co-O, NCM- Li-Ni-Co-Mn-O, NCA- Li-Ni-Co-Al-O, LFP- Li-Fe-P-O, LFSF- Li-Fe-F-SO₄, LTS- Li-Ti-S [69].

Особое внимание как перспективный материал катодной части таких источников тока привлекают шпинели LiM_2O_4 , для которой показана стабильная трехмерная междоузельная миграция ионов лития по шпинельной структуре [74]. $LiMn_2O_4$ со структурой шпинели удовлетворяет большинству требований, указанных выше.

Как электрохимически активный материал $LiMn_2O_4$ характеризуется быстрым падением емкости при циклировании и повышенной температуре, низкой производительностью при высоких скоростях разрядки [75, 76]. Во многом это обусловлено различной проводимостью по Li^+ родственных модификаций шпинели, возникающих при интеркаляции-деинтеркаляции. Так, падение емкости при циклировании электрохимической ячейки при 3 В, [69, 77-79] объясняется фазовым превращением $Li_2Mn_2O_4$ (тетрагон.) - $LiMn_2O_4$ (куб.),

которое происходит при деинтеркаляции лития из шпинели при температуре близкой к комнатной и вызвано эффектом Яна-Теллера. Напротив, при напряжении на ячейке в 4 В, шпинель показывает высокую стабильность по отношению к циклированию [69, 77-79], поскольку изменение содержания лития при таком значении потенциала не приводит к фазовым превращениям. Кроме того, ухудшение свойств LiMn₂O₄ может происходить при взаимодействии поверхности частиц с электролитом [76, 80, 81].

Для улучшения электрохимических характеристик LiMn₂O₄ предложено:

- замещение части Mn на другие элементы [82-85]
- использование наноструктурированных частиц шпинели [86-90]
- использование покрытий частиц [91-98].

Из трех модификаций $LiMnO_2$ наибольший интерес для создания катодных материалов представляет моноклинная модификация со слоистой структурой, однако получение гомогенных образцов этой фазы крайне затруднительно [99]. Другие модификации $LiMnO_2$ - тетрагональная и орторомбическая обладают менее привлекательными электрохимическими качествами для возможного практического применения.

В качестве катодов для литиевых батарей рассматривался Li_2MnO_3 [100, 101], для образцов которого, деинтеркалированных ($Li_{2-x}MnO_{3-x/3}$) при помощи раствора серной кислоты в [102] было определено значение емкости 191 мА·ч/г (теоретически рассчитанное значение- 459 мА·ч/г [103, 104]). Образцы, полученные разными методами (соосаждения и по твердофазной реакции), обнаруживали значительное различие в электрохимическом поведении [105].

Отметим, что на сегодняшний день в литературе нет единой точки зрения, которая могла бы объяснить столь значительном различии в электрохимическом поведении литий-марганцевых оксидных материалов в различных условиях и позволила бы спрогнозировать дальнейшие пути развития прикладного материаловедения в этом направлении.

I.4.2. Применение в катализе

Наряду с активным использованием материалов на основе $LiMn_2O_4$ во вторичных литий-ионных источниках тока, заслуживает внимания возможность применения шпинели $LiMn_2O_4$ в катализе.

Как показано в [23], образцы стехиометричесой шпинели $LiMn_2O_4$, полученные разными способами, проявляют высокую эффективность в реакциях каталитического восстановления хвостовых нитрозных газов (NO, NO₂) аммиаком. По данным авторов, наибольшей каталитической активностью обладает $LiMn_2O_4$, полученная по обычной твердофазной реакции, максимум активности находится в интервале температур 125-300 °C (рис. 15).

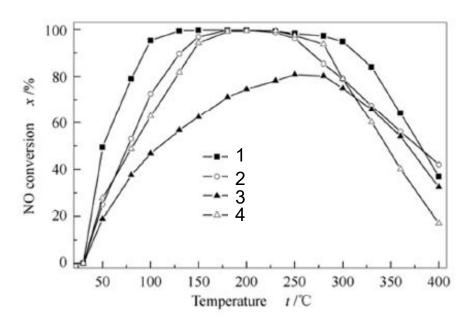


Рис. 15. Зависимость каталитической активности образцов $LiMn_2O_4$ (полученных по твердофазной реакции Li_2CO_3 и $MnCO_3$ (1), по методу Печини (2), по цитратному методу (3)) и MnO_2 в реакции восстановления NO аммиаком [23].

Низкая рабочая температура $LiMn_2O_4$ делает возможным расположение блока восстановления нитрозных газов аммиаком после пылеуловителя и скруббера-десульфуратора, тем самым повышая эффективность очистки газов и продлевая срок службы насадки с катализатором.

Катализаторы на основе $LiMn_2O_4$ показывают хорошую устойчивость по отношению к SO_2 и довольно быстро восстанавливают каталитическую

активность почти до начального уровня по сравнению с монометаллооксидным катализатором MnO_2 (рис. 16).

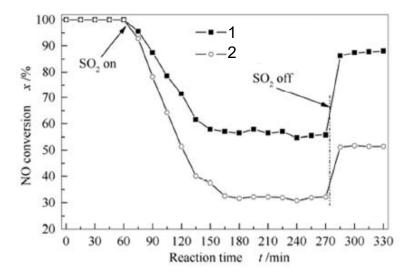


Рис. 16. Влияние SO_2 на конверсию NO. 1-образец $LiMn_2O_4$ (получен по твердофазной реакции), 2- MnO_2 [23].

По мнению авторов [23], более высокая эффективность $LiMn_2O_4$ по сравнению с MnO_2 обусловлена более хорошей адсорбцией как нинтрозных газов, так и аммиака и лучшей их активацией на кислотных центрах $LiMn_2O_4$.

Активность оксидных материалов с ионами лития по отношению к процессу образования радикалов •СН₃ из метана в присутствии кислорода, впервые показанная в [106], обусловила интерес к LiMn₂O₄, как к катализатору окислительной димеризации метана (ОДМ) в этилен [107]. Реакция ОДМ считается весьма перспективной ввиду ее возможного использования как альтернативного источника сырья для промышленности нефтехимического комплекса, не требующего значительного переоборудования [108, 109]. Интерес к процессу ОДМ, наряду c доступностью сырьяметана, объясняется привлекательными условиями его проведения давление, близкое атмосферному и температура процесса порядка 800 °C. Проведение процесса ОДМ возможно как в непрерывном, так и в циклическом варианте. Для обоих вариантов ОДМ немаловажную роль играет решеточный кислород, что делает перспективным использование оксидов d-металлов, проявляющих переменные степени окисления.

I.5. Фазовые диаграммы системы Li-Mn-O

Данные о фазовых равновесиях в системе Li-Mn-O, представленные в литературе, малочисленны, противоречивы и отрывочны, несмотря на огромный массив как экспериментальных, так и расчетных данных. Как правило, исследования фазовых равновесий ограничивается отдельными фазами или технологически важными фрагментами. Следует отметить, что часто авторами не проводятся различия между стабильными и метастабильными состояниями а также делаются ощутимые допущения.

Первой работой по систематизации данных о фазовых равновесиях можно считать [110], в которой проведено исследование системы Li₂O-MnO. Для построения фазовой диаграммы (рис. 17) авторы использовали Li₂O и MnO в качестве прекурсоров, фазовый состав образцов после отжига в контейнерах из инертного материала в среде аргона определяли методом рентгенофазового анализа. Так, построенная авторами диаграмма (рис. 17) показывает изменение фазового состава при увеличении количества введенного в систему лития. Однако, при выполнении экспериментов имело место отклонение от инертной среды в реакционном сосуде, что привело к образованию фаз LiMnO₂ и Li₂MnO₃, не существующих в псевдобинарной системе Li₂O-MnO, как будет показано нами далее.

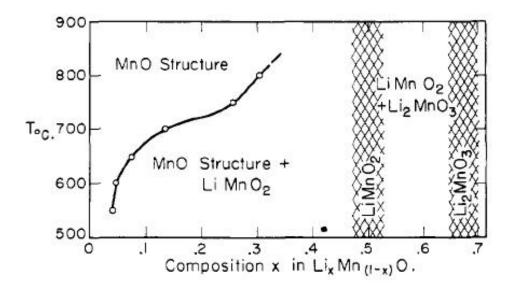


Рис. 17. Фазовая диаграмма $Li_xMn_{(1-x)}O$ [110].

Изотермическое сечение диаграммы тройной системы Li-Mn-O впервые было предложено в [111] (рис. 18):

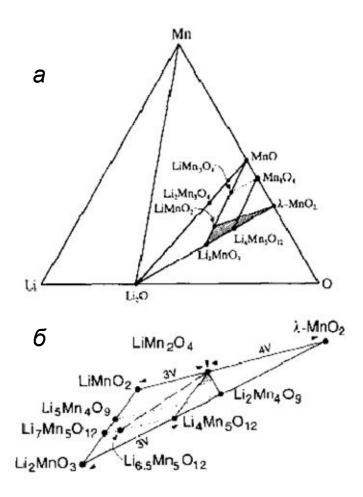


Рис. 18. Фазовая диаграмма системы Li-Mn-O (a) и ее расширенное сечение (δ), показывающее составы шпинели, дефектную шпинель и фазы со структурой каменной соли [111].

Дальнейшее развитие эти диаграммы получили в [65], где схематически указаны области существования твердых растворов литированых и литийдефицитных шпинелей. Тем не менее, в обеих работах [65, 111] на диаграммах (рис. 18 и 19) изображено равновесие LiMnO₂-LiMn₂O₄, v которое, как будет показано нами далее, относится к метастабильным.

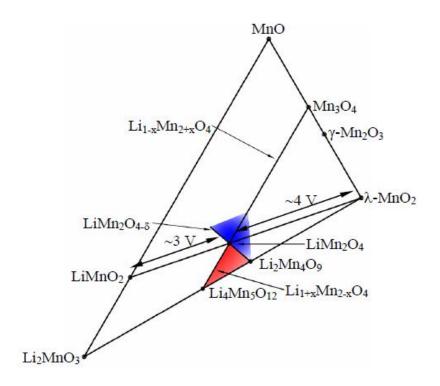


Рис. 19. Расширенная диаграмма системы Li-Mn-O [65].

Обращает внимание то, что диаграммах (рис. 18 и 19) в равновесии с трехкомпонентными фазами изображен метастабильный λ -MnO₂ со структурой шпинели, который не был получен в чистом виде [65, 112] и не может считаться индивидуальной фазой. Таким образом, по мнению авторов [65,111] шпинель LiMn_2O_4 представляет твердый раствор на основе λ -MnO₂. Кроме того, во многих работах краевым составам твердых растворов присвоены стехиометрические формулы [65, 111,113].

С точки зрения электрохимического поведения некоторые фазовые равновесия рассмотрены авторами [113], в результате чего было предложено сечение (рис. 20).

На основании расчетов *ab initio*, основанных на методе DFT [114] в [115] изучена фазовая и электрохимическая устойчивость фаз ситсемы Li-Mn-O. Полученные данные обобщены в виде изотермического сечения P-T-х-у диаграммы (рис. 21) и в виде диаграммы в координатах химического потенциала (рис. 22).

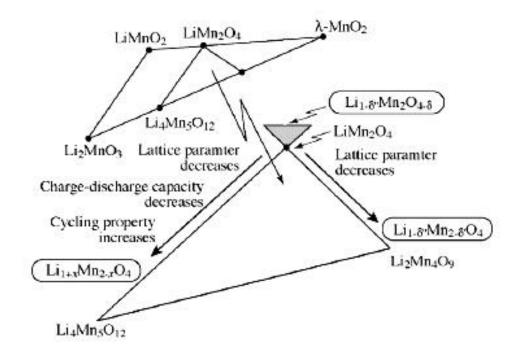


Рис. XXXX. Фазовые равновесия в системе $LiMn_2O_4$ - $Li_4Mn_5O_{12}$ - $Li_2Mn_4O_9$ [113]

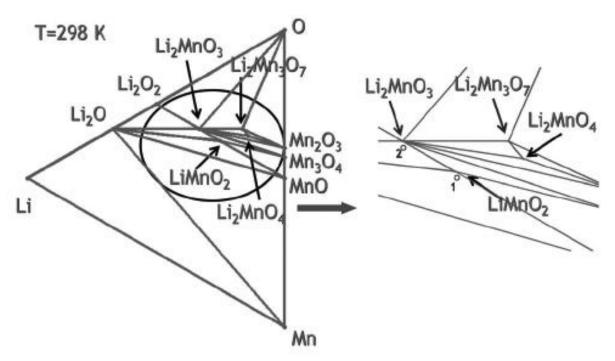


Рис. 21. Расчетная фазовая диаграмма системы Li-Mn-O при комнатной температуре [115].

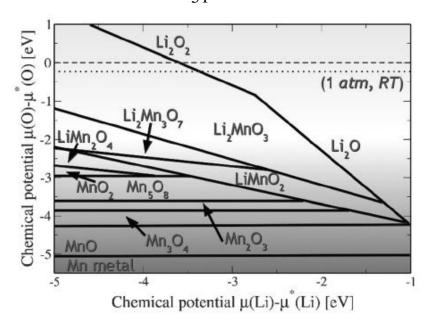


Рис. 22. Расчетная фазовая диаграмма системы Li-Mn-O в координатах химических потенциалов. Интенсивность серого фона указывает на увеличение кислотности среды [115].

Как можно заметить, на диаграмме (рис. 21) отсутствуют некоторые фазы, например, MnO_2 , $LiMn_2O_4$ и $LiMnO_4$, существование которых в фазовых равновесиях при 298 К показано во многих экспериментальных работах. Кроме того, на рис. 22 изображено равновесие, которое, как будет показано далее (см. часть «Результаты и обсуждение», раздел «Гидридный способ получения литированных шпинелей $Li_{1+x}Mn_2O_{4+\delta}$ »), относится к метастабильным.

Другой вариант расчетной фазовой диаграммы системы Li-Mn-O при 0 К приведен в [116], рис. 23. Так, в предложенном варианте диаграммы, по утверждению авторов [116], фигурируют только стабильные фазы, в то время как существование фаз Li_6MnO_4 и $Li_5Mn_7O_{12}$ в индивидуальном состоянии не было достоверно подтверждено.

В [117] представлена Т-х диаграмма «второго рода» для системы Li-Mn-O для температур 653-1333 К на воздухе ($p(O_2)=0,21$ атм), которая является попыткой систематизации данных о фазовых равновесиях в технологически важной области- равновесиях с участием шпинели LiMn₂O₄ (рис. 24). Вместо оси компонентов авторы [117] использовали соотношение Li/Li+Mn. Подобное представление фазовых равновесий имеет ограниченное применение.

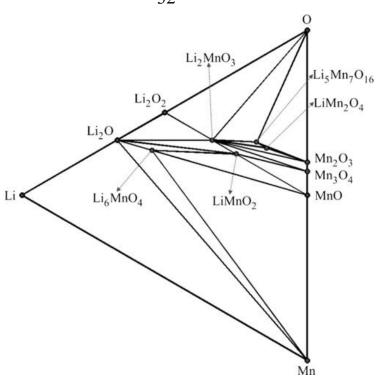


Рис. 23. Расчетная фазовая диаграмма системы Li-Mn-O при 0 К [116].

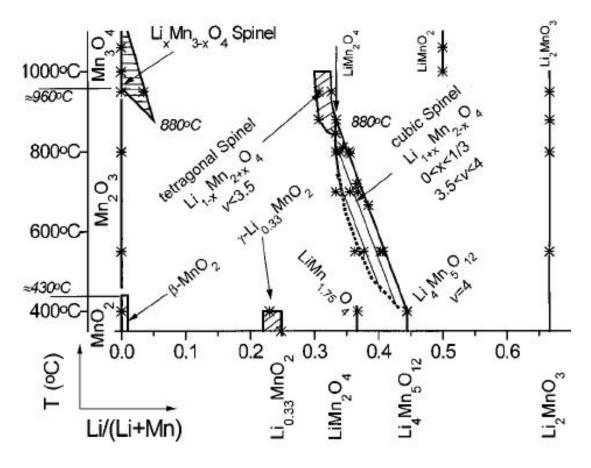


Рис. 24. Диаграмма «второго рода» системы Li-Mn-O при температурах 653-1333 К на воздухе [117].

Так, в трехкомпонентной системе вне областей бинарных равновесий в равновесии могут находиться три фазы, в то же время данная проекция не дает возможности представить трехфазные равновесия. Это обусловлено тем, что такой вид Т-х проекции получается сжатием в плоскость тройного сечения Т-х-у диаграммы системы Li-Mn-O, в результате чего поверхности трехфазных равновесий проецируются в плоские фигуры и становятся неразличимы. Кроме того, в таком виде невозможно изображение стехиометрии по кислороду.

Авторами [118] на основании данных кулонометрического титрования с использованием в качестве одного из электродов маталлического Li, литийроводящей мембраны и маргнецсодержащих фаз- MnO, Mn₃O₄, LiMnO₂, Li₂MnO₃ в качестве другого, построены диаграмма стабильности тройных фаз системы Li-Mn-O (рис. 24, 25). Принадлежность к тому или иному равновесию авторы [118] производили по значению соответствующего потенциала.

Тем не менее, без привлечения данных РФА подобные диаграммы являются весьма приблизительными. Это обусловлено тем, что значение потенциала в данном случае является косвенным аналитическим сигналом. Кроме того, по этому методу невозможна идентификация трехфазных равновесий, что делает построенную таким образом диаграмму ориентировочной. По этой причине, а также ввиду сложных фазовых равновесий, в том числе метастабильных, авторами не рассмотрены равновесия с участием шпинели LiMn₂O₄.

Авторами [119] исследовано получение пленок орторомбической модификации LiMnO₂, LiMn₂O₄ а также Li₂MnO₃ методом магнетронного распыления на мишени из соответствующих фаз. Содержание металлов в изучаемых пленках определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES), а кислород- методом горячей экстракцией газом-носителем (CGHE). Состав полученных пленок был нанесен на треугольник составов (рис. 26).

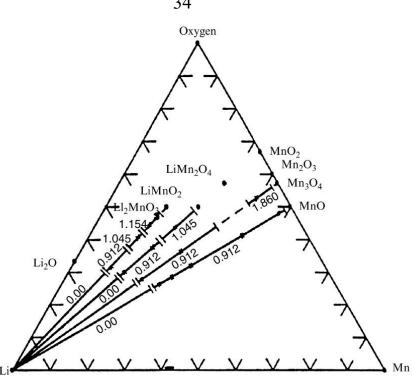


Рис. 25. Результаты кулонометрического титрования некоторых фаз системы Li-Mn-O [118].

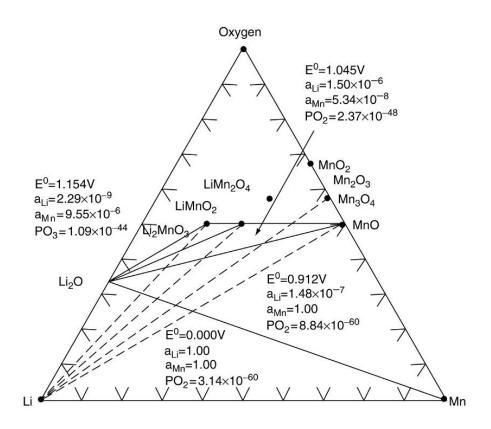


Рис. XXXX. Диаграмма стабильности тройных фаз системы Li-Mn-O [118].

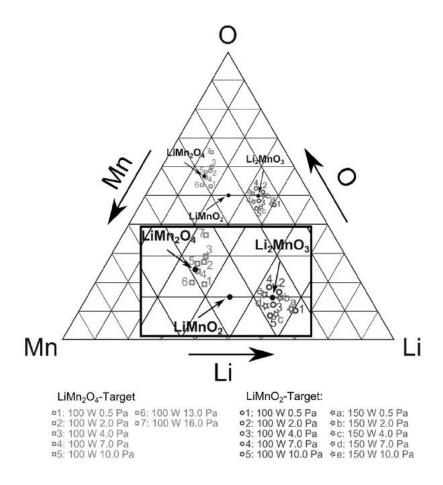


Рис. 26. Положение экспериментальных точек на треугольнике составов пленок на основе орторомбической модификации $LiMnO_2$, кубической шпинели $LiMn_2O_4$ и Li_2MnO_3 , полученных в магнетроне и условия их получения [119].

Таким образом, обзор имеющихся данных показывает, что в литературе не имеется систематически обобщенного и непротиворечивого представления фазовых равновесий в системе Li-Mn-O.

Глава II.

II.1. Методическая часть

II.1.1. Инструментальные методы анализа

Рентгеновский фазовый анализ (РФА) исследуемых образцов выполняли на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (ЦКП ИОНХ РАН) с СиК_α-излучением и Ni-фильтром, в монокристаллических кремниевых кюветах в интервале углов съемки 2Θ 10-80°. Съемку проводили при комнатной температуре на воздухе. Атмосфера воздуха не приводила к изменению фазового состава изучаемых образцов. Для съемки дифрактограмм гидрида лития, металлического лития и других чувствительных к кислороду и влаге воздуха материалов применяли кювету из фторопласта (рис. XXX). Загрузку кюветы производили в боксе СПЕКС ГБ22М, заполненном сухим аргоном. Поверхность образца закрывали пленкой Сартопе для рентгеновских исследований, используя прижимное кольцо. Для герметизации кюветы упорную поверхность мишени смазывали обезвоженным вазелином.

Определение содержания металлов в исследуемых образцах после переведения в раствор выполняли с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo (ЦКП "Исследовательский научно-аналитический центр ФГУП «ИРЕА»") с погрешностью измерения, не превышающей 0,5%.

Термические исследования проводили на синхронном термоанализаторе ТГ/ДСК/ДТА SDT Q600 (ТА Instruments, США) с двулучевыми горизонтальными весами. Чувствительность ДТА- 0,1 °C (Pt/Pt-Rh термопары), чувствительность весов- 0,1 мкг. Типичные условия термических исследований в рамках данной работы: температурный интервал- от комнатной температуры до 1000 °C, материал тиглей- алунд (40 мкл), навеска исследуемого вещества ~150 мг, атмосфера в печи с образцом и стандартом- аргон марки «в.ч. 5,5» или воздух, скорость нагрева- 5-15 °С/мин.

II.1.2. Прекурсоры

В качестве прекурсоров использовали карбонат лития «ос.ч. 2-20», моногидрат гидроксида гидроксид лития «х.ч.», металлический литий «х.ч.», а также гидрид лития с содержанием основного вещества 98% (по данным волюмометрического анализа), оксид марганца (III) (β-модификация) «ос.ч. 11-2», оксид марганца (IV) (β-модификация) «ос.ч. 9-2» и оксид марганца (II), который получали пиролизом тетрагидрата ацетата марганца (II) Mn(CH₃COO)₂·4H₂O в кварцевой реакционной трубке установки (рис. 27) в атмосфере аргона высокой чистоты. Пробирку из молибденового стекла с тонкорастертым порошком $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ помещали в реакционную трубку, которую предварительно промывали аргоном высокой чистоты. Далее подачу аргона прекращали, и трубку оставляли открытой для запорных склянок с концентрированной серной кислотой. Нагревание порошка Mn(CH₃COO)₂·4H₂O производили в две стадии: перваянагрев от комнатной температуры до 453 К и выдержка в течении 1 часа, втораянагрев до 573-593 К и выдержка в течение 1 часа. Указанный порядок операций обусловлен двухступенчатым характером термолиза Mn(CH₃COO)₂·4H₂O (рис. 28). Несовпадение теоретических и экспериментальных значений потери массы (отрицательная разница) можно объяснить частичной дегидратацией гидрата ацетата марганца при хранении. Получаемый продукт имел светло-зеленый цвет и был однороден по всему объему как по цвету, так и по фазовому составу. Фазовый состав получаемых таким способом образцов соответствует β-MnO (рис. 29). Полученные препараты MnO использовали для дальнейших синтезов.

Все прекурсоры были охарактеризованы методом РФА (рис. 29-34) и ТГ-ДСК. Прекурсоры, не чувствительные к кислороду или влаге предварительно просушивали при температуре 473 К до постоянной массы и далее хранили в герметичных контейнерах.

II.1.3. Газовые среды для синтезов с различным парциальным давлением кислорода и водорода

Для проведения синтезов в газовых средах с известным парциальным давлением кислорода применялись следующие газы, табл. 4.

Газовая среда (промышленные сжатые газы, марка)	Парциальное давление кислорода $p(O_2)$ и водорода $p(H_2)$, атм.
Кислород «в.ч. 4.0»	~1
Воздух	~0,21
Аргон вч 5.5	~0,0001
Аргон вч 4.8	~0,0002
Смесь Аг+5% Н2	p(H ₂)~0,05
Вакуум, 10 ⁻³ мм.рт.ст.*	~10-7

^{*}с предварительной двукратной промывкой аргоном

Табл. 4. Газовые среды для синтезов и их характеристики.

II.1.4. Твердофазный синтез

Для проведения синтезов в контролируемой атмосфере и вакууме нами была использована установка, схематически изображенная на рис 1:

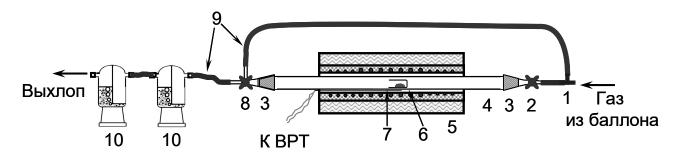


Рис. 27. Установка для проведения термического синтеза в контролируемой атмосфере, в токе газа или вакууме.

Установка включает в себя тройник 1, стеклянный кран 2 со шлифом, шлифовые соединения 3, реакционную кварцевую трубку ($d_{\text{внутр.}}$ =24 мм, l=50 см) 4 с кернами шлиф-соединений 3, трехходовой кран 8, вакуумные соединительные шланги 9, а также запорные склянки с концентрированной серной кислотой. В

горячую зону трубчатой печи сопротивления 5 помещали кварцевую пробирку или кварцевую лодочку с ушком с образцом 6. Рядом находится горячий спай платина-платионородиевой (10% Rh) термопары.

Кварцевую пробирку с образцом 6 помещали в кварцевую реакционную трубку 4 через открытое шлифовое соединение 3 в правой части установки.

При необходимости загрузки образца в токе инертного газа, кран 2 закрывали, а трёхходовой кран 8 оставляли открытым на все три выхода.

Такая конструкция установки позволяет проводить синтез в статической атмосфере или в токе требуемого газа, а также в вакууме. Кроме того, шланг-байпас в обход реакционной трубки позволял производить выравнивание давления инертным газом, а также загрузку или извлечение пробирки с образцом в токе инертного газа.

Температура в реакционной зоне печи задавалась и контролировалась высокоточным регулятором температуры BPT-101 при помощи платина-платинородиевой термопары (10% Rh) с точностью ± 5 °C.

Кварцевые пробирки, в которых проводили синтез, предварительно прокаливали с карбонатом лития для насыщения материала пробирки литием во избежание его потерь в дальнейших синтезах.

При проведении синтеза в вакууме при остаточном давлении $\sim 10^{-3}$ мм.рт.ст, создаваемом двухступенчатым пластинчато-роторным насосом MLW-E2M80, к тройнику 1 вместо подводящего шланга от газового баллона, подсоединяли вакуумный шланг от насоса через ловушку, охлаждаемую жидким азотом, а трёхходовой кран 8 закрывали.

Твердофазный синтез на воздухе проводили в печах Nabertherm L5/11 в алундовых тиглях, предварительно прокаленных с карбонатом лития для насыщения материала тигля литием и уменьшения его переноса из образца в материал тигля при синтезах. Анализ продуктов твердофазного синтеза показал, что отклонение от исходного соотношения металлов в исходном механокомпозитах и конечном продукте при отжиге в предварительно литированных тиглях, не превышает 0,2-0,5%.

Предварительные синтезы показали, что пробирки из никеля и особенно из нержавеющей стали непригодны ввиду их быстрой коррозии и загрязнения продуктов. Кроме того, было обнаружено геттерирующее действие пробирокреакторов.

II.1.5. Механохимическая активация (MXA)

Механохимическая обработка смесей перкурсоров проводилась с использованием шаровой вибрационной мельницы Retsch MM400 с размольными сосудами объемом 25 мл и шарами диаметром 2-5 мм. Материал размольных шаров и стаканов- нержавеющая сталь. Соотношение между массой шаров и массой обрабатываемого образца (или смеси прекурсоров) поддерживали на уровне 20:1. Обработку производили при частоте колебаний размольных сосудов 30 Гц. Тонина помола в таких условиях достигала 1-5 мкм. Содержание компонентов материала размольного сосуда и мелющих тел (Fe, Ni) в получаемых механокомпозитах не превышало экспериментальной ошибки используемых методов химического анализа.

В случае активации смесей, включающих чувствительные в кислороду или влаге воздуха компоненты, такие как металлический литий или гидрид лития, загрузку и разгрузку размольных стаканов производили в боксе, заполненном сухим азотом (кроме синтезов с металлическим литием) или аргоном.

Синтетический аспект механохимического воздействия, как будет показано далее, выражается в значительном уменьшении температуры и времени синтеза кристаллических фаз тройной системы Li-Mn-O.

При использовании метода механохимической активации продолжительность твердофазного синтеза может быть значительно сокращена. Как показали предварительные синтезы, различия в продуктах, получаемых при использовании механически активированных смесей прекурсоров, различия в свойствах продуктов, получаемых при продолжительности отжига 6-10 часов и 2-2,5 часа, не наблюдаются.

Как видно из рис. 2-5, прекурсоры, прошедшие механохимическую обработку, значительно изменяют термическое поведение. Так, не обработанный карбонат лития на воздухе начинает заметно разлагаться при 1003 К (рис. 35). Термограмма содержит лишь один эндотермический эффект, отвечающий плавлению Li₂CO₃. В же время, образец Li₂CO₃, подвергшийся TO механохимической обработке (рис. 36) уже содержит смесь оксида и карбоната лития, о чем свидетельствует значение потери веса, и термограмма содержит несколько эффектов, отвечающим, по-видимому, рекристаллизации и переходам между метастабильными фазами, получаемыми при активации. На термограмме этого образца отсутствует эффект плавления Li₂CO₃ (1003-1006 K).

Оксид марганца (III), прошедший механохимическую активацию, в токе аргона по достижении 1073 К теряет 4,3 вес. % (рис. 37), что втрое превышает потерю массы для необработанного образца- 1,4 вес. % (рис. 38).

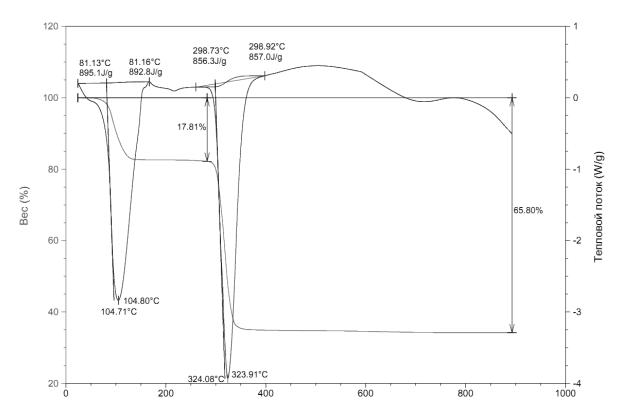


Рис. 28. ТГ-ДСК (CH_3COO)₂ $Mn\cdot 4H_2O$ (навеска 26,12 мг, нагревание 7 °C/мин в токе аргона высокой чистоты 100 мл/мин).

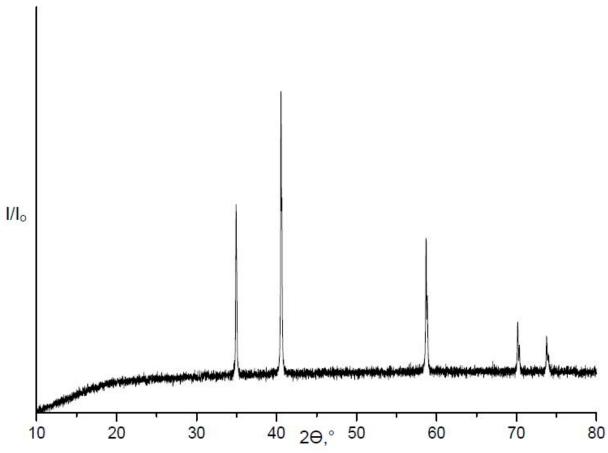


Рис. 29. Дифрактограмма β-МпО.

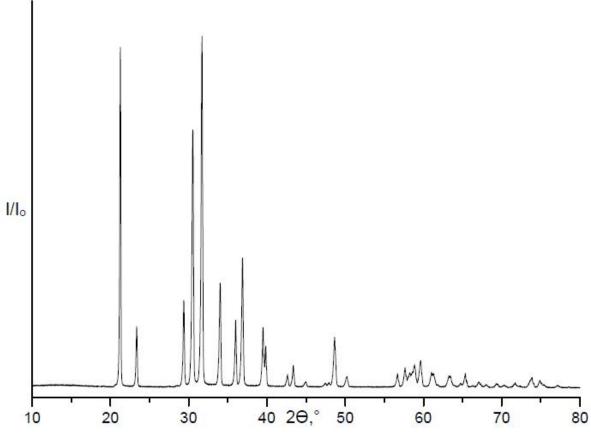


Рис. 30. Дифрактограмма Li_2CO_3 .

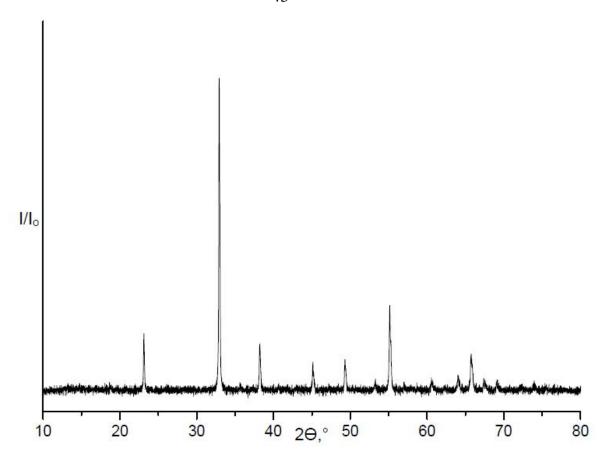


Рис. 31. Дифрактограмма Mn_2O_3 .

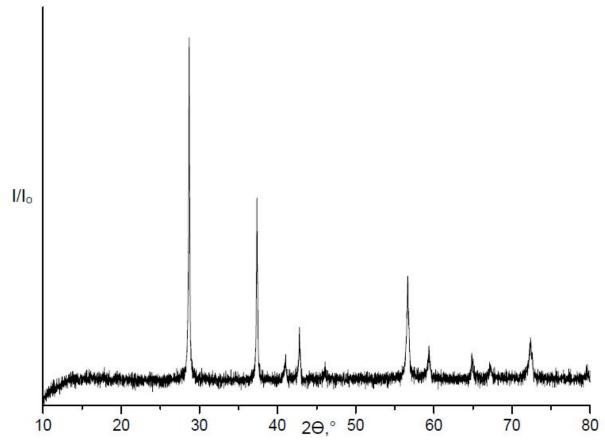


Рис. 32. Дифрактограмма β -Мп O_2 .

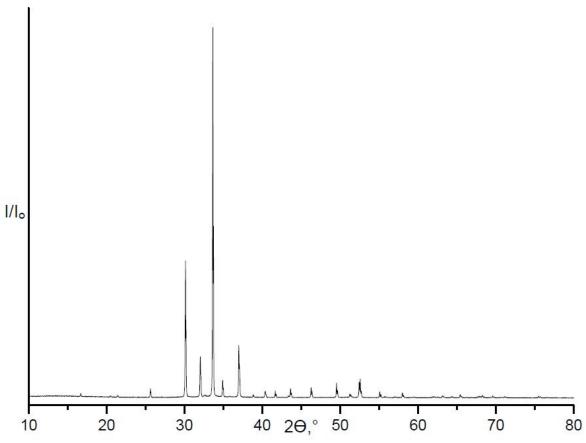


Рис. 33. Дифрактограмма LiOH·H $_2$ O.

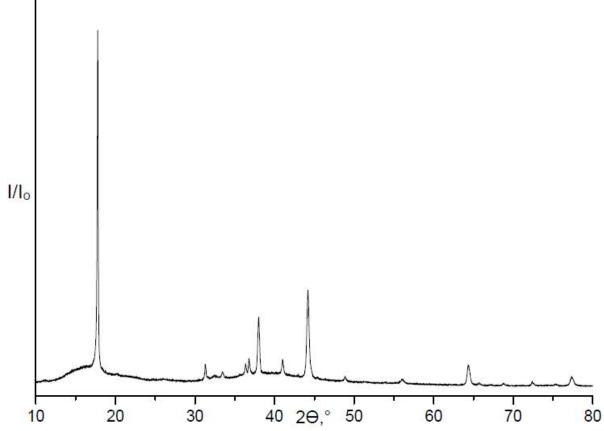


Рис. 34. Дифрактограмма LiH (съемка в кювете из фторопласта, с покрытием пленкой Captone).

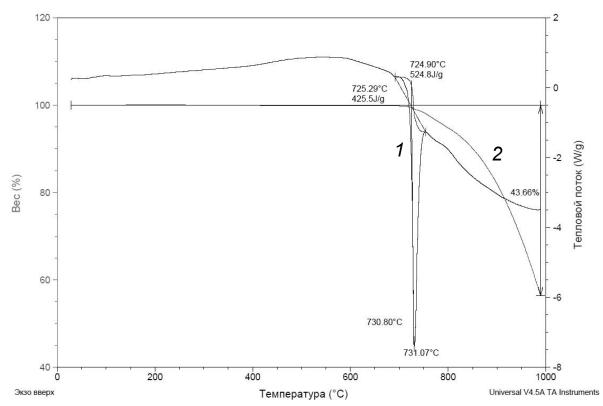


Рис. 35. ТГ-ДСК образца Li_2CO_3 без механической обработки. 1-дифференциальная кривая, 2-кривая потери массы.

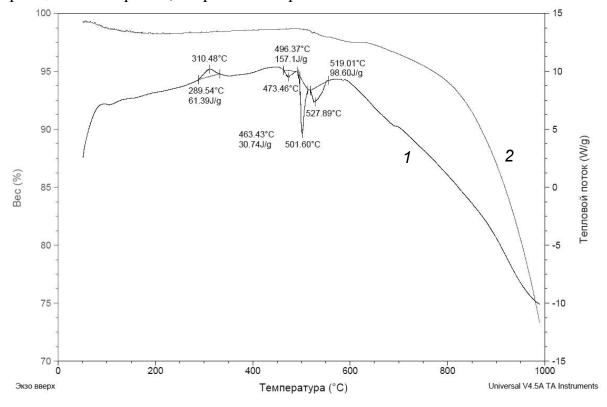


Рис. 36. ТГ-ДСК образца Li_2CO_3 , прошедшего механохимическую активацию (30 мин, 25 Γ ц, масса шаров/масса образца=20:1). 1- дифференциальная кривая, 2-кривая потери массы.

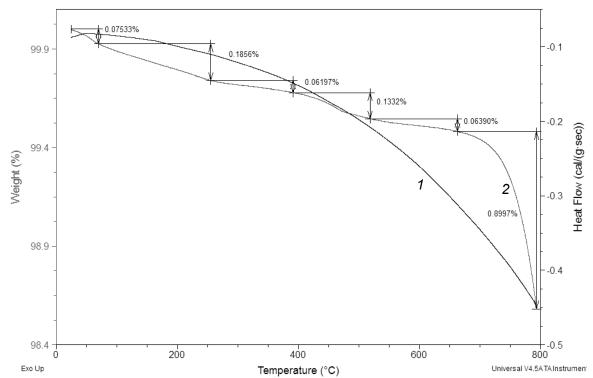


Рис. 37. ТГ-ДСК образца Mn_2O_3 в токе аргона 100 мл/мин без механической обработки. 1- дифференциальная кривая, 2-кривая потери массы.

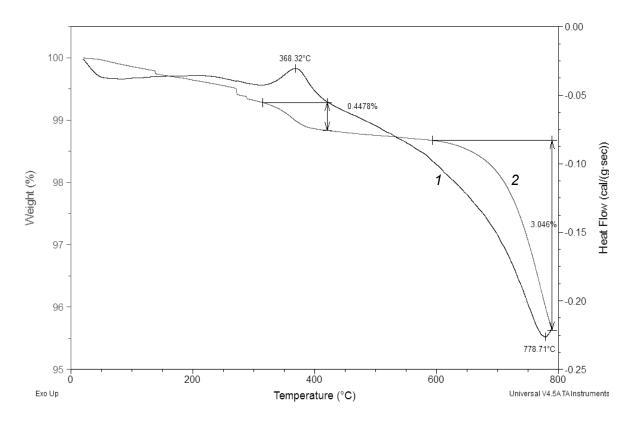


Рис. 38. ТГ-ДСК образца Mn_2O_3 в токе аргона 100 мл/мин, прошедшего механохимическую активацию (30 мин, 25 Γ ц, масса шаров/масса образца=20:1). 1- дифференциальная кривая, 2-кривая потери массы.

II.2. Экспериментальная часть

Экспериментально исследованные составы системы Li-Mn-O схематически представлены в концентрационном треугольнике (рис. 29).

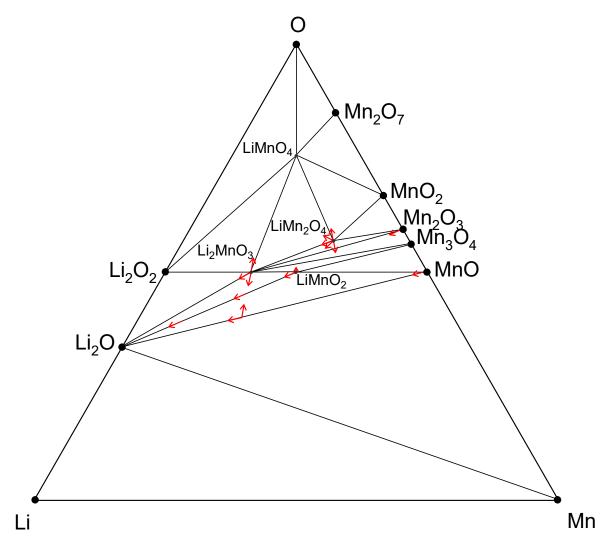


Рис. 39. Концентрационный треугольник системы Li-Mn-O с экспериментально исследованными составами. Смещения относительно исходных составов в область двух и трёхфазных равновесий обозначены стрелками.

II.2.1. Область с высоким содержанием лития

Для изучения фазообразования при соотношении Li:Mn 4-6:1 и низком содержании кислорода, в качестве прекурсоров использовали Li_2CO_3 и Mn_2O_3 . Смесь прекурсоров с заданным мольным соотношением Li:Mn обрабатывали

механически, далее полученный механокомпозит переносили в кварцевую пробирку, которую помещали для твердофазного синтеза в реакционную кварцевую трубку установки для твердофазного синтеза в контролируемой атмосфере. Перед началом синтеза реакционную трубку тщательно продували аргоном высокой чистоты.

По данным РФА, после отжига при 1023 К образец с соотношением Li:Мn= 6:1 представлял собой смесь непрореагировавшего Li_2CO_3 (основная фаза) и двух модификаций LiMnO₂- орторомбической и моноклинной (рис. 40). Фазовый состав образцов при изменении соотношениея до Li:Mn= 4:1, прошедших аналогичную обработку, не изменился.

Дифрактограммы образцов с соотношением Li:Mn 6:1 и 4:1, отожженных на воздухе отличны от дифрактограмм образцов, полученных при отжиге в среде аргона и свидетельствуют об образовании смеси $Li_{2+x}MnO_{3+\delta}$ и непрореагировавшего Li_2CO_3 (см. далее).

II.2.2. Соотношение Li:Мn= 2:1

Для изучения фазообразования при соотношении Li:Mn= 2:1 были использованы следующие прекурсоры: тетрагидрат ацетата марганца (II), оксиды марганца (II) и (III), карбонат лития, моногидрат гидроксида лития, а также металлический литий. В ряде случаев использовался алундовый тигель в случае отжига в муфельной печи на воздухе. Для образцов, содержащих оксид марганца (II), металлический литий, оксид лития или гидроксид лития, загрузку и разгрузку размольных стаканов проводили в сухой инертной атмосфере, а реакционной трубки- в токе аргона.

При отжиге механически активированной смеси тетрагидрата ацетата марганца (II) с карбонатом лития при 873 К в среде аргона высокой чистоты, по данным РФА, образуется твердый раствор оксида лития в оксиде марганца-Мп(Li)O и остается непрореагировавший карбонат лития (рис. 41, кривая 1). С повышением температуры отжига до 1073 К растворимость Li₂O в МпО увеличивается и оценочно может достигать 60 мол. % и выше, в качестве второй

фазы сохраняется непрореагировавший Li_2CO_3 (рис. 41, кривая 2). Меньшая растворимость оксида лития в оксиде марганца в случае использования в качестве прекурсора гидрата ацетата марганца (II), помимо более низкой температуры синтеза, может быть объяснена вспучиванием реакционной смеси газами, выделяющимися при пиролизе органического остатка и, как следствие уменьшением поверхности контакта частиц реагентов.

В случае отжига механически активированной эквимолярной смеси карбоната лития и оксида марганца (II) при 1173 К в течении 2 ч., по данным РФА, образуется твердый раствор Mn(Li)O, кроме того, обнаруживается рефлекс от непрореагировавшего карбоната лития (рис. 42).

Если в качестве литиевого прекурсора используют моногидрат оксида лития и оксид марганца (II) в мольном соотношении 2:1, то на дифрактограммах образцов, отожженных при температуре синтеза 873 К в атмосфере аргона высокой чистоты, наблюдается образование фазы LiMnO₂ (орторомб., рис. 43), которая синтезируется из Mn₂O₃ при низких парциальных давлениях кислорода. Кроме орторомбической фазы LiMnO₂ (рис. 43), на дифрактограмме образца наблюдаестя рефлексы твердого раствора Mn(Li)O и LiOH·H₂O. При проведении аналогичного синтеза в вакууме дифракционная картина полученных препаратов изменяется слабо.

При отжиге механически активированных смесей Li_2CO_3 и Mn_2O_3 при мольном соотношении 1:1 в атмосфере аргона высокой чистоты при 923 К, по данным $P\Phi A$, образуется смесь орторомбической (основная фаза) и моноклинной модификаций $LiMnO_2$. С повышением температуры отжига до 1023 К содержание моноклинной фазы $LiMnO_2$ уменьшается, и при 1073 К на дифрактограммах рефлексы от нее не обнаруживаются (рис. 44). На всех дифрактограммах присутствуют рефлексы непрореагировавшего карбоната лития. Из данных $P\Phi A$ видно, что при температуре 1073 К и выше моноклинная фаза перестает существовать (рис. 44).

Не приводит к образованию новых фаз взаимодействие металлического лития и оксида марганца (III) в мольном соотношении 2:1. Для проведения

синтеза смесь стружек металлического лития и оксида марганца (III) после механической обработки, помещали в реакционную кварцевую трубку в токе аргона. Все части установки промывали аргоном высокой чистоты и проводили отжиг при 673 К в течении 2 ч. На дифрактограммах полученных препаратов, кроме рефлексов от исходного оксида марганца (III), появляются рефлексы оксида лития, оксида марганца (II,III) а также орторомбической модификации LiMnO₂.

Как было отмечено выше, при отжиге механически обработанной смеси прекурсоров- карбоната лития и оксида марганца (III) в мольном соотношении 2:1 в алундовом тигле на воздухе при 973 К в течении 2 ч образуются препараты кирпично-красного цвета, дифракционная картина которых соответствует фазе Li₂MnO₃ (рис. 45, кривая 1).

При отжиге препарата Li_2MnO_3 , полученного описанным выше путем, в токе кислорода (100 мл/мин) изменения фазового состава образца не происходит (рис. 45, кривая 2). При отжиге в токе аргона Li_2MnO_3 сохраняет однофазность (рис. 45, кривая 3) до 1223 К. По данным ТГ-ДСК, Li_2MnO_3 в интервале температур от комнатной до 1223 К не претерпевает фазовых переходов, потеря массы по достижении температуры 1223 К составляет 3%. Дифракционная картина остатка образца после термографирования соответствует фазе Li_2MnO_3 . Состав продукта, рассчитанный по данным ТГ-ДСК (рис. 46) из допущения о стехиометрическом составе исходного вещества,- $Li_2MnO_{2.76}$.

II.2.3. Твердые растворы $Li_{2+x}MnO_{3+\delta}$

В качестве прекурсоров для получения твердых растворов $Li_{2+x}MnO_{3+\delta}$ по твердофазной реакции использовали механически активированную смесь стехиометрического соединения Li_2MnO_3 , полученного как описано выше, и Li_2CO_3 . Дифрактограммы полученных продуктов представлены на рис. 46.

Так, при отжиге на воздухе (973 K) возможно получение гомогенного твердого раствора состава $Li_{2,1}MnO_{3+\delta}$, в то время как на дифрактограмме образца брутто-состава « $Li_{2,2}MnO_3$ » наблюдаются рефлексы непрореагровавшего карбоната лития, которые полностью исчезают при отжиге образца аналогичного

состава при 1123 К. Увеличение температуры и времени отжига не приводит к увеличению

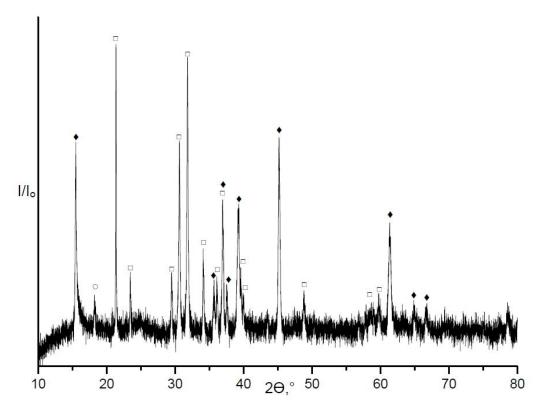


Рис. 40. Дифрактограмма образца $12Li_2CO_3+Mn_2O_3$, отжиг при 1023 K, 2 ч в атмосфере в.ч. аргона. \Box - Li_2CO_3 , \blacklozenge - $LiMnO_2$ (орторомб.) \bigcirc - $LiMnO_2$ (моноклинн.)

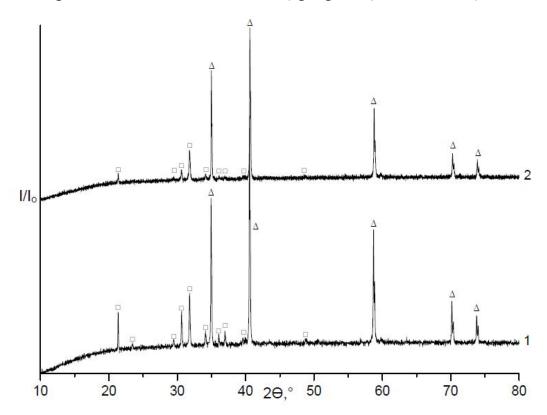


Рис. 41. Дифрактограммы образцов $Li_2CO_3 + (CH_3COO)_2Mn\cdot 4H_2O$ после отжига в среде в.ч. аргона. 1-873 K, 2 ч, 2-1073 K. \square - Li_2CO_3 , Δ -Mn(Li)O

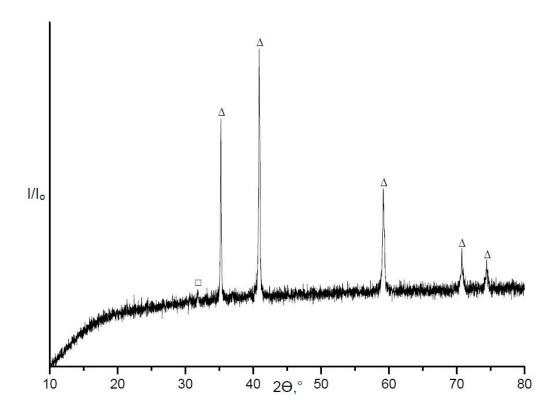


Рис. 42. Дифрактограммы образца $Li_2CO_3 + MnO$ после отжига в среде в.ч. аргона при 1173 К. \Box - Li_2CO_3 , Δ -Mn(Li)O.

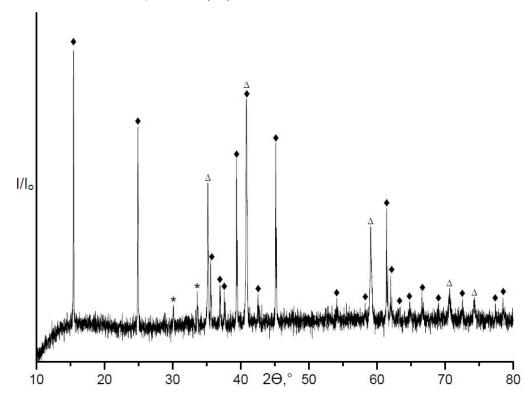


Рис. 43. Дифрактограмма образцов MnO + 2LiOH· H_2O , отожиг при 873 в атмосфере в.ч. аргона ♦- LiMnO₂ (орторомб.), Δ - Mn(Li)O, ★- LiOH· H_2O

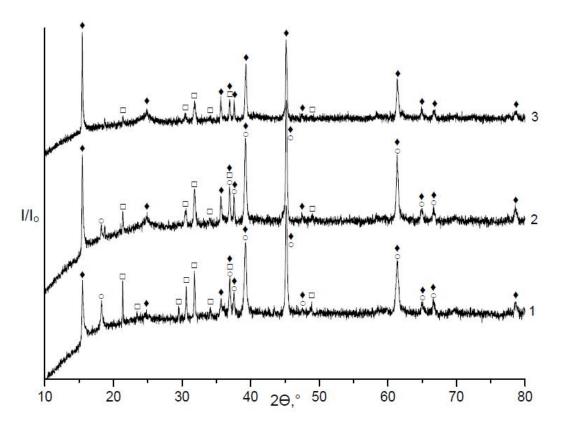


Рис. 44. Дифрактограммы $2Li_2CO_3 + Mn_2O_3$ в.ч. аргон: 1-923 К, 2 ч, 2-1023 К, 2 ч, 3-1073, 2 ч. ♦- $LiMnO_2$ (орторомб.), \circ - $LiMnO_2$ (монокл..), \Box - Li_2CO_3

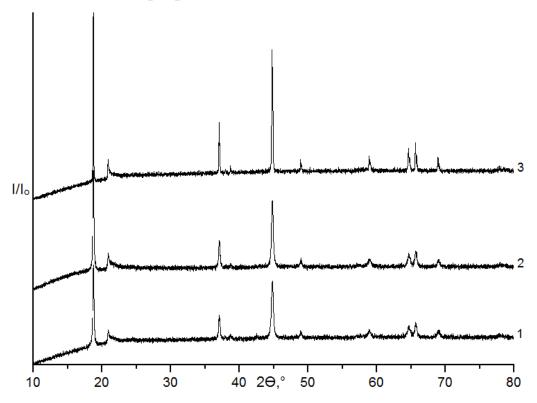


Рис. 45. Дифрактограммы образцов Li_2MnO_3 . 1-исходный препарат Li_2MnO_3 , 2-препарат Li_2MnO_3 , отожженный в токе кислорода при 873 К, 3-препарат после термографирования исходного Li_2MnO_3 в токе аргона до 1223 К. Все рефлексы соответствуют фазе Li_2MnO_3 .

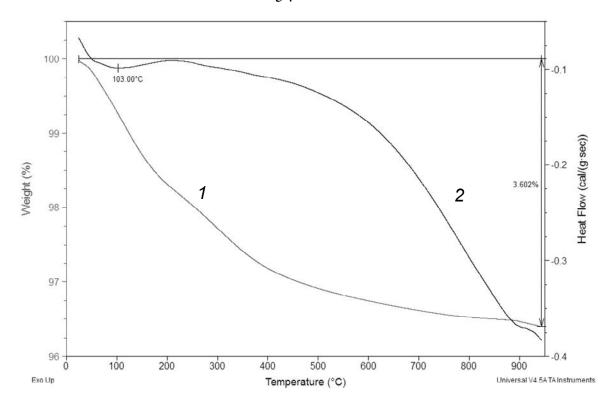


Рис. 46. ТГ-ДСК образца Li_2MnO_3 в токе аргона 100 мл/мин. 1-дифференциальная кривая, 2- кривая потери массы.

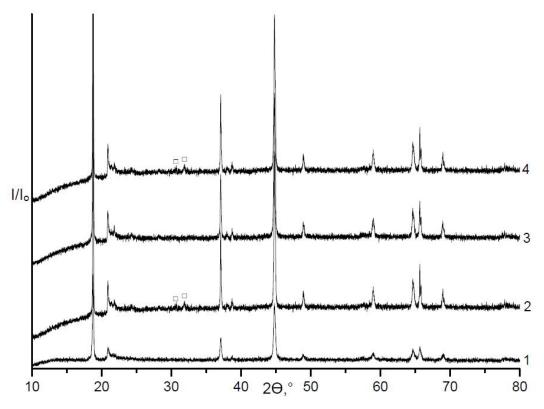


Рис. 47. Дифрактограммы образцов $Li_{2+x}MnO_{3+\delta}$. 1-дифрактограмма исходного образца Li_2MnO_3 , 2-образец $Li_{2,2}MnO_{3+\delta}$ (973 K), 3-образец $Li_{2,2}MnO_{3+\delta}$ (1123 K), 4- 2-образец $Li_{2,3}MnO_{3+\delta}$ (1123 K). \Box - Li_2CO_3 .

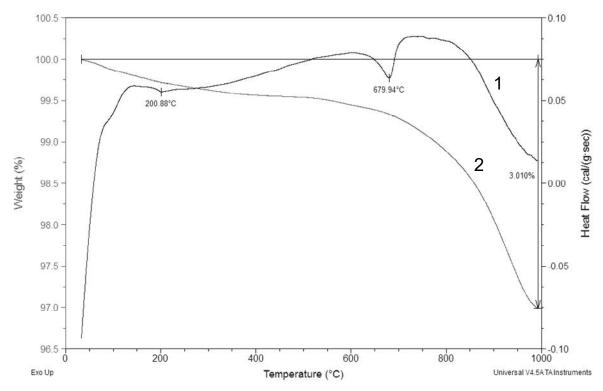


Рис. 48. ТГ-ДСК образца $Li_{2,2}MnO_3$ в токе аргона 100 мл/мин. 1-дифференциальная кривая, 2- кривая потери массы.

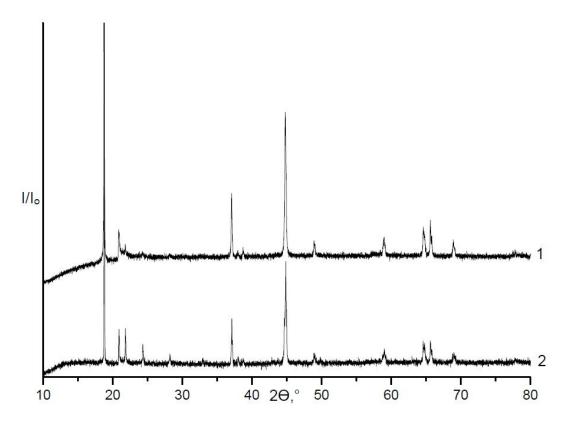


Рис. 49. Дифрактограммы образцов твердых растворов $Li_{2,2}MnO_{3+\delta}$ 1-до термографирования, 2-после термографирования (до 1273 K, ток аргона 200 мл/мин). Все рефлексы принадлежат моноклинной модификации Li_2MnO_3 .

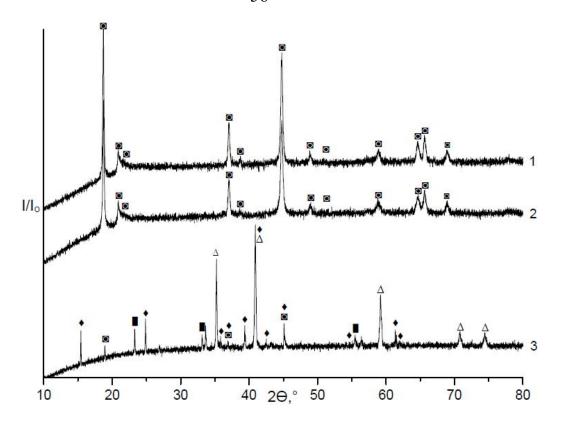


Рис. 49А. Дифрактограммы образцов Li_2MnO_3 , подвергшихся отжигу в восстановительной атмосфере: 1-исходный Li_2MnO_3 , 2-после отжига в токе $Ar+5\%H_2$ при 423 К (6 ч, 50 мл/мин), 3-после отжига в токе $Ar+5\%H_2$ при 873 К (2 ч, 50 мл/мин), ■- Li_2MnO_3 , ♦- $LiMnO_2$ (орторомб.), Δ -Mn(Li)O, ■- Mn_2O_3 (монокл.).

растворимости- образец брутто-состава « $Li_{2,3}MnO_3$ » остается двухфазным (рис. 47). Как и стехиометрическая фаза Li_2MnO_3 , твердые растворы являются весьма устойчивыми. Так, при нагревании в токе аргона (рис. 48) распада твердого раствора $Li_{2,2}MnO_{3+\delta}$ не происходит (рис. 49).

II.2.4. Фазы со структурой шпинели в системе Li-Mn-O

В области соотношений Li:Mn 1-2,25:1 и при значениях парциального давления кислорода, близких к атмосферному, в системе Li-Mn-O образуется фаза ${\rm LiMn_2O_4}$ со структурой шпинели.

Для получения шпинели $LiMn_2O_4$ стехиометрического состава были использованы Li_2CO_3 , а ткаже Mn_2O_3 и MnO_2 . Смесь исходных веществ с заданным соотношением Li:Mn предварительно обрабатывали механически и

помещали в алундовые тигли. Отжиг производили в муфельной печи при 873 К на воздухе в течении 2 часов. Дифрактограмма полученного образца представлена на рис. 50, кривая 1.

При нагревании стехиометрической шпинели $LiMn_2O_4$ в токе кислорода при 873 К изменений фазового состава не наблюдается (рис. 50, кривая 2); в токе аргона стехиометрическая $LiMn_2O_4$ в интервале 1060-1182 К (рис. 51) разлагается с образованием трехфазной смеси орторомбической и тетрагональной модификаций $LiMnO_2$ и Mn_3O_4 (рис. 52). Незначительная потеря массы в инервале 373-473 К может быть связана с десорбцией адсорбированных газов и воды.

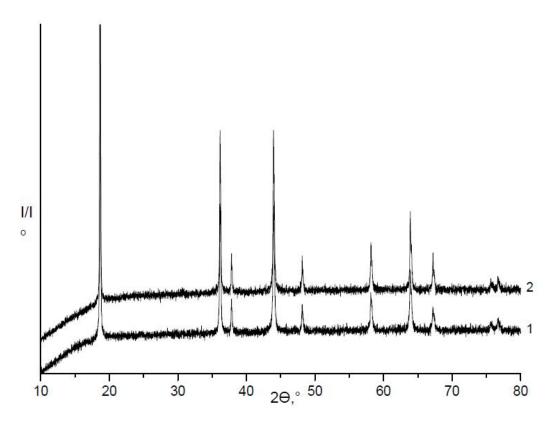


Рис. 50. Дифрактограммы: 1-исходного образца стехиометрической шпинели $LiMn_2O_4$, 2- $LiMn_2O_4$ отожженной в токе кислорода при 873 К.

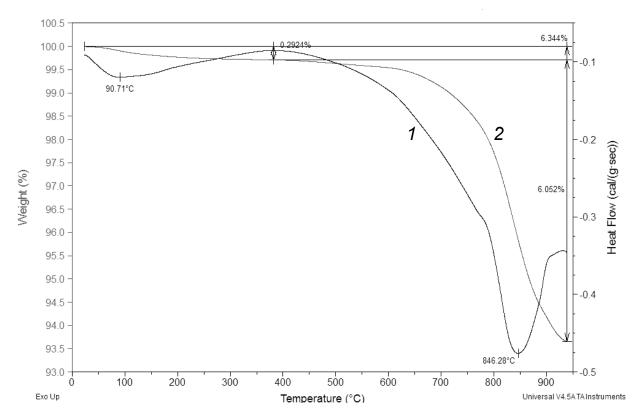


Рис. 51. Кривые ТГ-ДСК образца стехиометрической шпинели $LiMn_2O_4$. 1-дифференциальная кривая, 2-кривая потери массы.

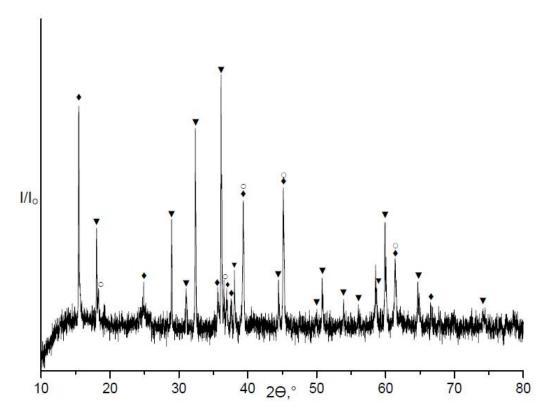


Рис. 52. Дифрактограмма образца стехиометрической шпинели после $LiMn_2O_4$ ТГ-ДСК в токе аргона. ◆- $LiMnO_2$ (орторомб.) ○- $LiMnO_2$ (моноклинн.), \blacktriangledown - Mn_3O_4 (тетрагон.)

II.2.5. Карбонатный способ получения литированных шпинелей $Li_{I+\nu}Mn_2O_{4+\delta}$

Аналогичным способом, что и для синтеза шпинели стехиометрического состава, с использованием Li_2CO_3 , а также Mn_2O_3 и MnO_2 в качестве прекурсоров, были получены литированные шпинели $Li_{1+x}Mn_2O_{4+\delta}$, где x=0.15, 0.3, и 0.6, которые имели черно-коричневый цвет. Из дифрактограмм видно, что препараты однофазны, хорошо окристаллизованы и имеют структуру шпинели (рис. 53). При большем соотношении Li:Mn в продуктах обнаружено образование фазы Li_2MnO_3 . По методическому оформлению получение литированных шпинелей из MnO_2 и Mn_2O_3 сходен с описанным в [120].

Исследование термических свойств образца состава $Li_{1,33}Mn_2O_{4+\delta}$ (рис. 54) показало, что температура разложения литированной шпинели в аргоне несколько ниже, чем для стехиометрической. Кроме того, при 886 К имеется эндотермический эффект, сопровождающийся потерей массы, что не наблюдается в случае со стехиометрической шпинелью (рис. 54). Фазовый состав продуктов после термографирования- тетрагональноая модификация $LiMnO_2$ и твердый раствор α - $Mn(Li)O_2$ (рис. 55).

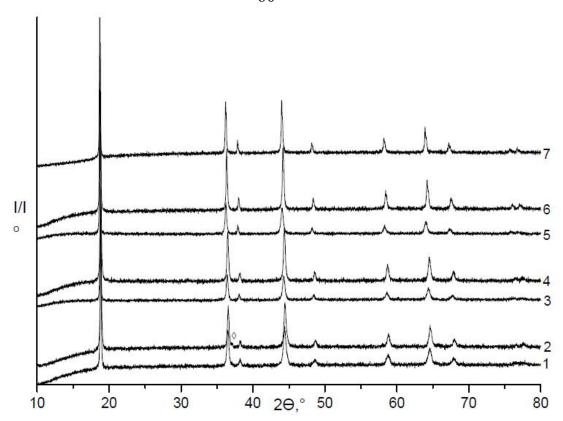


Рис. 53. Дифрактограммы образцов шпинелей $Li_{1+x}Mn_2O_{4+\delta}$. 1- $Li_{1,15}Mn_2O_{4+\delta}$ (из MnO_2), 2- $Li_{1,15}Mn_2O_{4+\delta}$ (из Mn_2O_3), 3- $Li_{1,33}Mn_2O_{4+\delta}$ (из MnO_2), 4- $Li_{1,33}Mn_2O_{4+\delta}$ (из Mn_2O_3), 5- $Li_{1,6}Mn_2O_{4+\delta}$ (из MnO_2), 2- $Li_{1,6}Mn_2O_{4+\delta}$ (из Mn_2O_3) 7- стехиометрическая шпинель $LiMn_2O_4$ (из Mn_2O_3). \Diamond - β - Mn_2O_3 , при большей температуре отжига (923 K) не обнаруживается.

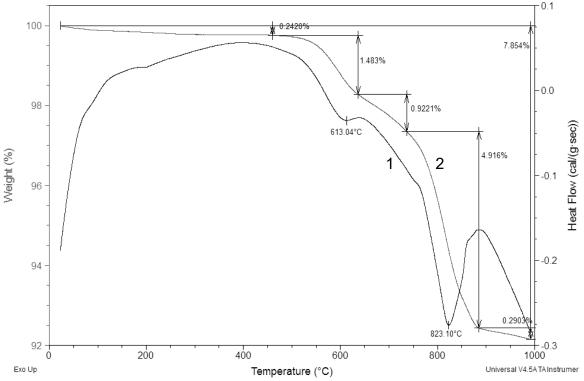


Рис. 54. Кривые ТГ-ДСК образца литированной карбонатным методом шпинели $Li_{1,3}Mn_2O_4$. 1-дифференциальная кривая, 2-кривая потери массы.

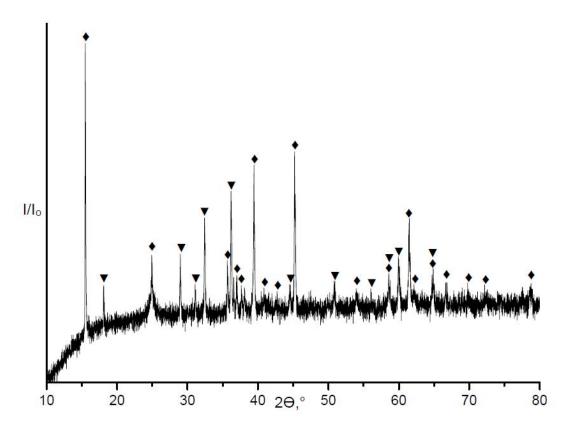


Рис. 55. Дифрактограмма остатка после ТГ-ДСК в токе аргона образа литированной шпинели $Li_{1,33}Mn_2O_{4+8}$, полученной по карбонатному методу. ♦- $LiMnO_2$ (орторомб.), ∇ - Mn_3O_4 (тетрагон.)

$II.2.6.\ \Gamma$ идридный способ получения литированных шпинелей $Li_{I+\nu}Mn_2O_{4+\delta}$

При получении литированных шпинелей $Li_{1+x}Mn_2O_{4+\delta}$, в качестве матрицы использовали стехиометрическую шпинель $LiMn_2O_4$. Смесь оксида марганца (III) и карбоната лития, взятых в мольном соотношении 2:1, предварительно обрабатывали механически и отжигали в алундовом тигле в муфельной печи при 923 К на воздухе. Полученный однофазный продукт, согласно дифракционной картине, представлял собой кубическую шпинель $LiMn_2O_4$ (рис. 56), которую использовали как прекурсор в дальнейших синтезах. В роли литирующего агента выступал гидрид лития.

К полученной стехиометрической шпинели в сухой инертной атмосфере добавляли гидрид лития в виде кристаллитов размером 1-3 мм до достижения

заданного соотношения Li:Мn, и смесь обрабатывали в вибрационной мельнице. Полученный механокомпозит в сухой инертной атмосфере переносили в кварцевую пробирку, которую в токе сухого инертного газа помещали в реакционную кварцевую трубку установки для твердофазного синтеза в контролируемой атмосфере. Перед началом синтеза, реакционную трубку и все связанные с ней объемы промывали аргоном высокой чистоты.

Синтез проводили в две стадии: ОТЖИГ смеси гидрида стехиометрической шпинели в атмосфере аргона высокой чистоты при 553-573 К в течении 1-1,5 ч, при котором на холодных стенках трубки оседали капли воды; последующий 1-1,5-часовой отжиг при тех же температурах в атмосфере воздуха или кислорода. Получаемые образцы имели черно-коричневый цвет, их дифракционные картины представлены на рис. 57-59. Для составов $Li_{1.6}Mn_2O_4$ и $Li_{2.25}Mn_2O_4$ сохраняется однофазность, но структура шпинели претерпевает небольшое тетрагональное искажение. На дифрактограммах отсутствуют рефлексы, соответствующие фазе LiH.

После отжига образца брутто-состава $Li_{2,8}Mn_2O_4$ в аналогичных условиях, на дифрактограммах (рис. 59) появились пики двух полиморфных модификаций $LiMnO_2$ - тетрагональной и орторомбической, при этом шпинель не обнаруживалась. Подобные фазовые превращения наблюдались при отжиге на воздухе или в токе кислорода литированных шпинелей $Li_{1,6}Mn_2O_{4+\delta}$ и $Li_{2,25}Mn_2O_{4+\delta}$ при температурах, превышающих 573 К-максимальную температуру их синтеза.

При отжиге смеси стехиометрической шпинели $LiMn_2O_4$ и Li_2CO_3 в мольном отношении 1:1,5 образуется однофазный образец Li_2MnO_3 (рис. 19) кирпичноранжевого цвета (рис. 60).

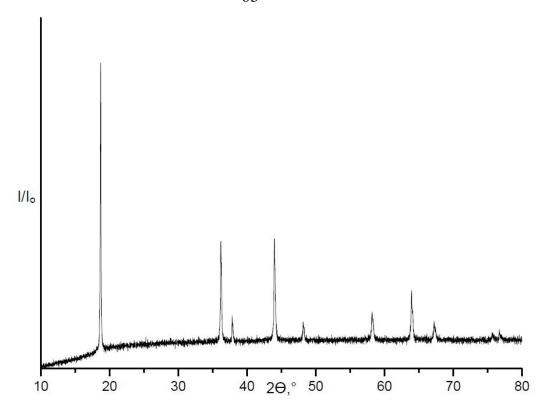


Рис. 56. Дифрактограмма образца стехиометрической шпинели $LiMn_2O_4$ (куб.)- прекурсора для синтеза литированных шпинелей.

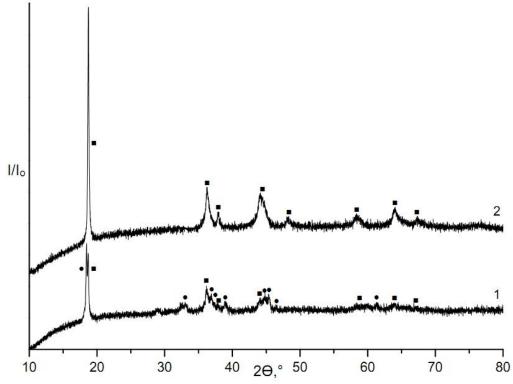


Рис. 57. Дифрактограммы образцов 0,6LiH + LiMn₂O₄ после отжига в течении 1,5 часов при 1 атм.: 1-в аргоне высокой чистоты (553 K), 2-на воздухе (573 K).

■- фаза шпинели LiMn₂O₄, •- фаза LiMnO₂ (тетрагон.)

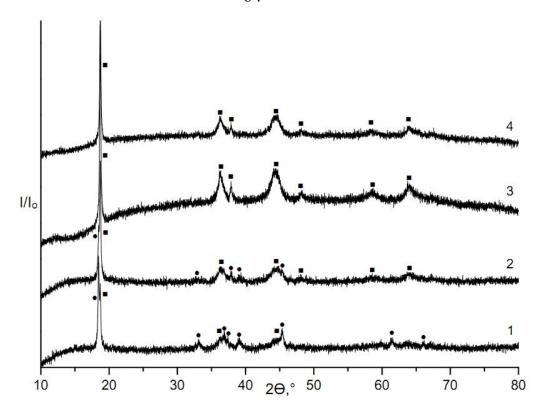


Рис. 58. Дифрактограммы образцов 1,25LiH + LiMn₂O₄ после отжига при 1 атм: 1-в аргоне высокой чистоты (553 K, 1 ч), 2-на воздухе (553 K, 1 ч), 3 на воздухе (573 K, 1,5 ч), 4-в токе кислоода (573 K, 1,5 ч). \blacksquare - фаза шпинели LiMn₂O₄, \bullet - фаза LiMnO₂ (тетрагон.)

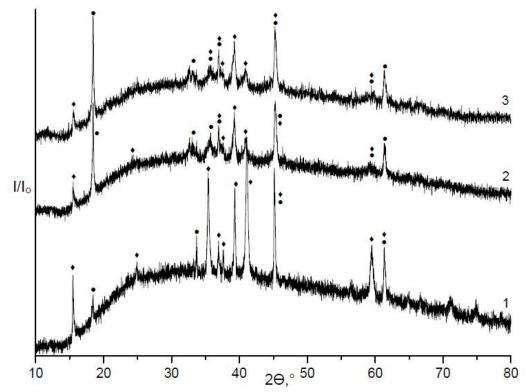


Рис. 59. Дифрактограммы образцов 1,8LiH + LiMn₂O₄ после отжига при 553 К в течении 1,5 часов при 1 атм.: 1-в аргоне высокой чистоты, 2-на воздухе, 3- в токе кислорода. \bullet - фаза LiMnO₂ (орторомб.), \bullet - фаза LiMnO₂ (тетрагон.)

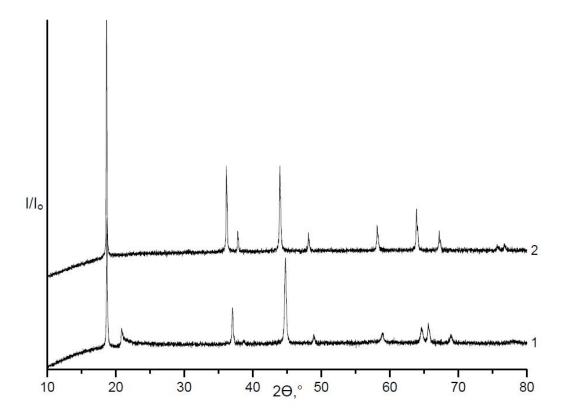


Рис. 60. Дифрактограммы 1-образец $LiMn_2O_4 + 1,5Li_2CO_3$ после отжига на воздухе (все рефлексы- фаза Li_2MnO_3), 2- исходный $LiMn_2O_4$

II.2.7. Область с высоким содержанием марганца

Для изучения фазообразования при соотношении Li:Mn= 0,33-1:2 были использованы следующие прекурсоры: оксиды марганца (III) и (IV), карбонат и гидрид лития. Смесь прекурсоров с заданным мольным соотношением металлов обрабатывали механически, полученный механокомпозит переносили в кварцевую пробирку и помещали либо в реакционную кварцевую трубку установки для твердофазного синтеза в контролируемой атмосфере, либо в алундовый тигель для отжига в муфельной печи на воздухе. В случае с образцами, содержащими гидрид лития, загрузку и разгрузку размольных стаканов проводили в сухой инертной атмосфере, а реакционной трубки- в токе аргона.

Так, при парциальном давлении кислорода, близком к атмосферному, отжиг смесей оксида марганца (III) и карбоната лития с мольными соотношениями Li:Mn= 1:2, 1:1, 2:1 (973 K), по данным РФА, приводит к образованию LiMn₂O₄, смеси LiMn₂O₄ + Li₂MnO₃ и аткже Li₂MnO₃, соответственно (рис. 61).

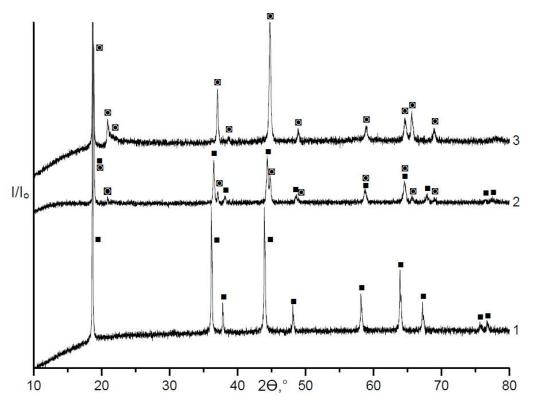


Рис. 61. Дифрактогдаммы образцов 1-2 Mn_2O_3 + 1 Li_2CO_3 2-1 Mn_2O_3 + 1 Li_2CO_3 3. 3- Mn_2O_3 + 2 Li_2CO_3 , отожженных на воздухе при 973 К. **©**- Li_2MnO_3 , **■**-шпинель $LiMn_2O_4$.

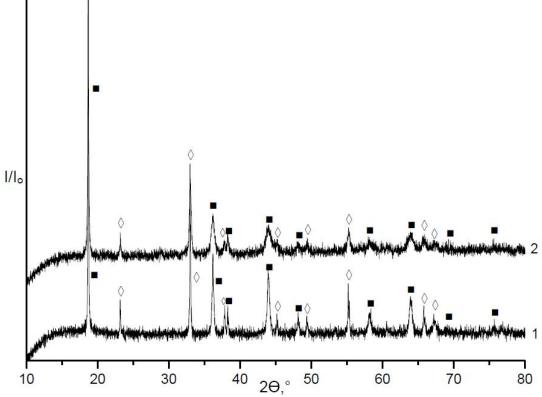


Рис. 62. Дифрактограммы образцов 1-0,165Li₂CO₃ + MnO₂, 2-0,33LiH + MnO₂ после отжига 1-на воздухе (873 K), 2-в динамическом вакууме 10^{-3} мм.рт.ст. (673 K). ■-шпинель LiMn₂O₄, \Diamond - β -Mn₂O₃.

При отжиге смеси оксида марганца (IV) и карбоната лития с мольным соотношением Li:Mn= 0,33:1 на воздухе при 873 К образуется шпинель LiMn₂O₄ и Mn₂O₃ (рис. 62, кривая 1).

Аналогичную дифракционную картину наблюдают в случае образцов, полученных при отжиге смесей гидрида лития и оксида марганца (IV) с тождественным соотношением металлов в динамическом вакууме 10⁻³ мм.рт.ст. при 673 К, (рис. 62, кривая 2).

ІІ.З. Результаты и обсуждение

На основании совокупности данных, полученных в ходе экспериментальной работы и анализа литературы, субсолидусные равновесия с участием твердых растворов в тройной системе Li-Mn-O можно представить на концентрационной х-у проекции P-T-х-у-фазовой диаграммы следующим образом (рис. 63):

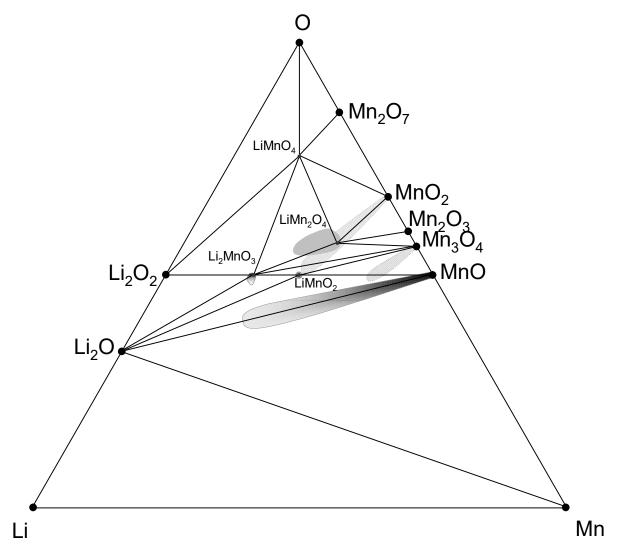


Рис. 63. Субсолидусные равновесия с участием твердых растворов в системе Li-Mn-O (х-у-проекция P-T-х-у-фазовой диаграммы).

При всем огромном объеме экспериментальных и расчетных данных о системе Li-Mn-O, в первую очередь рассматривающих свойства отдельных фаз, имеется лишь небольшое количество работ, посвященных исследованию фазовых равновесий в этой системе.

Важно отметить, что, зачастую, авторами таких работ не проводится дифференциация между стабильными и метастабильными состояниями, а отдельные составы твердых растворов со стехиометрическим соотношением катионов рассматриваются как индивидуальные фазы.

Поскольку в системе Li-Mn-O в равновесии с кристаллическими фазами находится кислород, задать точную концентрацию которого в конденсированной фазе практически невозможно, выполнение экспериментальных работ связано со значительными трудностями. Кроме того, во многих работах, например [121, 122], литиевые прекурсоры, особенно в случае использования LiOH·H₂O, взяты в заведомом избытке, чтобы компенсировать потери за счет массопереноса лития в материал реактора. В некоторых случаях, например, в [123] обнаружен заметный перенос лития в соприкасающиеся с образцом поверхности реакционных сосудов.

В нашем случае, как было отмечено выше, обнаружена также значительная коррозия металлических сосудов-реакторов из никеля и нержавеющей стали при контакте с литий-содержащими препаратами. Для синтеза нами были выбраны заведомо обработанные литием алундовые тигли и кварцевые пробирки. При использовании таких сосудов не было выявлено ни заметных потерь лития, ни загрязнения продуктов материалом реакционных сосудов.

В ходе проведенной экспериментальной работы было подтверждено существование стабильных фаз на основе соединений $LiMnO_2$ (орторомбическая, моноклинная, тетрагональная модификации), $LiMn_2O_4$ (кубическая шпинель), Li_2MnO_3 (моноклинная модификация), а также на основе простых оксидов MnO и Mn_3O_4 (рис. 63).

Не было подтверждено существование стабильных фаз на основе соединений Li_2MnO_2 [123-125] Li_6MnO_4 [126, 127], а также $Li_{0,33}MnO_2$ [47, 57, 128-132] в условиях эксперимента. Они не рассматривались при построении диаграмм, в то время как, в ряде работ представлены фазовые равовесия с их участием. Показано, что $Li_2Mn_3O_7$ [133] $Li_4Mn_5O_{12}$ [134, 135], $Li_2Mn_4O_9$ [136], и $Li_2Mn_2O_4$ [137] принадлежат твердому раствору на основе $LiMn_2O_4$.

Оценено влияние прекурсоров, парциального давления кислорода, температуры при синтезе на состав и структуру образующихся продуктов.

II.3.1. Квазибинарный разрез Li₂O-MnO

Как было показано, в квазибинарной системе ${\rm Li_2O\text{-}MnO}$ стабильные марганецсодержащие фазы со структурой, отличной от MnO, не существуют (рис. 41,43)

Синтез в атмосфере аргона высокой чистоты при использовании в качестве прекурсоров Mn(CH₃COO)₂·4H₂O, MnO и Li₂CO₃, позволил подтвердить существование протяженного твердого раствора Mn(Li)O (рис. 41, 43), в котором замещение марганца на литий, по предварительным оценкам, достигает 50% (рис. 39). Принимая во внимание, близкие ионные радиусы магния и лития а также существование неограниченных твердых растворов в квазибинарной системе MgO-MnO [138], отметим, что при более высоких температурах растворимость Li₂O в MnO может быть значительно выше. В случае равновесия твердого раствора Mn(Li)O с Li₂O в равновесии находятся краевые составы Mn(Li)O (рис. 64), как и в случае любого равновесия с участием твердого раствора.

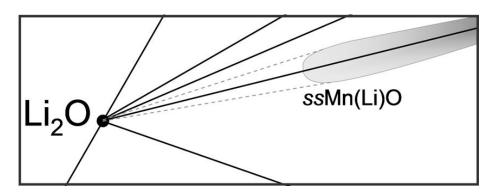


Рис. 64. Фрагмент х-у-проекции P-T-х-у-фазовой диаграммы с равновесием краевых составов твердого раствора Mn(Li)O и Li_2O .

Синтез в вакууме при использовании в качестве прекурсоров MnO и $LiOH \cdot H_2O$ смещает составы в область трехфазных равновесий $Li_2O-MnO-LiMnO_2$ (рис. 39). Образование фазы $LiMnO_2$ можно объяснить либо превышением

парциального давления кислорода по сравнению с моновариантным равновесием MnO-O₂, так как в эксперименте форвакуумный насос поддерживает давление на уровне 10⁻³ мм.рт.ст., что способствует частичному переходом MnO в Mn₃O₄ (рис. 5), либо окислением MnO парами воды, образующейся при дегидратации гидрата гидроксида лития или гидроксида лития до Li₂O. Часть введенного LiOH·H₂O при 873 К сохраняется.

В [126] описан способ получения соединения, которому приписывают состав « Li_6MnO_4 ». Это же соединение рассмотрено в [133] как одно из наиболее перспективных с точки зрения применения в литий-ионных батареях. Если детально расшифровывать приведенные авторами дифрактограммы, то образец в действительности представляет собой многофазную смесь (рис. 65), содержащую твердый раствор Mn(Li)O, Mn_2O_3 , Li_2MnO_3 , $LiMn_3O_4$ и Li_2O . Приведенный фазовый состав указывает на то, что синтез образцов проводился в неравновесных условиях и в объеме, плохо изолированном от кислорода.

Данные о получении фазы Li_2MnO_2 [124] сильно противоречат друг другу. Отличаются как подходы к синтезу, так и интерпретация полученных данных. Так, соединение « Li_2MnO_2 », описанное в [124], нами в стабильном состоянии не было обнаружено. Авторы приводят дифрактограммы многофазных смесей (рис. 66), полученных в ходе электрохимических исследований, на которых отнесение рефлексов к «фазе Li_2MnO_2 » проведено без каких-либо обоснований. По мнению авторов, « Li_2MnO_2 » в условиях электрохимического эксперимента образуется из $LiMnO_2$ по реакции катодного восстановления-интеркаляции:

$$LiMnO_2 + Li^+ + e = Li_2MnO_2$$

При детальном анализе приведенных в [123, 124] дифрактограмм, оказалось, что линии, которые авторы относят фазе «Li₂MnO₂», вероятно, принадлежат шпинели Li_{1+x}Mn₂O_{4+ δ} с тетрагональным искажением (рис. 66).

Приведенные дифрактограммы схожи с дифрактограммами, полученными для образцов, отожженных в атмосфере аргона, содержащих литированные шпинели $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ и тетрагональную модификацию LiMnO_2 .

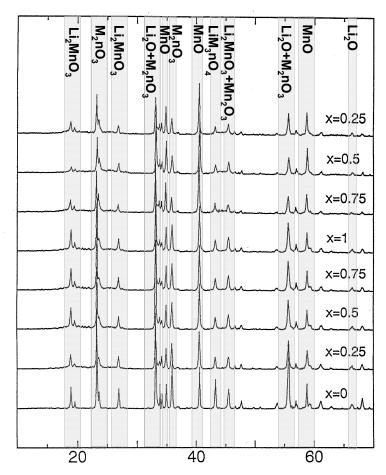


Рис. 65. Вариант интерпретации дифрактограмм (CuK_{α}), приведенных для « $Li_{6-x}MnO_4$ » в [126]. Интеркаляция литием при заряде для $0 \le x \le 1$ и деинтеркаляция при разрядке $0,25 \le x \le 1$ в электрохимических экспериментах.

В другой работе [123] описан синтез «Li₂MnO₂» при взаимодействии орторомбической модификации LiMnO₂, содержащую небольшую примесь Li_2MnO_3 с избытком раствора н-бутиллития н- C_4H_9Li в н-гексане при перемешивании в течении ~160 часов и температуре реакционной смеси 323 К с промежуточным образованием тетрагональной фазы LiMnO₂. Образовавшийся продукт коричневого цвета тщательно промывали н-гексаном. Дифрактограммы полученных продуктов приведены на рис. 67. Как видно, результатом смесью $o-LiMnO_2$ и Li_2MnO_3 является взаимодействия н-бутиллития co восстановление последнего, с образованием тетрагональной модификации $LiMnO_2$ ($Li_2Mn_2O_4$). Дифрактограмма тетрагональной модификации LiMnO₂ (Li₂Mn₂O₄) согласуется с дифрактограммами, полученными в нашей работе. Как видно из рисунка, дифрактограммы тетрагональной модификации LiMnO₂ и смеси t-LiMnO₂ и «Li₂MnO₂» отличаются только одним (рис. 67, отмечен стрелкой) уширенным рефлексом при $2\Theta\sim16^{\circ}$, по которому авторы предлагают различать эти две фазы. Из изложенного видно, что веских доказательств в пользу существования индивидуальной фазы Li_2MnO_2 [123] не представлено.

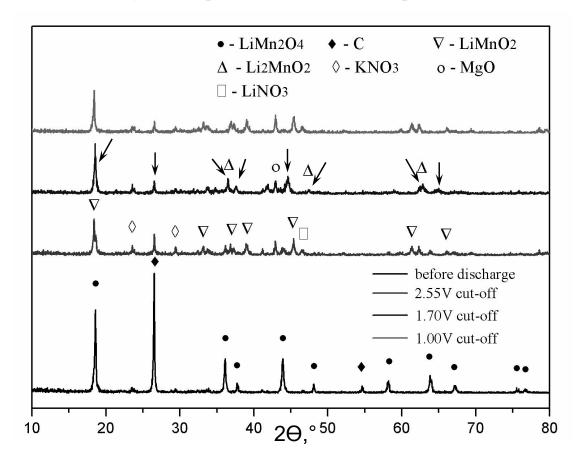


Рис. 66. Интерпретация дифрактограмм (CuK $_{\alpha}$) [124]. Стрелками отмечены рефлексы для Li $_{1+x}$ Mn $_2$ O $_{4+\delta}$.

Как было показано ранее, при твердофазном синтезе в среде с низким парциальным давлением кислорода, кроме кубического Mn(Li)O образуется только Li_2O . Нами была предпринята попытка получения фазы « Li_2MnO_2 » восстановлением в разных условиях моноклинной фазы на основе соединения

 Li_2MnO_3 , с заданным соотношением Li:Mn=2:1. При мягких условиях отжига (473 K) в токе смеси Ar+5% H_2 изменение фазового состава не наблюдается (рис. 49A), при повышении температуры отжига (873 K, 2 ч) происходит восстановление значительной части Li_2MnO_3 с образованием Mn(Li)O и орторомбической модификации $LiMnO_2$ (рис. 49A), что соответствует смещению в область трехфазных равновесий $Li_2O-MnO-LiMnO_2$ (рис.39).



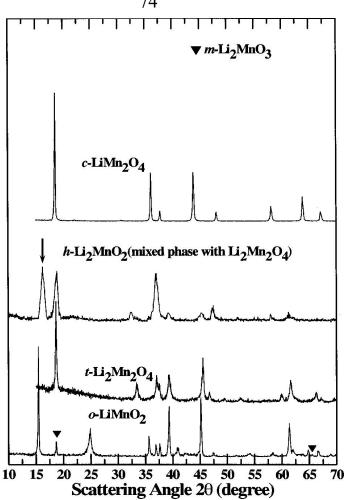


Рис. 67. Дифрактограммы (CuK_{α}) продуктов взаимодействия о-LiMnO₂ с раствором н-C₄H₉Li в н-гексане [123].

II.3.2. Стабильные фазы системы Li-Mn-O

В тройной системе Li-Mn-O в стабильных фазовых равновесиях участвуют кристаллические фазы на основе тройных соединений- LiMnO₂ (орторомбическая, моноклинная и тетрагональная модификации), LiMn₂O₄ (кубическая шпинель) и Li₂MnO₃ (моноклинная модификация) а также твердые растворы на основе MnO и Mn₃O₄. В литературе приводятся данные об исследовании твердых растворов со структурой шпинели LiMn₂O₄, что связано с их широким использованием в качестве электродных материалов во вторичных батареях.

Для твердых растворов на основе $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$ и Li_2MnO_3 и MnO были исследованы концентрационные области их существования и особенности ситнеза.

II.3.3. Paspes Li₂O-MnO₂. Li₂MnO₃

При парциальном давлении кислорода, близком к атмосферному и соотношении Li:Mn= 2:1 в системе образуется моноклинная фаза на основе соединения Li₂MnO₃. Образцы моноклинной фазы Li₂MnO₃ имеют кирпичнокрасный цвет. В настоящей работе Li₂MnO₃ был получен при отжиге (973 K) на воздухе смесей прекурсоров- Li₂CO₃, Mn₂O₃ (рис. 61), MnO₂ (рис. 45), LiMn₂O₄ (рис. 60).

Применение при синтезе Li_2MnO_3 в качестве прекурсора Li_2CO_3 имеет, по сравнению с использованием $LiOH \cdot H_2O$ [105] ряд преимуществ. Так, Li_2CO_3 , не требует специальных мер предосторожности при взвешивании и пересыпании, что упрощает процедуру синтеза, характеризуется значительно меньшей коррозией по отношению к материалам реакционных сосудов (кварц, алунд, сталь) и, следовательно, загрязнением продуктов, а также меньшей потерей компонентов реакционной смеси, что дает возможность получения продуктов с заданным составом.

Использование для синтеза Li₂MnO₃ методом CBC [139] с использованием в качестве прекурсоров смеси нитратов лития и марганца (II) и сахарозы, может приводить к образованию побочных продуктов при взаимодействии соединений металлов с продуктами горения топлива (сахарозы) в CBC и потере компонентов, что делает невозможным синтез веществ заданного состава без дополнительной обработки продуктов CBC-синтеза. Непродолжительное время, за которое происходит процесс CBC-синтеза, не позволяет достигать равновесного состояния, тем более, что при этом способе синтеза конечный продукт закаливается.

Согласно экспериментальным данным, моноклинная фаза Li_2MnO_3 является самой стабильной фазой в системе Li-Mn-O, как по отношению к восстановлению, так и к окислению. Так, по данным $T\Gamma$ -ДCK, Li_2MnO_3 не претерпевает фазовых превращений (рис. 46) при нагревании до 1273 К в токе аргона высокой чистоты, и потеря массы при этом достигает 3%.

Состав образца после термографирования, рассчитанный по потере массы- ${\rm Li_2MnO_{2.76}}.$

При отжиге в восстановительной атмосфере ($Ar+5\%H_2$) изменение фазового состава наблюдаются при температуре 893 К: Li_2MnO_3 распадается с образованием $Li_{1+x}MnO_2$ в орторомбической модификации, твердого раствора Mn(Li)O (рис. 49A) и состав смещается в область равновесия $Li_2O-MnO-LiMnO_2$ (рис. 63).

Изменение фазового состава не наблюдается при отжиге образцов моноклинной Li_2MnO_3 в токе кислорода при 873 К (рис. 63, 45).

Из смеси стехиометрического Li_2MnO_3 с Li_2CO_3 при отжиге образуются твердые растворы $Li_{2+x}MnO_{3+\delta}$ (рис. 47). Значения х могут достигать 0,1 при температуре синтеза 973 К и 0,2 при 1123 К. Дальнейшее повышение температуры синтеза растворимость Li не увеличивает. Твердые растворы $Li_{2+x}MnO_{3+\delta}$, как и стехиометрическая фаза Li_2MnO_3 , являются термически устойчивыми: для $Li_{2,2}MnO_{3+\delta}$ разложение не наблюдается даже при отжиге в токе аргона при 1273 К (рис. 48). Однако, на термограмме $Li_{2,2}MnO_{3+\delta}$ в аргоне имеется небольшой эндотермический эффект с максимумом при 953 К, не связанный с потерей массы, который предположительно может быть связан с полиморфным превращением. Для выяснения природы этого эффекта необходимы дальнейшие исследования.

Таким образом, и твердые растворы с моноклинной структурой на основе $Li_{2+x}MnO_{3+\delta}$ высоко стабильны по отношению к окислению и восстановлению. При восстановлении Li_2MnO_3 фаза « Li_2MnO_2 » не образуется. Впервые показано существование ограниченных твердых растворов $Li_{2+x}MnO_{3+\delta}$ с моноклинной структурой, где х максимально может принимать значение 0,2 (1123 K).

II.3.4. Кубическая шпинель LiMn₂O₄

При парциальном давлении кислорода близкому к атмосферному и соотношении Li:Mn=1-1,6:2 в тройной системе Li-Mn-O образуется фаза на

основе LiMn₂O₄ со структурой кубической шпинели. Использование при синтезе прекурсоров Li₂CO₃ и Mn₂O₃ и MnO₂ (973 K) позволяет получить однофазные образцы стехиометрической шпинели $LiMn_2O_4$ (рис. 53) [140, 141]. Без применения механохимической активации, как описано в [137] гомогенные образцы образуются при более высокой температуре синтеза- 1123 К или при большем суммарном времени отжига- 93 часа, с промежуточным охлаждением и гомогенизацией [142]. Сообщается о получении образцов стехиометрической шпинели методом твердофазного синтеза при использовании в качестве прекурсоров, получаемых выпариванием растворов смесей солей лития и марганца или их комплексных соединений. Так, в [143] прекурсор для твердофазной реакции получали при выпаривании раствора, полученного при смешении ацетилацетоната (III) марганца с раствором, образовавшемся при растворении карбоната лития в пропионовой кислоте. Другим распространенным методом, применяемым для синтеза литий-марганцевых оксидных шпинелей [144-146] является цитратный метод (метод Печини): к смеси растворов нитратов лития и марганца (III) добавляли смесь этиленгликоля и лимонной кислоты (мольное соотношение 1:4), после чего продукт, полученный после сжигания остатка от смеси, подвергали отжигу на воздухе при температурах 623-1023 К в течение 50 часов. Главным недостатком подобных синтезов является их многостадийность и большое количество использованных веществ, которые необходимо проверять на чистоту, а также значительное количество отходов, нуждающихся в утилизации. Перечисленные обстоятельства не позволяют использовать данные методики синтеза при масштабировании производства.

Кубическая шпинель стехиометрического состава устойчива по отношению к окислению- при отжиге в токе кислорода (873 К) изменения фазового состава не наблюдалось. Однако, при нагревании образца стехиометрической шпинели в токе аргона при 1119 К, наблюдается распад шпинельной фазы и образование смеси моноклинной и орторомбической модификаций $LiMnO_2$ а также тетрагонального Mn_3O_4 (рис. 52), что соответствует смещению в область равновесий Mn_3O_4 - $LiMnO_2$ (рис. 63). По данным $T\Gamma$ -JCK, в токе аргона

стехиометрическая шпинель не претерпевает фазовых переходов вплоть до разложения при 1119 К (рис. 51).

На момент начала разложения (1050 K) состав твердой фазы, рассчитанный по данным ТГ-ДСК, исходя из предположения о стехиометрическом составе взятой для анализа шпинели $LiMn_2O_{3.62}$.

Полученные сведения о термическом поведении стехиометрической $LiMn_2O_4$ в среде аргона высокой чистоты хорошо согласуются с результатами [142] исследования термического поведения LiMn₂O₄ в атмосфере гелия, воздуха и кислорода. В этой же работе [142], с помощью высокотемпературного РФА изучены фазовые превращения стехиометрической шпинели на воздухе (рис. 68). Согласно данным [142], температура распада шпинельной фазы увеличивается с ростом парциального давления кислорода: если в атмосфере Не это 1092 К, то на воздухе 1217 К, а в среде кислорода 1283 К. Различия температур разложения шпинели ~30 К в инертном газе, в ходе экспериментальной работы, и обнаруженные другими авторами [142, 143] могут быть вызваны различным содержанием кислорода в используемом инертном газе и изменением скорости нагрева (15 К/мин в настоящей работе и 5 К/мин в [142]). Фазовый состав продуктов термического разложения $LiMn_2O_4$ на воздухе (Li_2MnO_3 и $Li_{1+x}Mn_2O_4$, рис. 69) и в аргоне, где образуются Mn_3O_4 , *o*- и *m*-LiMnO₂ отличаются (рис. 52), что не противоречит данным о стабильных фазовых равновесиях в системе Li-Mn-О (рис. 63).

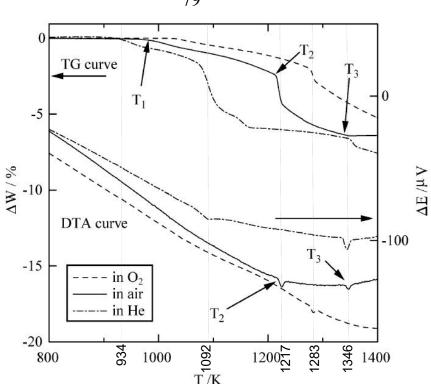


Рис. 68. ТГ-ДСК образца стехиометрической шпинели $LiMn_2O_4$ в газовых средах с различным парциальным давлением кислорода [142].

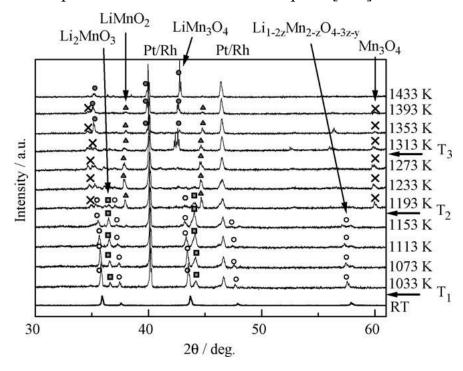


Рис. 69. Высокотемпературные дифрактограммы продуктов термического разложения на воздухе стехиометрической шпинели $LiMn_2O_4$ [142].

II.3.5. Карбонатный способ получения литированных шпинелей $Li_{I+x}Mn_2O_{4+\delta}$

Гомогенные образцы твердых растворов со структурой шпинели $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}\,\text{c}\ x$ =0.15, 0.3, 0.6, т.н. литированные шпинели. В [120] описан способ получения литированных шпинелей с применением в качестве прекурсоров Li_2CO_3 и Mn_3O_4 . Дифрактограммы полученных препаратов представлены на рис. 53.

Все образцы были хорошо окристаллизованы (рис. 53). Дифрактограммы для образцов, полученных из разных марганцевых прекурсоров, отличаются по ширине линий на больших углах и окристаллизованости. Различия, по-видимому, вызваны разной скоростью и механизмами перестройки марганцевой подрешетки при переходе от структуры оксида марганца к структуре шпинели.

Получение шпинелей с бо́льшим содержанием лития, чем $Li_{1,6}Mn_2O_{4+\delta}$ по этому способу невозможно,- в продуктах реакции появляется фаза Li_2MnO_3 (рис. 61), что согласуется с [120].

растворы $Li_{1+x}Mn_2O_{4+\delta}$ устойчивы, Твердые ЧУТЬ менее чем стехиометрическая шпинель- их разложение происходит на ~20 К ниже (для $Li_{1,33}Mn_2O_{4+\delta}$, рис. 54). В результате образуются орторомбическая модификация $LiMnO_2$ и твердый раствор $Mn_3(Li)O_4$. В продуктах разложения $Li_{1.33}Mn_2O_{4+\delta}$ преобладает LiMnO₂, в то время как в случае со стехиометрической шпинелью $LiMn_2O_4$, основная образующаяся фаза- Mn_3O_4 , что вызвано содержанием лития. В отличии от термограммы стехиометрической шпинели, на шпинели $Li_{1,33}Mn_2O_{4+\delta}$ термограмме литированной присутствует ярко выраженный эндотермический эффект, сопряженный с изменением хода потери массы, что может свидетельствовать об образовании второй фазы. подтверждения этого необходимы дополнительные исследования.

В [147] описано получение гомогенных твердых растворов $Li_{1+x}Mn_2O_{4+\delta}$: $Li_{1,94}Mn_{3,04}O_7$ ($Li_{1,27}Mn_2O_{4+\delta}$) и $Li_{3,48}Mn_{5,13}O_{13}$ ($Li_{1,35}Mn_2O_{4+\delta}$) с использованием в качестве прекурсоров Li_2CO_3 и $MnCO_3$ при их совместном отжиге на воздухе (673

К). Дифрактограммы полученных продуктов идентичны дифрактограммам образцов $Li_{1.3}Mn_2O_{4+\delta}$ (рис. 70)

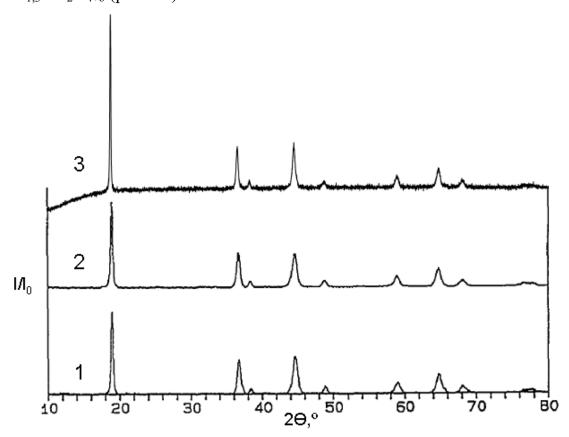


Рис. 70. Дифрактограммы (CuK α) образцов твердых растворов 1- Li_{1,94}Mn_{3,04}O₇ (Li_{1,27}Mn₂O_{4+ δ}), 2-Li_{3,48}Mn_{5,13}O₁₃ (Li_{1,35}Mn₂O_{4+ δ}) [147] и 3-Li_{1,3}Mn₂O₄.

Несмотря на снижение температуры синтеза на 200 К, по сравнению с настоящей работой, для получения гомогенных продуктов в [147] смесь прекурсоров измельчалась под слоем н-гексана в шаровой мельнице несколько суток, что могло приводить к загрязнению шихты материалом мелющих тел и размольного сосуда. В настоящей работе время механической обработки не превышало 30 мин.

В [134] описан способ получения фазы $Li_4Mn_5O_{12}$ в виде волокон диаметром порядка 20 нм: твердый сульфата марганца (II) вносили в расплав (753 K) смеси $LiNO_2$ и $NaNO_3$ (массовым соотношением 2:1) при интенсивном перемешивании, после охлаждения смеси и отмывки твердого продукта от избытка солей, получали кристаллическую фазу указанного состава. По предположению авторов, образование фазы $Li_4Mn_5O_{12}$ происходит в две стадии а) образование Mn_2O_3 и б)

интеркаляции лития в структуру с одновременным окислением части ионов ${\rm Mn}^{+3}$ до ${\rm Mn}^{+4}$:

$$2Mn^{2+} + 4NO_3^- = Mn_2O_3 + 4NO_2 + 0,5O_2$$

 $5Mn_2O_3 + 8LiNO_3 + 0,5O_2 = 2Li_4Mn_5O_{12} + 8NO_2$

Как видно из рис. 71, дифрактограмма полученного таким способом продукта

идентична дифрактограмме твердого раствора $Li_{1+x}Mn_2O_{4+\delta}$, полученного карбонатным способом:

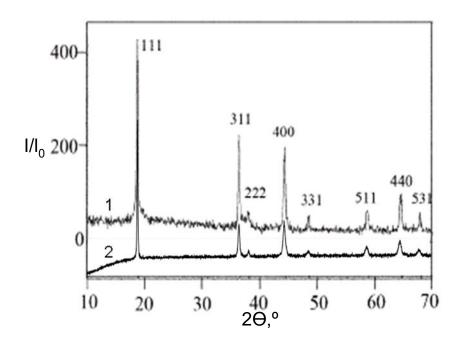


Рис. 71. Дифрактограммы (CuK_{α}) 1- $Li_4Mn_5O_{12}$ [134] и 2- $Li_{1+x}Mn_2O_{4+\delta}$ (x=0,3). Это доказывает, что фаза $Li_4Mn_5O_{12}$ принадлежит твердому раствору $Li_{1+x}Mn_2O_{4+\delta}$.

В [148] авторами проведено сравнение фотоэлектронных спектров для образцов литийдефицитной $Li_{1-x}Mn_2O_4$, стехиометрической $LiMn_2O_4$ и литированной $Li_{1+x}Mn_2O_4$ шпинелей. Способ получения литийдефицитной шпинели заключался в обработке стехиометрической шпинели $LiMn_2O_4$ водным раствором персульфата аммония с последующей фильтрацией и сушкой выделенной твердой фазы на воздухе. Этот метод, исходя из природы реагирующих веществ, по мнению авторов, предполагает частичное окисление ионов Mn^{3+} в решетке шпинели до Mn^{4+} и выведение эквивалентного количества

 ${\rm Li}^+$ из решетки шпинели. Однако, метод не учитывает кислородную нестехиометрию. Литированные шпинели авторы получали по способу, описанному в [149], подробно рассматриваемом далее (с). По данным ФЭС, соотношение между ионами ${\rm Mn}^{3+}$ и ${\rm Mn}^{4+}$, с последовательно увеличивается в сторону ${\rm Mn}^{3+}$ (рис. 73).

Следует заметить, что в этих методах синтеза нестехиометрических шпинелей значительно различаются реагенты, которыми обрабатывают $LiMn_2O_4$ и образующиеся продукты обладают различной кислородной стехиометрией. К тому же, не обеспечивается получение продуктов с заданным содержанием лития, которое может сильно варьироваться в зависимости от условий конкретного эксперимента. Указанные обстоятельства делают оценки, полученные в [148] на основании Φ ЭС, весьма приблизительными.

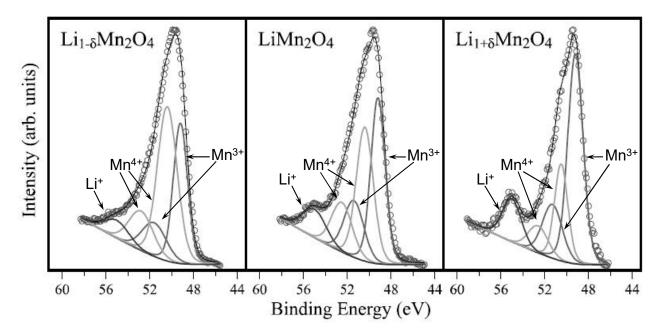


Рис. 72. Фрагменты ФЭС образцов нестехиометрических и стехиометрической шпинелей в [148]. Стрелками указаны соответствующие компоненты орбиталей атомов металлов.

Однако, карбонатный метод имеет ограничения по содержанию лития в получаемых твердых растворах ${\rm Li_{1+x}Mn_2O_{4+\delta^-}}$ при соотношении ${\rm Li:Mn=\sim}3:2$ и синтезе на воздухе обнаруживается фаза ${\rm Li_2MnO_3}$ (рис. 61). Использование вместо воздуха аргона не приводит к получению шпинелей с большим содержанием лития.

В [136] описаны способ синтеза и схема процесса (рис. 73-74), приводящие к получению шпинельной фазы « $Li_2Mn_4O_9$ », при нагревании смеси эквимолярных количеств $MnCO_3$ и $LiMnO_4\cdot 3H_2O$ в токе кислорода. Дифрактограмма получаемого этим способом продукта не отличается от дифрактограммы для стехиометрической шпинели, рис. 73:

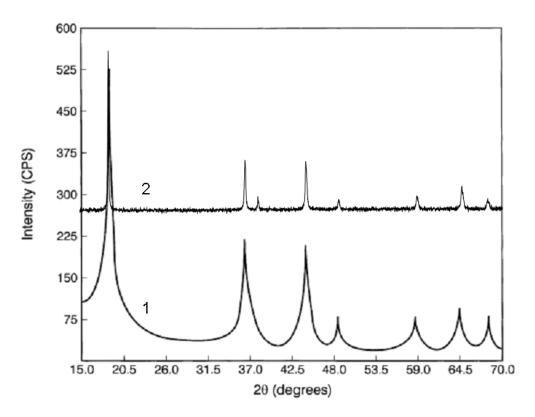


Рис. 73. Сравнение дифрактограмм « $Li_2Mn_4O_9$ » [136] (CuK_α) и стехиометрической шпинели $LiMn_2O_4$ (прекурсоры- Li_2CO_3 и Mn_2O_3 , 973 К, воздух).

Различия в рис. XXXX наблюдаемые в ширине линий можно объяснить более низкой температурой синтеза 723 К для « $Li_2Mn_4O_9$ », а также смещением рефлексов на больших углах, что наблюдалось нами при синтезе шпинелей из разных прекурсоров (рис. 53).

Схема фазовых превращений при синтезе « $Li_2Mn_4O_9$ » (рис. 74), предложенная авторами на основании ТГ-исследований (рис. 74, 75), не согласуется с экспериментальными данными о стабильных фазовых равновесиях, полученными в настоящей работе и результатами других авторов.

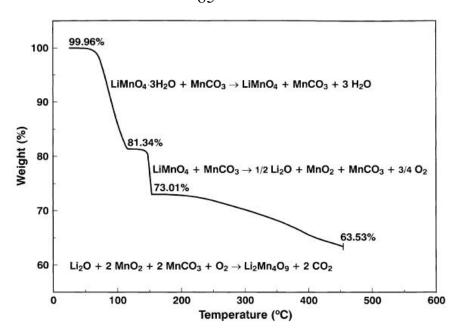


Рис. 74. ТГ-кривая и предполагаемая схема процесса синтеза « $Li_2Mn_4O_9$ » из $LiMnO_4$ и $MnCO_3$ в токе кислорода [136].

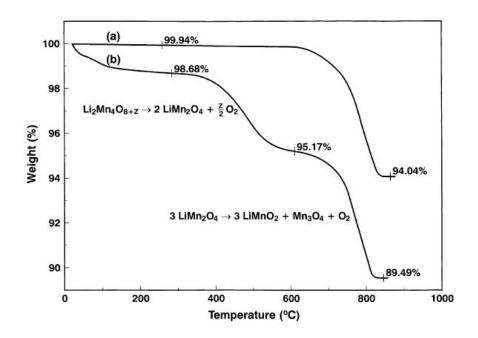


Рис. 75. ТГ-кривая коммерческого образца $LiMn_2O_4$ (a) и « $Li_2Mn_4O_9$ » (b) [136].

При сравнении термического поведения (рис. 74, 75) авторы не учитывали различие в дисперсности исследуемых препаратов, полученных разными способами- коммерческого $LiMn_2O_4$ и « $Li_2Mn_4O_9$ », что может значительно изменять термические свойства веществ. ТГ-кривая полученного авторами

образца отличается ярко выраженной ступенью потери массы в интервале 623-823 К от ТГ-кривой (рис. 51) исследованного нами образца стехиометрической шпинели $LiMn_2O_4$ (оба исследования выполнены в атмосфере инертного газа), полученного при 873 К на воздухе.

Кроме того, отсутствуют дифракционные картины для образцов «Li₂Mn₄O₉» после фазового перехода, сопровождающегося значительной потерей массы -3,5%, несмотря на удовлетворительную сходимость теоретически рассчитанного и полученного экспериментально значения потери массы. Методом высокотемпературного РФА [150] изучен термолиз LiMnO₄, и показано, что при \sim 423 К LiMnO₄ разлагается с образованием фазы Li_{1+x}Mn₂O₄, которая стабильна на воздухе, и при дальнейшем нагревании на до ~973 К претерпевает распад на фазы $LiMn_2O_4$ и Li_2MnO_3 . Нами было показано (см. раздел «Гидридный способ получения литированных шпинелей»), что фазы $Li_{1+x}Mn_2O_{4+\delta}$ устойчивы не только при отжиге на воздухе, но и в токе кислорода (рис. 57, 58). С учетом вышесказанного, схема фазовых после дегидратации LiMnO₄·3H₂O реакций выглядит иначе, чем предложено в [136]:

$$\begin{array}{c} \text{LiMnO}_{4} \xrightarrow{\sim 423 \text{ K}} \text{Li}_{1+x} \text{MnO}_{4+\delta} & \longrightarrow \text{LiMn}_{2} \text{O}_{4+\delta} \\ \\ \text{MnCO}_{3\xrightarrow{-\text{CO}_{2}}}^{>433 \text{ K}} \text{[MnO]} \xrightarrow{\text{O}_{2}} \text{[Mn}_{3} \text{O}_{4}] \xrightarrow{\text{O}_{2}} \text{[Mn}_{2} \text{O}_{3}] \xrightarrow{\text{O}_{2}} \text{MnO}_{2} \end{array}$$

Рис. 76. Схема фазовых реакций при отжиге смеси $LiMnO_4$ и в токе кислорода, предложенная на основании данных о стабильных фазовых равновесиях в системе Mn-O и Li-Mn-O.

Фаза « $Li_2Mn_4O_9$ » представляет собой твердый раствор $LiMn_2O_{4+\delta}$, а исследованное авторами ее термическое поведение свидетельствует о сильной зависимости состава получаемого продукта от условий синтеза: парциального давления кислорода, температуры и прекурсоров.

II.3.6. Гидридный способ литирования шпинелей $Li_{1+x}Mn_2O_{4+\delta}$

Для получения твердых растворов со структурой шпинели $Li_{1+x}Mn_2O_4$ была LiMn₂O₄ использована стехиометрическая шпинель полученная ПО вышеописанной методике (стр. 60), в качестве матрицы, и гидрид лития LiH в качестве литирующего агента [151]. При отжиге смесей прекурсоров бруттосостава $Li_{1+x}Mn_2O_4$, где $x \le 1,25$ в среде аргона наблюдается образование тетрагональной фазы LiMnO₂ и шпинели LiMn₂O₄. Во время синтеза на холодных стенках реакционной трубки выделяются капли воды. После отжига полученных образцов в той же трубке на воздухе или в кислороде фаза LiMnO₂ исчезает, и остается только фаза $Li_{1+x}Mn_2O_4$ (рис. 77) которая имеет тетрагональное искажение, что, по-видимому, вызвано интеркаляцией лития в междоузлия решетки шпинели. Гидрид лития на дифрактограммах литированных шпинелей не обнаруживается.

Указанный порядок проведения операций при синтезе литированных шпинелей- отжиг в среде аргона с последующим отжигом на воздухе или в токе кислорода позволяет избежать горения мелкодисперсного гидрида лития и последующей компенсации кислорода.

Следует отметить, что состав тетрагональной фазы $LiMnO_2$, близок к стехиометрическому, поскольку, как будет показано далее, фазы $LiMnO_2$ с избыточным содержанием лития стабильны при отжиге не только на воздухе, но и в токе кислорода.

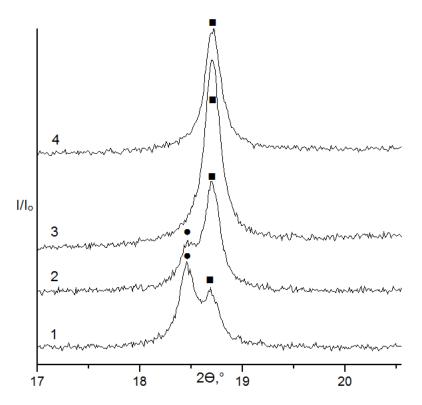


Рис. 77. Фрагмент дифрактограммы для образца $Li_{2,2}Mn_2O_{4+\delta}$, •- $LiMnO_2$, **■**- $LiMn_2O_4$. 1- отжиг в атмосфере аргона (523 K), 2- отжиг на воздухе (533 K), 3- отжиг на воздухе (553 K), 4- отжиг в токе кислорода (553 K).

Ввиду того, что стехиометрическая фаза LiMnO₂ и фаза шпинели Li_{1+x}Mn₂O₄ существуют при значительно отличающихся парциальных давлениях кислорода, равновесие LiMnO₂-Li_{1+x}Mn₂O_{4+ δ} относится к метастабильным (рис. 78).

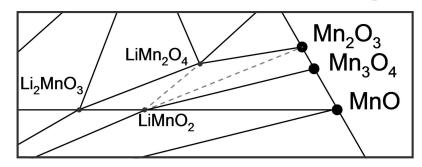


Рис. 78. Фрагмент диаграммы системы Li-Mn-O с участием метастабильного равновесия LiMnO₂-LiMn₂O₄.

Существование стабильного фазового равновесия $LiMnO_2$ - Li_2MnO_3 при высоких температурах (выше 1123 К) обнаружено в [135] методом закалки образцов.

Предложен гидридный способ получения литированных шпинелей ${\rm Li}_{1+x}{\rm Mn}_2{\rm O}_4$ с максимальным значением x=1,25, который имеет ряд преимуществ

по сравнению со способами, описанными в литературе. В [152] описан способ получения шпинели состава Li_{1,05}Mn₂O₄ методом СВС. Раствор нитратов лития и марганца (II), получаемый внесением карбоната лития и нитрата марганца (II) смешивали с раствором сахарозы и упаривали при 393 К до прекращения образования пены, которую затем поджигали, и в результате образовывался продукт в виде губки. Обнаружение авторами кроме шпинели разных оксидов марганца при разных температурах, развивающихся в процессе горения и обусловливаемых количеством введенного топлива- сахарозы, согласуется с данными о фазовых равновесиях в системе Мп-О (рис. 5). Для получения однородного продукта, остаток после сжигания измельчали и прокаливали на воздухе (рис. 79):

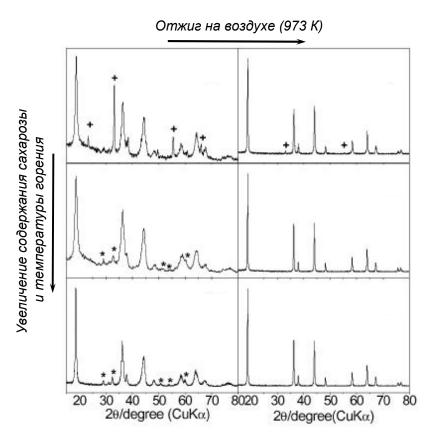


Рис. 79. Дифрактограммы продуктов СВС (левая колонка) и продуктов отжига образцов, полученных при СВС. +- Mn₂O₃, *- Mn₃O₄ [152].

Наряду с низким содержанием лития в конечном продукте, многостадийностью- приготовлением растворов прекурсоров, выпариванием, сжиганием, измельчением и последующим отжигом, указанный метод требует

дополнительных реагентов (сахароза и т.п.) и, в конечном итоге, не может быть использован для получения больших количеств продукта.

В [149] описан способ получения шпинелей $Li_{1+x}Mn_2O_4$, в котором стехиометрическую шпинель обрабатывали раствором LiI в ацетонитриле при кипячении обратным холодильником. Образовавшуюся твердую отфильтровывали, сушили и прокаливали при 673 К в вакуумированных запаянных ампулах, охлаждаемой части которых кристаллизовался молекулярный йод. Главными недостатками этого метода является большое число операций, невозможность масштабирования производства, использование токсичного и пожароопасного ацетонитрила, запрещенного к использованию как промышленного растворителя, а также неконтролируемый состав конечного следовательно, продукта И, невозможность получения материала характеристиками. В другом способе [153,154] воспроизводимыми стехиометрическую шпинель LiMn₂O₄ обрабатывали раствором карбоксилата (ацетата, лактата и др.) лития с последующей сушкой и прокаливанием при 523 К на воздухе образовавшейся твердой фазы. По этой методике можно получить образцы шпинелей с максимальным содержанием по литию Li₂Mn₂O₄. Основной недостаток ЭТОГО способа заключается В необходимости проведения энергозатратной операции- сушки порошка. Кроме того, после сушки невозможно контролировать однородность распределения лития по объему.

Предложенный в работе гидридный способ характеризуется важным преимуществом- большим количеством вводимого лития. Кроме того, благодаря химической природе литирующего агента, единственным побочным продуктом является легкоудаляемая вода, которая не загрязняет конечный продукт. Температуры, при которых проводят синтез, не превышают 573 К.

Применение Li_2CO_3 для литирования шпинели $LiMn_2O_4$ возможно лишь в случае получения конечных продуктов с невысоким содержанием лития по сравнению со стехиометрическим, поскольку температура диссоциации Li_2CO_3 , превышает температурный интервал существования фазы $Li_{1+x}Mn_2O_4$.

При брутто-составе смеси с брутто-составом « $Li_{2,8}Mn_2O_4$ » фаза шпинели исчезает на стадии отжига в аргоне. В результатае образуется смесь двух модификаций $Li_{1+x}MnO_2$ - орторомбической и тетрагональной [151]. Как будет показано далее, фазы $LiMnO_2$ устойчивы при низких парциальных давлениях кислорода, тем не менее, при отжиге на воздухе (673 и 873 К) и в токе кислорода (873 К) смеси орторомбической и тетрагональной модификаций $Li_{1+x}MnO_2$, образовавшейся при отжиге в аргоне образца брутто-состава « $Li_{2,8}Mn_2O_4$ », фазовые превращения не наблюдались (рис. 59), что свидетельствует о стабилизирующей роли лития в сохранении фазы $LiMnO_2$.

При отжиге на воздухе (973 K) смеси стехиометрической шпинели $LiMn_2O_4$ с эквимолярным количеством карбоната лития образуется смесь $LiMn_2O_4$ и Li_2MnO_3 (рис. 61), что соответствует стабильному равновесию на разрезе $LiMn_2O_4$ - Li_2MnO_3 (рис. 63). При использовании смеси шпинели и карбоната лития образуется одна фаза- Li_2MnO_3 .

II.3.6.1. Выяснение химизма процессов при гидридном литировании шпинели

Как было указано ранее, на холодных участках реакционной трубки при синтезе литированных шпинелей из LiH и LiMn₂O₄ в среде аргона образуются капли воды, что свидетельствует о расходовании кислорода из шпинели. Возможны два варианта взаимодействия: в первом (i) гидрид лития диссоциирует с выделением водорода и образовавшийся металлический литий окисляется ионами ${\rm Mn}^{+4}$, с последующей диффузией Li⁺ в структуру шпинели. Во втором случае (ii) проявляются восстановительные свойства гидрид-аниона H⁻ с образованием воды.

$$LiMn_2O_4 + xLiH \rightarrow Li_{1+x}Mn_2O_4 + x/2H_2$$
 (i)

$$LiMn_2O_4 + xLiH \rightarrow Li_{1+x}Mn_2O_{4-x/2} + x/2H_2O$$
 (ii)

Очевидно, что величины потери массы при этом значительно различаются (\sim в 9 раз). Для выяснения механизма процесса был проделан модельный гравиметрический эксперимент: смесь гидрида лития и стехиометрической шпинели LiMn₂O₄ брутто-состава «Li₂Mn₂O₄» подвергли отжигу в условиях синтеза. Навеску 200 мг смеси LiMn₂O₄ и LiH в сухой инертной атмосфере перенесли в предварительно высушенную при 573 К до постоянной массы кварцевую пробирку (l=50 мм, d=6 мм), которую поместили в кварцевую реакционную трубку установки для твердофазного синтеза и отожжен

После отжига было обнаружено, что потеря массы образца занимает промежуточное значение между величинами, рассчитанными для вариантов і и іі (табл. 5)

Процесс	Потеря массы, %
i	0,32
ii	2,9
Модельный эксперимент	1,74

Табл. 5. Расчетная потеря массы (%) образца при реализации пути і и іі (см. в тексте) и полученная из модельного эксперимента.

Не было подтверждено существование тетрагональной полиморфной модификации шпинели $Li_2Mn_2O_4$, описанной в [137], ни для сетехиометрического состава, ни для литированных шпинелей.

В [137] приведены дифрактограммы (рис. 80) для препаратов, полученных при отжиге на воздухе оксалатоацетатоманганата (II) лития $LiMn(C_2O_4)CH_3COO$ и предложена схема пиролиза (рис. 81, 82).

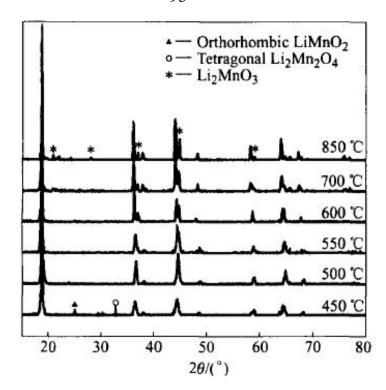


Рис. 80. Дифрактограммы (CuK_{α}) продуктов отжига $LiMn(C_2O_4)CH_3COO$ на воздухе при различных температурах [137].

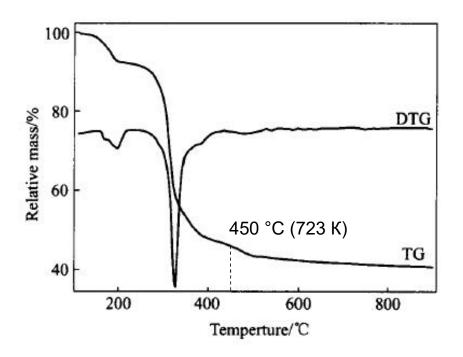


Рис. 81. Термограмма $LiMn(C_2O_4)CH_3COO$ [137].

Рис. 82. Предполагаемая схема термолиза $LiMn(C_2O_4)CH_3COO$ [137] на воздухе.

На дифрактограммах образцов, полученных при 450 °C, обнаруживается 2Θ = 32,8°, который авторы приписывают тетрагональной фазе °C Li₂Mn₂O₄. Согласно данным ДТА, при 450 наблюдается экзотермический эффект, который может соответствовать дожигу продуктов пиролиза органической части комплекса с образованием восстановительной атмосферы в ходе реакции. В таком случае, наиболее вероятным представляется отнесение указанного рефлекса к фазе β -Mn₂O₃, наиболее устойчивому оксиду марганца в широком диапазоне температуры и парциального давления кислорода (рис. 5). Это не противоречит нашим экспериментальным данным и соответствует стабильному равновесию $LiMn_2O_4-Mn_2O_3$ (рис. 39). Присутствие рефлекса (рис. 81) от орторомбической модификации LiMnO₂ указывает на реализацию метастабильных состояний при синтезе (см. рис. 78). Чистота продуктов, получаемых при использовании таких комплексов, вызывает сомнения. Для синтетических целей, по-видимому, наибольший интерес представляли бы координационные соединения, в которых ионы металлов были бы разделены одним атомом кислорода.

В [155] описано получение фазы « $Li_2Mn_3O_7$ » методом сжигания с использованием в качестве прекурсора смеси нитрата лития, а также ацетатов лития и марганца с соотношением Li:Mn = 2:3. Из сравнения дифрактограмм (рис. 83) видно, что рефлексы, которые авторы относят к фазе « $Li_2Mn_3O_7$ » в точности совпадают с рефлексами для стехиометрической фазы LiMn $_2O_4$, полученной в

настоящей работе. Присутствие в смеси Mn_2O_3 соответствует данным о стабильных фазовых равновесиях в системе Li-Mn-O.

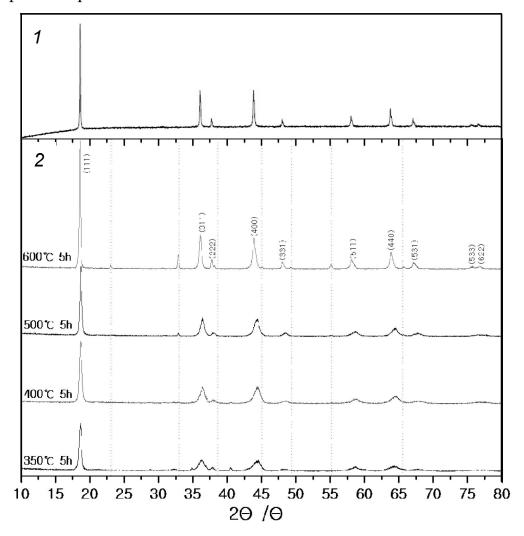


Рис. 83. Дифрактограммы образца стехиометрическай шпинели ,полученная в настоящей работе и фазы « $Li_2Mn_3O_7$ » [155]. Пунктирные линии соответствуют фазе Mn_2O_3 .

Таким образом, при использовании Mn_2O_3 , MnO_2 были получены твердые растворы $Li_{1+x}Mn_2O_{4+\delta}$ с x=0.15, 0.33 и 0,6 со структурой шпинели. Предложен метод синтеза литированных шпинелей $Li_{1+x}Mn_2O_4$ с x≤1,25 при использовании в качестве прекурсора стехиомтрической шпинели $LiMn_2O_4$ и литирующего агента LiH. Показано существование стабильного ($LiMn_2O_4$ - Li_2MnO_3) и метастабильного ($LiMn_2O_4$ - $LiMnO_2$) равновесий с участием шпинельной фазы в области, обогащенной литием, реализующихся в зависимости от способа синтеза. Обнаружены твердые растворы $Li_{1+x}MnO_{2+\delta}$ на основе тетрагональной и орторомбической модификации $LiMnO_2$, образующиеся при отжиге в аргоне

смесей LiH и шпинели LiMn $_2$ O $_4$ с брутто-составом Li $_{2,8}$ Mn $_2$ O $_4$. Обогащенные литием твердые растворы Li $_{1+x}$ MnO $_{2+\delta}$, в отличии от стехиометрических фаз, устойчивы по отношению к окислению.

II.3.7. Твердые растворы $Li_{1-x}Mn_2O_4$

Существование литийдефицитных шпинелей $Li_{1-x}Mn_2O_{4-\delta}$ в условиях эксперимента подтверждено не было, как и существование фазы $Li_{0.33}MnO_2$.

Так, при отжиге смесей MnO_2 с LiH с мольным соотношением Li:Mn=0,33:1 (синтез в динамическом вакууме 10^{-3} мм.рт.ст., 773 K) образуется смесь фаз β - Mn_2O_3 и Li Mn_2O_4 (рис. 62), что соответствует смещению в область стабильных фазовых равновесий Li Mn_2O_4 - Mn_2O_3 (рис. 39). Такой же фазовый состав имели образцы, полученные при отжиге (873 K) смеси MnO_2 и Li_2CO_3 на воздухе (рис. 45).

Фаза $Li_{0,33}MnO_2$ обнаружена в [128]. Описан способ получения моноклинной модификации « $Li_{0,33}MnO_2$ », заключающийся в отжиге на воздухе (633 K, 20 ч) предварительно гомогенизированной смеси $LiNO_3$ и MnO_2 . Аналогичным способом фаза « $Li_{0,33}MnO_2$ » была получена в [57]. Дифрактограммы обеих продуктов « $Li_{0,33}MnO_2$ » приведены на рис. 84 и 85.

Существует несколько вариантов интерпретации дифракционных картин для образцов « $Li_{0.33}$ MnO₂» [47, 130, 131].

Внешний вид обеих дифракционных картин схож, однако, при более детальном анализе дифрактограммы из [57], (рис. 84) обнаруживаются пики моноклинной фазы Li_2MnO_3 , которая присутствует в полученном образце в значительном количестве. На дифрактограмме из [128] присутствуют пики кубической шпинели LiMn_2O_4 (рис. 85), на что указывают сами авторы.

Несмотря на это, в том приближении, что полученный образец был однофазным, авторами [57, 58] проведено уточнение структуры методом Ритвельда (рис. 10), при этом результаты расчетов согласуются с данными, полученными в [128].

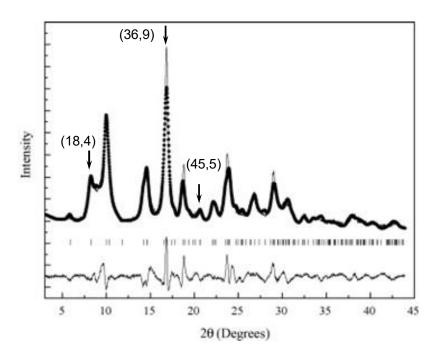


Рис. 84. Дифрактограмма ($MoK_{\alpha 1}$) $Li_{0,33}MnO_2$ [57]. Стрелками отмечены рефлексы фазы Li_2MnO_3 , в скобках- значение углов 2Ө в пересчете на излучение CuK_{α} .

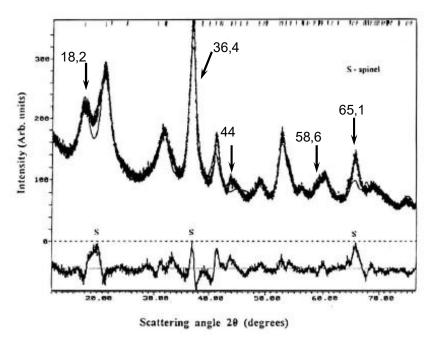


Рис. 85. Дифрактограмма (CuK $_{\alpha}$) Li $_{0,33}$ MnO $_2$ [128]. Стрелками отмечены рефлексы фазы LiMn $_2$ O $_4$.

Таким образом, фаза « $Li_{0,33}MnO_2$ » в чистом виде выделена не была, кроме того, имеющиеся в литературе доказательства ее существования противоречивы. На основании анализа экспериментальных данных и имеющихся в литературе

сведений, можно заключить, что фазовый состав образцов, полученных из различных прекурсоров с соотношением Li:Mn= 0,33:1, зависит от прекурсоров, условий синтеза и не противоречит данным о стабильных фазовых равновесиях в данной области составов.

II.3.8. Paspes Li₂O-Mn₂O₃

При низких парциальных давлениях кислорода и соотношении Li:Mn= 1:1 на разрезе $Li_2O-Mn_2O_3$ образуется соединение LiMnO₂, которое в стабильных фазовых равновесиях присутствует в моноклинной, тетрагональной и оротормбической модификациях. Образование конкретной модификации зависит от температуры и пути синтеза.

При синтезе в аргоне и использовании в качестве прекурсоров Li_2CO_3 и Mn_2O_3 было обнаружено образование смеси ортормбической и моноклинной модификаций $LiMnO_2$ (рис. 40). При низких температурах синтеза (823 K) в смеси преобладает орторомбическая модификация, при повышении температуры до 923 К содержание моноклинной модификации $LiMnO_2$ сильно уменьшается, а при температуре отжига 973 K на дифрактограммах рефлексы от нее не обнаруживаются.

Отжиг прекурсоров с соотношением Li:Mn=1:1 на воздухе, как было показано ранее, приводит к образованию смеси шпинели LiMn₂O₄ и Li₂MnO₃ (рис. 45), что согласуется с данными, полученными в [128] для аналогичного соотношения Li:Mn. При увеличении содержания лития в смеси прекурсоров, доля Li₂MnO₃ возрастает.

Получению орторомбической модификации $LiMnO_2$ разными методами посвящен ряд работ, несмотря на то, что довольно простой способ получения чистых орторомбической $LiMnO_2$ был предложен еще в 1969 г [156], который заключался в длительном отжиге смеси Li_2O и Mn_2O_3 в атмосфере аргона. В [156] также указано, что орторомбическая модификация $LiMnO_2$ гладко образуется в аналогичных условиях из эквимолярных количеств Li_2O_2 и MnO. Так, в [157, 158] орторомбическую $LiMnO_2$ получали методом гидротермального синтеза

используя в качестве прекурсоров избыток раствора LiOH, а также Mn₂O₃ [157] и MnOOH [158]. Несмотря на низкие температуры синтеза (373 K), использование избыточного количества литиевого прекурсора не дает возможности синтеза веществ с заданным составом и необходимость химического анализа каждой партии продукта. Авторы [122, 144] получали орторомбическую модификацию LiMnO₂ цитратным методом, для чего раствор нитратов лития и марганца (II) а также лимонной кислоты после термической обработки подвергали высушиванию в вакууме и последующему отжигу на воздухе при 673 К. Полученный таким образом продукт измельчали и отжигали в токе азота. Согласно данным [122], продукт, полученный после 15 ч отжига в токе азота при 1023 К все еще содержит примесь фазы Li₂MnO₃, которая исчезает при дальнейшем отжиге при более высокой температуре. Как видно из приведенного анализа данных, цитратный метод не обладает какими-либо преимуществами для синтеза LiMnO₂.

Таким образом, для получения орторомбической модификации LiMnO $_2$ в качестве прекурсоров можно использовать Li $_2$ CO $_3$ и Mn $_2$ O $_3$ и проводить твердофазный синтез (973 K) в среде аргона. По сравнению с методами, описанными в литературе, рассмотренными выше, метод, использованный в настоящей работе не требует применения коррозионно-активных прекурсоров и позволяет получать целевой продукт за короткое время синтеза.

В [99] исследовано получение моноклинной модификации LiMnO₂ с использованием в качестве прекурсоров Li₂CO₃ и Mn(OH)₃ в мольном соотношении 1,05:1. При отжиге смеси прекурсоров на воздухе с последующим охлаждением полученного образца на воздухе авторами [99] было обнаружено образование смеси Li₂MnO₃ и LiMn₂O₄, в то время как при закалке в жидком азоте образовывалась смесь орторомбической и моноклинной модификаций LiMnO₂ а также Li₂MnO₃, причем доля моноклинной LiMnO₂ возрастает с увеличением температуры отжига образца. Схема процессов, происходящих при отжиге смеси Li₂CO₃ и Mn(OH)₃ а основании наших экспериментальных данных и [99] представлена на рис. 86. Однако, в как указано выше, в настоящей работе обнаружено уменьшение содержания моноклинной модификации LiMnO₂ в смеси

с орторомбической с ростом температуры отжига и ее полное исчезновение при отжиге смеси прекурсоров при 1073 К. Отличие в составах смесей может быть вызвано различными фазовыми реакциями, которые происходят в образцах со стабилизацией соответствующих состояний. В [159] предсказано, что моноклинная модификация LiMnO₂ может быть более стабильной при высокой температуре, чем орторомбическая, поскольку переход в моноклинную сингонию может минимизировать упругие напряжения решетки.

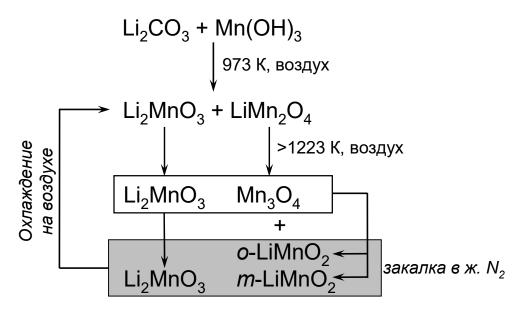


Рис. 86. Схема процессов, происходящих при отжиге смеси LiOH и Mn(OH)₃, при закалке продукта твердофазной реакции в жидком азоте либо при медленном охлаждении на воздухе.

Кроме того, как один из возможных путей образования $LiMnO_2$ авторами [99] рассмотрена фазовая реакция,

$$Li_2MnO_3 = LiMnO_2 + 0.5Li_2O + 0.25O_2$$

которая, как показано в настоящей работе, не происходит даже в токе инертного газа. Как показано в [99], допирование $LiMnO_2$ увеличивает ее содержание в смеси, однако не приводит к получению однофазных образцов.

До настоящего времени в литературе нет данных о получении однофазных образцов моноклинной модификации $LiMnO_2$. В литературе [160, 161] описаны способы получения моноклинной $LiMnO_2$ с использованием жидкофазных

методов. Так, в [160] m-LiMnO₂ получали методом ионного обмена. Для этого NaMnO₂, полученный по твердофазной реакции Na₂CO₃ и Mn₂O₃, кипятили (413-423 К) с раствором избыточного количества LiCl или LiBr в н-гексаноле с обратным холодильником в течении 6-8 ч. Однако, отсутствие данных химического анализа и дифрактограмм в [160] для получаемого таким способом продукта не дает возможности убедиться в получении чистого и однородного продукта. В [161] моноклинную фазу LiMnO₂ получали при помощи литирования следующим образом. Li₂MnO₃, полученный по твердофазной реакции из MnO₂ и Li₂CO₃, обрабатывали 2,25 М раствором серной кислоты в течении 64 ч. Полученный таким образом продукт отфильтровывали, тщательно промывали и высушивали при 100 °C. Получаемому по такому способу продукту приписывали состав $Li_{0.36}Mn_{0.91}O_2$. Кроме того, авторы [161] приводят данные химического анализа, согласно которым в структуре этот продукт может содержать 0,5 мас.% ионов H^+ . Фазу $Li_{0.36}Mn_{0.91}O_2$ обрабатывали избытком раствора LiI в ацетонитриле при 80 °C. При этом, по мнению авторов [161], происходила интеркаляция лития в структуру Li_{0.36}Mn_{0.91}O₂ с образованием моноклинной модификации LiMnO₂ согласно реакции:

$$Li_{0,36}Mn_{0,91}O_2 + 1,10LiI = Li_{1,09}Mn_{0,91}O_2 + 0,37LiI_3$$

Дифрактограммы продуктов, полученных на каждой стадии приведены на рис. XXXX.

При сравнении дифракторгамм исходного Li_2MnO_3 , конечного продукта «тельим совпадение. Это свидетельствует о том, что на стадии обработки « $Li_{0,36}Mn_{0,91}O_2$ » раствором LiI в ацетноитриле происходит возвращение к структуре исходного Li_2MnO_3 . Авторами выдвинуто предположение о сохранении мотива структуры Li_2MnO_3 при удалении лития обработкой серной кислотой и предложен вариант интерпретации данных $P\Phi A$ согласно ромбоэдрической сингонии.

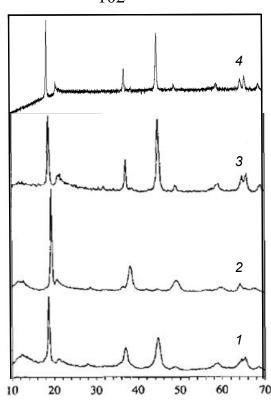


Рис. 87. Дифрактограммы 1-«m-LiMnO₂», 2-«Li_{0,36}Mn_{0,91}O₂», 3-исходный Li₂MnO₃ [161], 4-Li₂MnO₃, полученный в настоящей работе.

В [123] описан способ получения орторомбической модификации LiMnO₂ при отжиге (1073 К) в среде аргона смеси LiOH·H₂O и Mn₂O₃. К недостаткам метода следует отнести высокую коррозионную активность по отношению к материалам реактора как самого гидроксида лития, так и оксида, образующегося при дегидратации LiOH, что приводит к загрязнению конечного продукта. На дифрактограмме полученного продукта присутствуют линии фазы Li₂MnO₃ (рис. 87), образование которой могло быть вызвано значительной примесью кислорода в аргоне, в котором проводился синтез.

В той же работе [123] при пиролизе этилгександиизопропоксидов алюминия и кобальта (II) частицы $LiMnO_2$ покрывают Al_2O_3 и CoO. На дифрактограммах полученных продуктов заметно исчезновение рефлексов фазы Li_2MnO_3 , которая присутствует в исходном $LiMnO_2$ (рис. 88). Это может быть связано массопереносом лития из частиц $LiMnO_2$ в оксидное покрытие, что особенно заметно для Al_2O_3 . Соотношение Li:Mn при этом уменьшается и происходит смещение из области двухфазного равновесия в область существования фазы $LiMnO_2$ (рис. 63).

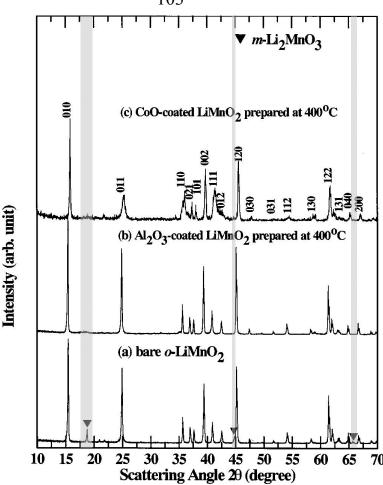


Рис. 88. Дифрактограммы частиц LiMnO₂, покрытых Al_2O_3 и CoO [123]. Серыми областями выделены рефлексы фазы Li_2MnO_3 .

На существование твердых растворов $Li_{1+x}MnO_{2+\delta}$ на основе тетрагональной и орторомбической модификаций косвенно указывает распад образцов бруттосостава $Li_{2,8}Mn_2O_4$ с образованием двух модификаций $LiMnO_2$ - тетрагональной и орторомбической при отжиге в аргоне смесей гидрида лития и стехиометрической шпинели $LiMn_2O_4$ (рис. 57-59). При термолизе в аргоне стехиометрической шпинели $LiMn_2O_4$ образуется смесь двух модификаций $LiMnO_2$

В отличии от стехиометрических составов или близких к ним, как было показано на примете гидридного синтеза литированных шпинелей с меньшим, чем в $\text{Li}_{2,8}\text{Mn}_2\text{O}_4$ содержанием лития, фазы $\text{Li}_{1+x}\text{MnO}_2$ устойчивы к окислению как при отжиге на воздухе ,так и в токе кислорода (рис. 59), см. раздел «Гидридный способ получения литированных шпинелей».

II.3.9. P-Т-проекция P-Т-х-у-фазовой диаграммы системы Li-Mn-O

Основным результатом работы является построение на основании собственного экспериментального материала и литературных данных P-T-проекции P-T-х-у фазовой диаграммы системы Li-Mn-O (рис. 89) а также изотермических сечений частного треугольника Li₂O-MnO-MnO₂ (см.ниже), представляющего широкий технологический интерес.

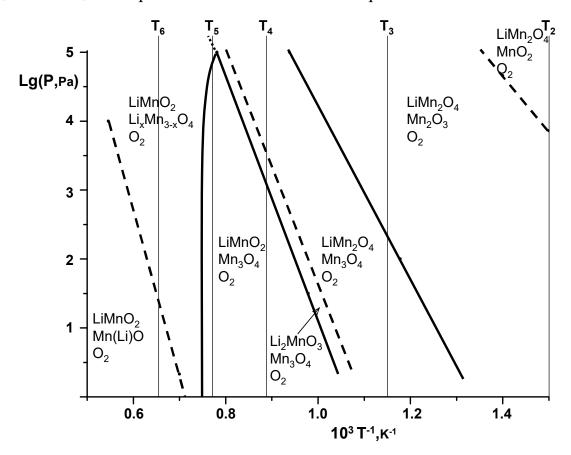


Рис. 89. Р-Т-проекция Р-Т-х-у-фазовой диаграммы системы Li-Mn-O.

Р-Т-проекция позволяет представить фазовые равновесия в данной системе в широком интервале давлений и температур. Каждая линия на Р-Т-проекции представляет собой моновариантное четырехфазное равновесие с участием трех кристаллических фаз и кислорода и разделяет поля дивариантных трехфазных равновесий с участием двух кристаллических фаз и кислорода.

II.3.10. Изотермические сечения системы Li₂O-MnO-MnO₂

Для более наглядного изображения стабильных фазовых равновесий в системе Li-Mn-O удобнее использовать изотермические сечения. Наибольший технологический интерес представляет частный концентрационный треугольник Li₂O-MnO-MnO₂ полной P-T-х-у-диаграммы Li-Mn-O, в пределах которого были проведены экспериментальные исследования настоящей работы [162]. Сечения построены на основании совокупности экспериментальных и литературных данных. При построении сечений не учитывалась нестехиометрия кристаллических фаз, а также метастабильные равновесия с участием Mn₅O₈, $Li_2Mn_4O_9$, $Li_2Mn_2O_4$, Li_2MnO_2 , Li_6MnO_4 , Li_3MnO_4 , а также не принимались во внимание твердые растворы манганатов, полученные при электрохимической интеркаляции-деинтеркаляции лития (рис. 90-95).

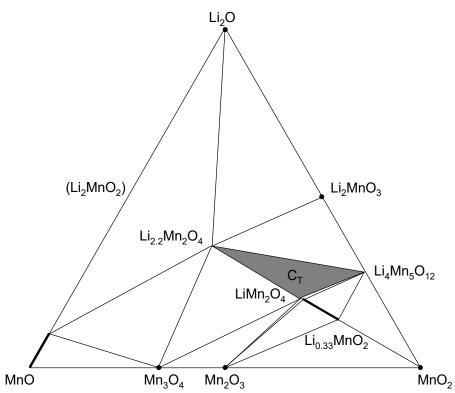


Рис. 90. Изотермическая диаграмма системы ${\rm Li_2O\text{-}MnO\text{-}MnO_2}$ при ${\rm T_1}$ и $p({\rm O_2})$ менее 100 к Π а.

На рис. 90. представлено сечение концентрационного треугольника $Li_2O-MnO-MnO_2$ при T_1 . Ниже T_1 существует шпинель C_T , кристаллическая решетка которой имеет тетрагональное искажение. Область C_T представлена затемненный треугольником с вершинами, обозначающими краевые составы шпинельной фазы, находящиеся в равновесии с другими фазами в данных условиях. Фаза C_T может образовываться при интеркаляции стехиометрической шпинели $LiMn_2O_4$ литием по гидриному способу, как было показано в настоящей работе (см. раздел «Гидридный способ получения литированных шпинелей»). В качестве наиболее термодинамически стабильной модификации MnO_2 рассматривается пиролюзит β - MnO_2 со структурой рутила [163]. Помимо шпинели, на сечении присутствует моноклинная фаза Li_2MnO_3 , а также твердые растворы на основе MnO и MnO_2 .

Рассмотрим рис. 91. При температуре выше T_2 исчезает низкотемпературная фаза C_T и образуется орторомбическая фаза $LiMnO_2$. Наряду с этим формируется кубическая шпинель C, область которой представлена на рис. 91 в виде черного треугольника. Область существования твердого раствора Li_xMnO_2 (0,33 \le x<0,5) сжимается до точки.

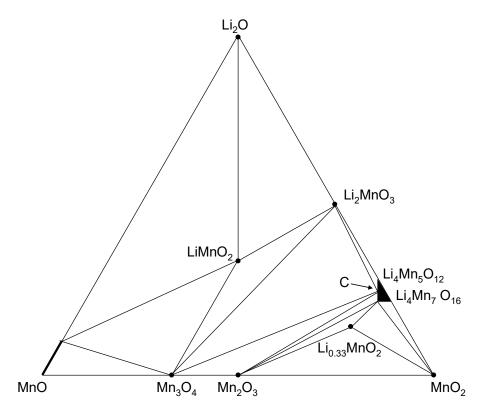


Рис. 91. Изотермическая диаграмма системы ${\rm Li_2O\text{-}MnO\text{-}MnO_2}$ при ${\rm T_2}$ и $p({\rm O_2})$ менее 100 кПа.

На рис. 92 показано, что при повышении температуры до T_3 происходит к разложению $Li_{0,33}MnO_2$ и распространение фазы кубической шпинели (С) внутрь концентрационного треугольника $Li_2O-MnO-MnO_2$. На рис. 92 в триангуляцию не входит $\beta-MnO_2$, поскольку в этих условиях он уже не существует.

При достижении стехиометрического состава $LiMn_2O_4$ (T_4) происходит полиморфный переход c- $LiMn_2O_4 \leftrightarrow t$ - $LiMn_2O_4$ (рис. 93).

По достижении T_5 переход c-LiMn₂O₄ $\leftrightarrow t$ -LiMn₂O₄ завершается, в результате чего образуется шпинель LiMn₃O₄ [164], родственная Mn₃O₄ (рис. 94).

При дальнейшем увеличении температуры (T_6) перестает существовать биксбиит β -Mn₂O₃ (рис. 95).

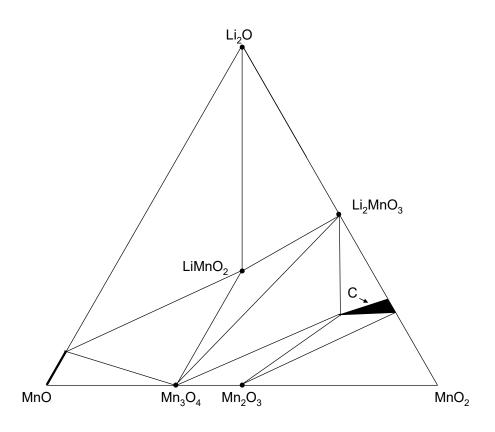


Рис. 92. Изотермическая диаграмма системы ${\rm Li_2O\text{-}MnO\text{-}MnO_2}$ при ${\rm T_3}$ и $p({\rm O_2})$ менее 100 к Π а.

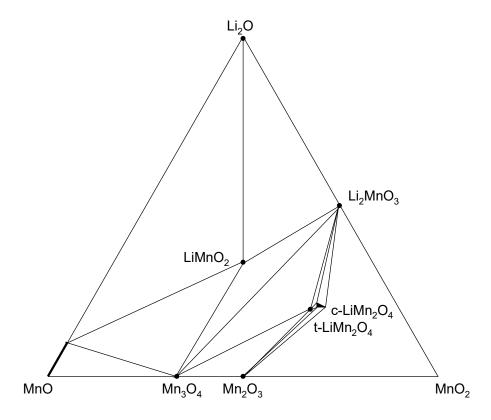


Рис. 93. Изотермическая диаграмма системы ${\rm Li_2O\text{-}MnO\text{-}MnO_2}$ при ${\rm T_4}$ и $p({\rm O_2})$ менее 100 кПа.

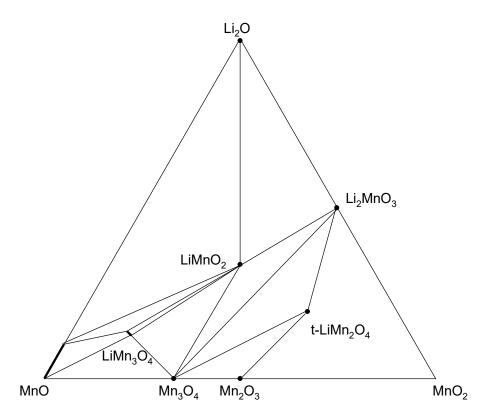


Рис. 94. Изотермическая диаграмма системы ${\rm Li_2O\text{-}MnO\text{-}MnO_2}$ при ${\rm T_5}$ и $p({\rm O_2})$ менее 100 кПа.

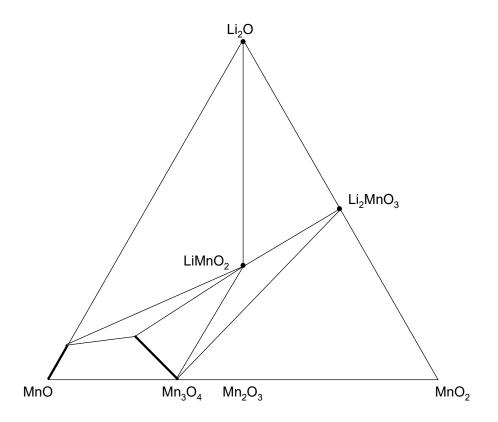


Рис. 95. Изотермическая диаграмма системы ${\rm Li_2O\text{-}MnO\text{-}MnO_2}$ при ${\rm T_6}$ и $p({\rm O_2})$ менее 100 кПа.

Построенные сечения позволяют непротиворечиво представить фазовые равновесия с участием стабильных тройных фаз- шпинели $LiMn_2O_4$, тетрагональной фазы $LiMn_2O_4$, орторомбической фазы $LiMnO_2$, моноклинной Li_2MnO_3 , а также твердых растворов на основе MnO, Mn_3O_4 а также β - MnO_2 .

Выводы

- 1) Впервые предложен гидридный способ получения литированных шпинелей $Li_{1+x}Mn_2O_{4+\delta}$ с использованием в качестве прекурсоров механокомпозитов смесей стехиометрической шпинели $LiMn_2O_4$ и гидрида лития LiH. Установлено, что при гидридном способе получения твердых растворов со структурой шпинели максимальное содержание лития составляет $Li_{2,25}Mn_2O_{4+\delta}$. Рассмотрены механизмы гидридного литирования шпинели.
- 2) Оценена эффективность применения механохимической активации смесей прекурсоров для получения стабильных фаз системы Li-Mn-O.
- 3) Построены $P(O_2)$ -Т и х-у-проекции P-T-х-у-фазовой диаграммы тройной системы Li-Mn-O для стабильных субсолидусных равновесий с участием твердых растворов, а также х-у-изотермы технологически значимой квазитройной системы Li_2O -MnO-MnO $_2$. Исследованы метастабильные состояния системы Li-Mn-O.
- 4) Впервые по твердофазной методике получен ряд гомогенных твердых растворов с предельным составом $\text{Li}_{2,2}\text{MnO}_{3+\delta}$ на основе моноклинной модификации Li_2MnO_3 . (1123 K, p(O₂)=21 кПа).

Литература

- 1. Sangster J. The Li-O (Lithium-Oxygen) System / J. Sangster A.D. Pelton // Journal of Phase Equilibria- 1992.- V. 13- №3- P. 296-299.
- 2. Zintl E. Lattice Structure of the Oxides, Sulfides, Selenides and TeUurides of Li, Na and K / E. Zintl, A. Harder, B. Dauth // Z. Elektrochem.- 1934.- V. 40- №8- P. 588-593. (in German).
 - 3. Föppl H. Crystal Structures of the Alkali Peroxides / Föppl H. // Z. Anorg. Allg. Chem,- 1957- V. 291- №1-4, P. 12-50. (in German)
- 4. Bakulina V. M. X-Ray Diffraction Analysis of LiO₂ / V.M. Bakulina, S. A. Tokareva, I.I. Vol'nov // Zh. Strukt. Khim.- 1967.- V. 8- №6- P. 1104-1105.
 - 5. Stecura S. Identification of a New Lithium Oxide, Li₃0₂ / S. Stecura // J. Less-Common Met.-1973.- V. 33- №2- P. 219-227.
- 6. Казенас Е. К. Испарение оксидов / Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков. // М.: Наука. 1997. 543 с.
- 7. Yonco R. M. A determination or the solubility of lithium oxide in liquid lithium by fast neutron activation / R.M. Yonco, V.A. Maroni, J.E. Strain, J.H. Devan // Journal of Nuclear Materiais- 1979.- V. 79- P. 354-362.
- 8. Okamoto H. Li-O (Lithium-Oxygen) / H. Okamoto // Journal of Phase Equilibria and Diffusion- 2013.- V. 34- №2- P. 169.
- 9. Arkel A. E. Note on the volatility of lithium oxide / A.E. Arkel, U. Spitsbergen, R.D. Heyding // Canad. J. Chem.- 1955.- V.33- №2- P. 446-449.

- 10. Berkowitz J. Heterogeneous reactions studied by mass-spectrometry. 2. Reaction of Li₂O_(s) with H₂O_(g) / J. Berkowitz, D.J. Meschi, W.A. Chupka // J. Chem. Phys.- 1960.- V. 33- №2- P. 533-537.
- 11. Ikeda Y. A mass-spectrometric study of vaporization of Li₂O with some refractory metal cells / Y. Ikeda, H. Yto, G. Matsumoto, S. Nasu // Mass-spectroscopy-1979.- V. 27- №4- P. 263-273.
- 12. Ikeda Y. Mass-spectrometric studies of lithium containing oxides at high temperature / Y. Ikeda, M. Tamaki, G. Matsumoto, K. Amioka, T. Mizuno // Spectroscochim. acta- 1982.- V. 37- №8- P. 647-658.
- 13. White D. Infrared spectra and the structures and thermodynamics of gaseous LiO, Li₂O and Li₂O₂ / White D., Seshadry K.S., Dever D.F., Mann D.E., Linevsky M.J. // J. Chem. Phys.- 1963.- V. 39, P. 2463-2469.
- 14. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу / Г. Брауэр.- М.: Мир, 1985.- В 6 Т. Т 3, 392 С.
- 15. Grundy A. N. Assessment of the Mn-O System / A. N. Grundy, B. Hallstedt, L. J. Gauckler / Journal of Phase Equilibria- 2003.- V. 24- №1- P. 21-39.
- 16. Stobbe E. R. The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides / E.R. Stobbe, B.A. de Boer, J.W. Geus // Catalysis Today- 1999.- V. 47- P. 161-167.17. Chang Y. F. Novel oxygen storage components for advanced catalysts for emission control in natural gas fueled vehicles / Y.F. Chang, J.G. McCarty // Catal. Today-1996.- V. 30- P. 163-170.

- 18. Van de Kleut D. On the Preparation and Properties of Manganese Oxide Based Combustion Catalysts / Ph.D. Thesis, Utrecht University, 1994.
- 19. Van Looij F. The Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas / Ph.D. Thesis, Utrecht University, 1994.
- 20. Hoogenraad M. S. Synthesis, Characterization and Catalytic Application of Carbon- and Silica-Based Nanocomposites / Ph.D. Thesis, Utrecht University, 1995.
- 21. Grootendorst E. The Role of the Mars and Van Krevelen Mechanism in the Selective Oxidation of Nitrosobenzene and the Deoxygenation of Nitrobenzene on Oxidic Catalysts / E. Grootendorst, Y. Verbeek, V. Ponec // J. Catal.- 1995.- V. 157- P. 706-712
- 22. Weimin W. Selective reduction of nitrobenzene to nitrosobenzene over different kinds of trimanganese tetroxide catalysts W. Weimin, Y. Yongnian, Z. Jiayu, Appl. Catal. -1995.- V.133- P. 81-93.
- 23. Kong Z. Li-modified MnO₂ catalyst and LiMn₂O₄ for selective catalytic reduction of NO with NH₃ / Z. Kong, C. Wang, Z. Ding, Y. Chen, Z. Zhang // Journal of Fuel Chemistry and Technology- 2014.- 42- №12- P. 1447-1454.
- 24. Nam K. M. New Crystal Structure: Synthesis and Characterization of Hexagonal Wurzite MnO / K. M. Nam, Y.-I. Kim, Y. Jo, S. M. Lee, B. G. Kim, R. Choi, S.-I. Choi, H. Song, J. T. Park / J. Am. Chem. Soc.- 2012.- V. 134- P. 8392-8395.
- 25. Fender B. E. F. Chemistry of Extended Defects in Nonmetallic Solids / B. E. F. Fender, F. D. Riley, L. Eyring, M. O'Keeffe // North-Holland Publ. Comp.- 1970.- P. 54.

- 26. Geller S. Structures of Gt-Mn₂O₃, $(Mn_{0.983}Fe_{0.017})_2O_3$ and $(Mn_{0.37}Fe_{0.63})_2O_3$ and Relation to Magnetic Ordering / S. Geller // Acta Cryst.- 1971.- V. B27- P. 821-827.
- 27. Geller S. Distortion in the crystal structure of α-Mn₂O₃ / S. Geller, J.A. Cape, R.W. Grant, G.P. Espinosa // Phys. lett.-1967- V. 24A- №7- P. 369-371.
- 28. Dyubakova L. S. Study of the electric conductivity of solid phases in the system Mn₂O₃-Fe₂O₃ / L.S. Dyubakova, Y.D. Tret'yakov // Inorganic Materials- 1965.-V.1- P. 686-691.
- 29. The Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) database. Card №24-0734.
- 30. Buhl R. Manganites spinelles purs d'elements de transition preparations et structures cristallographiques/ R. Buhl. J. Phys. Chem. Solids- 1969.- V. 30- P.- 805-812.
- 31. Kohler T. Hydrogen bonding and Jahn-Teller distortion in groutite, α -MnOOH, and manganite, γ -MnOOH, and their relations to the manganese dioxides ramsdellite and pyrolusite / T. Kohler, T. Armbruster, E. Libowitzky // Journal of Solid State Chemistry- 1997.- V. 133- P. 486-500.
- 32. Bolzan A. A. Powder Neutron Diffraction Study of Pyrolusite, β-MnO₂ / Bolzan A.A., Fong C., Kennedy B.J., Howard C.J.// Australian Journal of Chemistry-1993.- V. 46- P. 939-944.
- 33. De Wolff P. M. Interpretation of Some γ -MnO₂ Diffraction Patterns / P.M. De Wolff // Acta Crystallographica- 1959.- V. 12- P. 341-345.

- 34. Julien C. New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage / C. Julien, J.P. Pereira-Ramos and A. Momchilov // NATO Science Series, II Mathemathics, Physics and Chemistry- 2001- V. 61.
- 35. Fong C. A powder neutron diffraction study of λ and γ manganese dioxide and of LiMn₂O₄. / C. Fong, B.J. Kennedy, M.M. Elcombe // Zeitschrift für Kristallographie-1994.- V. 209- P. 941-945.
- 36. Gao T. Synthesis and Properties of Layered-Structured Mn_5O_8 Nanorods / T. Gao, P. Norby, Frank Krumeich, H. Okamoto, R. Nesper, H. Fjellvåg // J. Phys. Chem. C 2010.- V. 114- P. 922–928.
- 37. Oswald H. R. Die Kristallstrukturen von Mn₅O₈ und Cd₂Mn₃O₈ / H. R. Oswald, M. J. Wampetich // Helvetica Chimica Acta- 1967.- V. 50- №209- P. 2023-2034.
- 38. Simon A. The Crystal Structure of Mn₂O₇ / A. Simon, R. Dronskowski, B. Krebs, B. Hettich // Angew. Chem. Int. Ed. Engl.- 1987.- V. 26- №2- P. 139-140.
- 39. Fang X. Structural Evolution of Manganese Oxides as Anode Mterials for Liion Batteries / X. Fang, X. Guo, X. Lu, Ya Mao, Z. Wang, L. Chen // The Electrochemical Society. The 15th International Meeting on Lithium Batteries IMLB 2010- 2010.- Abstract 236.
- 40. Poizot P. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries / P. Poizot, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Tarascon // Nature- 2000.- V. 407- P. 496-499.
- 41. Fan Q. Electrospun Manganese Oxide Nanofibers as Anodes for Lithium-Ion Batteries / Q. Fan, M.S. Whittingham // Electrochem. Solid-State Lett.- 2007.- V.10- P. A48-A51.

- 42. Zhong K. F. MnO powder as anode active materials for lithium ion batteries / K.F. Zhong, X. Xia, B. Zhang, H. Li, Z.X. Wang, L.Q. Chen, J. // Power Sources-2010.- V. 195- P. 3300-3308.
- 43. Chen C. H. Some new facts on electrochemical reaction mechanism for transition metal oxide electrodes / C.H. Chen, N. Ding, L. Wang, Y. Yu, I. Lieberwirth // J. Power Sources- 2009.- V. 189- P. 552-556.
- 44. Reddy A. L. M. Coaxial carbon/metal oxide/aligned carbon nanotube arrays as high-performance anodes for lithium ion batteries / A.L.M. Reddy, M.M. Shaijumon, S.R. Gowda, P.M. Ajayan // Nano Lett.- 2009.- V.9- 1002-1006.
- 45. Guo B. K. Nano-Sn/hard carbon composite anode material with high-initial coulombic efficiency / B.K. Guo, J. Shu, K. Tang, Y. Bai, Z.X. Wang, L.Q. Chen // J. Power Sources- 2008.- V. 177- P. 205-210.
- 46. Wang D. β-MnO₂ as a cathode material for lithium ion batteries from first principles calculations / D. Wang, L. Liu, S. Zhao, B. Li, H. Liu, X. Lang // Phys. Chem. Chem. Phys.- 2013.- V.15- P. 9075-9083.
- 47. Thackeray M.M. Ramsdellite-MnO₂ for lithium batteries: the ramsdellite to spinel transformation / M.M.Thackeray // Electrochimica Acta- 1993.- V. 38- No. 9- P. 1259-1267.
- 48. Yang Y. Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Characterization of a-MnO₂ Nanorods as Cathode Material for Lithium Batteries / Y.Yang, L. Xiao*, Y. Zhao, F. Wang // Int. J. Electrochem. Sci., 2008.- V. 3- P. 67 74.
- 49. Croguennec L. Preparation, Physical and Structural Characterization of LiMnO₂, Samples with Variable Cationic Disorder / L. Croguennec, P. Deniard, R. Breca, A. Lecerf // J. Mater. Chem.- 1995.- V. 5- №11- P. 1919-1925.

- 50. Kellerman D.G. Magnetic Properties of the Binary Oxide LiMnO₂ / D. G. Kellerman, V. S. Gorshkov, V. G. Zubkov, V. A. Pereljev, V. R. Galakhov, E. Z. Kurmaev, S. Uhlenbrock, M. Neumann // Russ. J. Inorg. Chem.- 1997.- V. 42- P. 914-918.
- 51. Kong F. Ab initio study of doping effects on LiMnO₂ and Li₂MnO₃ cathode materials for Li-ion batteries F. Kong, R. C. Longo, M.-S. Park, J. Yoon, D.-H. Yeon, J.-H. Park, W.-H. Wang, Santosh KC, S.-G. Doo, K. Cho // J. Mater. Chem. A- 2015.- V. 3- P. 8489-8500.
- 52. Sugiyama J. A new variety of LiMnO₂: high-pressure synthesis and magnetic properties of tetragonal and cubic phases of Li_xMn $_{1-x}$ O ($x\sim0.5$) / J. Sugiyama, Tatsuo Noritake, Tatsumi Hioki, T. Itoh, T. Hosomi, H. Yamauchi // Materials Science and Engineering- 2001.- V. B84- P. 224–232.
- 53. Wills A. S. Low-Temperature Structure and Magnetic Properties of the Spinel LiMn₂O₄: A Frustrated Antiferromagnet and Cathode Material / A. S. Wills, N. P. Raju, J. E. Greedan // Chem. Mater.- 1999.- V. 11- P. 1510 1518.
- 54. Bréger J. High-resolution X-ray diffraction, DIFFaX, NMR and first principles study of disorder in the Li₂MnO₃-Li[Ni_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ solid solution / Bréger J., Jiang M., Dupré N., Meng Y.S., Shao Horn Y., Ceder G., Grey C.P // Journal of Solid State Chemistry- 2005.- V. 178- P. 2575-2585.
- 55. Boulineau A. Reinvestigation of Li₂MnO₃ Structure: Electron Diffraction and High Resolution TEM / A. Boulineau, L. Croguennec, C. Delmas, F. Weill // Chem. Mater.- 2009.- V. 21- P. 4216–4222.
- 56. Hoppe R. On the knowledge of oxides A[MO₄]: On LiMnO₄, KMnO₄, RbMnO₄, CsMnO₄ as well as RbIO₄, CsIO₄. (What does "The crystal structure of ..."

- mean?). R. Hoppe, D. Fischer, J. Schneider // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie- 1999.- V. 625- P. 1135-1142.
- 57. Wei Y. J. Characterizations on the structural and electronic properties of thermal lithiated Li_{0.33}MnO₂ / Y.J. Wei, H. Ehrenberg, K.B. Kim, C.W. Park, Z.F. Huang, C. Baehtz // Journal of Alloys and Compounds- 2009.- V. 470- № 1–2, P. 273–277.
- 58. He P. Preparation and electrochemical profile of Li_{0.33}MnO₂ nanorods as cathode material for secondary lithium batteries / P. He, J.-Y. Luo, X.-H. Yang, Y.-Y. Xia // Electrochimica Acta- 2009.- V. 54- P. 7345–7349.
- 59. Thackeray M. M. Spinel Electrodes for Lithium Batteries / M. M. Thackeray // J. Am. Ceram. Soc.- 1999.- V. 82- № 12.- P. 3347–3354.
- 60. Ceder G. Identification of positive electrode materials for lithium batteries guided by first principles calculations / G. Ceder, Y.M. Chiang, D.R. Sadoway et al. // Nature- 1998.- V. 392- № 6677- P. 694–696.
- 61. Meng Y. S. First principles computational materials design for energy storage materials in lithium ion batteries / Y.S. Meng, M.E. Arroyo-de Dompablo // Energy & Environmental Science- 2009.- V. 2 (6)- P. 589–609.
- 62. Cheng F. Porous LiMn₂O₄ nanorods with durable high-rate capability for rechargeable Li-ion batteries / F. Cheng, H. Wang, Z. Zhu, et al // Energy & Environmental Science- 2011.- V. 4 (9)- P. 3668–3675.
- 63. Wang R. Atomic Structure of Li₂MnO₃ after Partial Delithiation and Re-Lithiation / R. Wang, X. He, L. He, F. Wang, R. Xiao, L. Gu, Hong Li, L. Chen // Adv. Energy Mater.- 2013.- V. 3- P. 1358–1367.

- 64. Zhao S. Synthesis and Structure Transformation of Orthorhombic LiMnO₂ Cathode Materials by Sol-gel Method / S. Zhao, H. Liu, Q. Li, S. Ouyang // J. Mater. Sci. Technol.- 2004.- V.20- No.1 P. 46-48.
- 65. Luo C. Investigation on the Phase Stability and Defect Structure of Li-Mn-O and Li-Me-Mn-O Spinel (Me=Mg, Ni, Co) / C. Luo // Ph.D. thesis. Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, Aachen 2005.
- 66. Wills A. S. Two-Dimensional Short-Range Magnetic Order in the Tetragonal Spinel Li₂Mn₂O₄ // A.S. Wills, N.P. Raju, C. Morin, J.E. Greedan // Chem. Mater.-1999.- V. 11- P. 1936–1944.
- 67. Nagaura T. Paper presented at the 4th Intl. Rechargeable Battery Seminar / T. Nagaura // Deerfield Beach, Florida. 1990.
- 68. Scrosati B. Battery technology-challenge of portable power / B. Scrosati // Nature- 1995.- V. 373- P. 557-558.
- 69. Nittal N. Li-ion battery materials: present and future / Naoki Nitta1, Feixiang Wu, Jung Tae Lee, Gleb Yushin // Materials Today- 2015.- V. 18- № 5 P. 252-264
- 70. Makoto N. Synthesis and characterization of Si/Ni composites as negative material of Li-ion battery using PS-PVD / N. Makoto, K. Makoto // SAP-OSA Joint Symposia.- 2013.
- 71. Graetz J. Nanocrystalline and Thin Film Germanium Electrodes with High Lithium Capacity and High Rate Capabilities / J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz // J. Electrochem. Soc.- 2004.- V. 151- № 5- P. A698-A702.

- 72. Oyama N. Dimercaptan–polyaniline composite electrodes for lithium batteries with high energy density / N. Oyama, T. Tatsuma, T. Sato, T. Sotomura // Nature- 1995.- V. 373- P. 598 600.
- 73. Aurbach D. Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review / D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J. S. Gnanaraj, H.-J. Kim // Electrochimica Acta- 2004.- V. 50, № 2–3, P. 247–254.
- 74. Thackeray M. M. Solid-State Cell wherein an Anode, Solid Electrolyte, and Cathode Each Comprise a Cubic-Close-Packed Framework Structure / M. M. Thackeray, J. B. Goodenough // Патент США.-1985.-№ 4 507 371.
- 75. Amine K. A New Three-Volt Spinel Li_{1+x}Mn_{1.5}Ni_{0.5} O₄ for Secondary Lithium Batteries / K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, Y. Fujita // J. Electrochem. Soc.-1996.- V.143- P. 1607-1613.
- 76. Patoux S. High voltage spinel oxides for Li-ion batteries: From the material research to the application / S. Patoux, L. Daniel, C. Bourbon, H. Lignier, C. Pagano, F. Le Cras, S. Jouanneau, S. Martinet // J. Power Sources-2009.- V. 189- P.344-352.
- 77. Yamada A. Jahn-Teller structural phase transition around 280K in LiMn₂O₄/A. Yamada, M. Tanaka // Mater. Res. Bull.- 1995.- V. 30- P.715-721.
- 78. Yamada A. Lattice Instability in Li(Li $_x$ Mn $_{2-x}$)O $_4$ / A. Yamada // J. Solid State Chem.- 1995.- V. 122- P.160-165.
- 79. Hosoya M. Single phase region of cation substituted spinel $LiM_yMn_{2-y}O_{4-\delta}$ (M=Cr, Co and Ni) and cathode property for lithium secondary battery / M. Hosoya, H. Ikuta, M. Wakihara // Solid State Ionics-1998.- V. 111- P.153-159.

- 80. Noguchi T. Effect of Bi oxide surface treatment on 5 V spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ / T. Noguchi, I. Yamazaki, T. Numatta, M. Shirakata // J. Power Sources- 2007.- V. 174- P. 359-365.
- 81. Amin R. Indole derivatives as film forming additives for high-voltage lithium ion positive electrode / R. Amin, A. Rasil, D. Ravnsbaek, Y.-M. Chiang // 223rd ECS Meeting -2013.- Abstract number 153.
- 82. Saravanan K. A study of room-temperature Li_xMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ solid solutions // K. Saravanan, A. Jarry, R. Kostecki, G. Chen // Scientific reports- 2015.- V. 5- №8027.- P. 1-11.
- 83. West K. Synthesis and host properties of tetragonal $Li_2Mn_2O_4$ and $Li_2Co_{0.4}Mn_{1.6}O_4$ / K. West, G. Vitins, R. Koksbang // Electrochimica Acta- 2000.- V. 45- P.3141–3149.
- 84. Ferg E. Spinel Anodes for Lithium-Ion Batteries / E. Ferg, R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray // J. Electrochem. Soc.-1994.- V. 141- P.L147–L150.
- 85. Arrebola J. C. Re-examining the effect of ZnO on nanosized 5 V LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel: An effective procedure for enhancing its rate capability at room and high temperatures / J.C. Arrebola, A. Caballero, L. Hernan, J. Morales // J. Power Sources- 2010.- V. 195- P.4278-4284.
- 86. Talik E. LiMn₂O₄ nanocrystalline electrode materials / Talik E, Załóg A et al. // 2012 Cryst. Res. Technol.- 2012.- V. 47- P. 351-362.
- 87. Hosono E. Synthesis of Single Crystalline Spinel LiMn₂O₄ Nanowires for a Lithium Ion Battery with High Power Density / Eiji Hosono, Tetsuichi Kudo, Itaru Honma, Hirofumi Matsuda and Haoshen Zhou // Nano Lett.- 2009.- V. 9- №3 P.1045-1051.

- 88. Tang S. B. Properties of nano-crystalline LiMn₂O₄ thin films deposited by pulsed laser deposition / S. B. Tang, M.O. Lai, L. Lu // Electrochimica Acta- 2006.- V. 52- P.1161-1172.
- 89. Zhang Y. Low temperature synthesis of nanocrystalline Li₄Mn₅O₁₂ by a hydrothermal method / Y. Zhang, H. Wang, B. Wang, H. Yan, A. Ahniyaz, M.Yoshimura // Mat. res. bull.- 2002.-V. 37- P.1411-1417.
- 90. Kai Z. Synthesis of Single Crystalline Spinel LiMn₂O₄ Nanorods for a Lithium Ion Battery /Z. Kai, W. Yang, Z. Shuang, Y. Yan, P. Hao, L. Guiwei, J. Jianli // Int. J. Electrochem. Sci.- 2014.- V. 9- P.5280 5288.
- 91. Liu J. Understanding the Improvement in the Electrochemical Properties of Surface Modified 5 V LiMn_{1.42}Ni_{0.42}Co_{0.16}O₄ Spinel Cathodes in Lithium-ion Cells // J. Liu, A. Manthiram // Chem. Mater.-2009.- V. 21- P.1695-1707.
- 92. Alcantara R. X-ray diffraction and electrochemical impedance spectroscopy study of zinc coated LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ electrodes // R. Alcantara, M. Jaraba, P. Lavela, J. Tirado // J. Electroanal. Chem.- 2004.- V. 566- P.187-192.
- 93. Liu J. Kinetics Study of the 5 V Spinel Cathode LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ Before and After Surface Modifications / J. Liu, A. Manthiram // J. Electrochem. Soc.-2009.- V. 156- P. A833-A838.
- 94. Liu J. Improved Electrochemical Performance of the 5 V Spinel Cathode $LiMn_{1.5}Ni_{0.42}Zn_{0.08}O_4$ by Surface Modification / J. Liu, A. Manthiram // J. Electrochem. Soc.-2009.- V. 156- P.A66-A72.

- 95. Kim Y. A perspective on coatings to stabilize high-voltage cathodes: LiMn_{1.5}Ni_{0.4} with sub-nanometer lipon cycled with LiPF₆ electrolyte / Y. Kim, N.J. Dudney, M. Chi, S.K. Martha, J. Nanda, G.M. Veith, C. Liang // Journal of The Electrochemical Society-2013.- V. 160.- №5- P. A3113-A3125.
- 96. Kang H.-B. Improved electrochemical properties of BiOF-coated 5 V spinel Li[Ni_{0.5}Mn_{1.5}]O₄ for rechargeable lithium batteries / H.-B. Kang, S.-T. Myung, K. Amine, S.-M. Lee, Y.-K. Sun, J. Power Sources- 2010.- V. 195- P.2023-2028.
- 97. Seki S. Fabrication of High-Voltage, High-Capacity All-Solid-State Lithium Polymer Secondary Batteries by Application of the Polymer Electrolyte/Inorganic Electrolyte Composite Concept / S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Mita, T. Iwahori // Chem. Mater.- 2015- V. 17- №8- P.2041-2045.
- 98. Yang T. Enhanced rate performance of carbon-coated LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode material for lithium ion batteries / T. Yang, N. Zhang, Y. Lang, K. Sun // Electrochim. Acta- 2011.- V. 56- P. 4058-4064.
- 99. Jang Y.-I. Synthesis of the monoclinic and orthorhombic phases of LiMnO₂ in oxidizing atmosphere / Y.-I. Jang, W. D. Moorehead, Y.-M. Chiang // Solid State Ionics- 2002.- V.149- P. 201–207.
- 100. Strobel P. Crystallographic and magnetic structure of Li₂MnO₃ / P. Strobel, B. Lambert-Andron // J. Solid State Chem.-1988.- V. 75- P. 90-98.
- 101. Rossouw M. H. Lithium manganese oxides from Li₂MnO₃ for rechargeable lithium battery applications / M.H. Rossouw, M.M. Thackeray // Materials Research Bulletin. -1991.- V. 26. P.463-473.
- 102. Tang W. Preparation of a new type of manganese oxide by selective lithium extraction from monoclinic Li₂MnO₃ for lithium rechargeable batteries /W. Tang, H.

- Kanoh, K. Ooi, Y. Wang // J. Materials Science Letters -2000.- V. 19- Issue 15- P. 1361-1363 (2000).
- 103. Thackeray M. M. Manganese oxides for lithium batteries / M.M. Thackeray // Progress in Solid State Chemistry- 1997.- № 25- P. 1-71.
- 104. Park S.H. Powder Property and electrochemical characterization of Li₂MnO₃ material / S.H Park, Y. Satio, J,K Kim, Y.S Lee // Journal of Materials Chemistry and Physics -2007.- V. 102- P. 225-230.
- 105. Kang J.-H. A Study of Electrochemical Behavior for the Pure Li₂MnO₃ Material via the Synthesis Methods and the Effect of the Composite Materials / J.-H. Kang, I. Oh, C.-H. Jeong, S.-J. Boo, T.-W. Kim, M.-S. Lee, H.-S. Kim // 2012 International Conference on Power and Energy Systems. Lecture Notes in Information Technology- 2012.- Vol.13.- P.390-395.
- 106. Ito T. Synthesis of ethylene and ethane by partial oxidation of methane over lithium-doped magnesium oxide / T. Ito, J. H. Lunsford // Nature- 1985.- V. 314- P. 721-722.
- 107. Галанов С.И. Окислительная димеризация метана в этилен на оксидных марганецсодержащих системах / С.И. Галанов, А.И. Галанов, М.Ю. Смирнов, О.И. Сидорова, Л.Н. Курина// Известия Томского политехнического университета-2005.- Т. 308- № 1- С. 126-130.
- 108. Fox J. M. The different catalytic routes for methane valorization: An assessment of process for liquid fuels / Fox J. M. // Catal. Rev.-Sci.Eng.- 1993.- V. 35- № 2- P. 169-212.

- 109. Lunsford J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century / J.H. Lunsford. // Catal. Today- 2000.- V. 63- P. 165-174.
- 110. Johnston W. D. A Study of the $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$ System / W. D. Johnston, R. R. Heikes // J. Amer. Chem. Soc.- 1956.- V. 78- P. 3255–3260.
- 111. Gummow R. J. Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithiummanganese oxide (spinel) cells / R.J. Gummow, A. de Kock, M.M. Thackeray // Solid State Ionics- 1969.- V. 69- P. 59-67.
- 112. Hunter J. C. Preparation of a new crystal form of manganese dioxide λ-MnO₂ / J. C. Hunter // Journal of Solid State Chemistry-1981.- V. 39- №2- P. 142–147
- 113. Yonemura M. Synthesis, structure, and phase relationship in lithium manganese oxide spinel / M. Yonemura, A. Yamada, H. Kobayashi, M. Tabuchi, T. Kamiyama, Y. Kawamoto, R. Kanno // J. Ma t e r. C h em.- 2 0 0 4.- V. 1 4- P. 1 9 4 8 1 9 5 8.
- 114. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method / P. E. Blöchl // Phys. Rew. B- 1994.- V. 50- №24- P. 17953-17979.
- 115. Longo R. C. Phase stability of Li–Mn–O oxides as cathode materials for Liion batteries: insights from ab initio calculations / R. C. Longo, F. T. Kong, Santosh KC, M. S. Park, J. Yoon, D.-H. Yeon, J.-H. Park, S.-G. Doo, K. Cho //Phys. Chem. Chem. Phys. 2014.- V. 16- P. 11218-11227.
- 116. Hoang K. Defect Physics, Delithiation Mechanism, and Electronic and Ionic Conduction in Layered Lithium Manganese Oxide Cathode Materials / K. Hoang // Phys. Rew. Applied- 2015.- V.3 №.2-P. 1-17.

- 117. Paulsen J. M. Phase Diagram of Li-Mn-O Spinel in Air / J. M. Paulsen, J. R. Dahn // Chem. Mater.- 1999.- V. 11- P. 3065-3079.
- 118. Huggins R. A. Advanced batteries. Materials science aspects / R.A. Huggins // Springer- 2009.- 463 P.
- 119. Fischer J. Development of thin film cathodes for lithium-ion batteries in the material system Li–Mn–O by r.f. magnetron sputtering / J. Fischer, C. Adelhelm,
 T. Bergfeldt, K. Chang, C. Ziebert, H. Leiste, M. Stüber, S. Ulrich, D. Music, B. Hallstedt, H.J. Seifert // Thin Solid Films- 2013.- V. 528- P. 217–223.
- 120. Berbenni V. Solid state synthesis of lithiated manganese oxides from mechanically activated Li₂CO₃-Mn₃O₄ mixtures / V. Berbenni, A. Marini // J. Anal. Appl. Pyrolysis- 2003.- V. 70 P. 437- 456.
- 121. Chiang Y.-M. High Capacity, Temperature-Stable Lithium Aluminum Manganese Oxide Cathodes for Rechargeable Batteries / Y.-M. Chiang, D. R. Sadoway, Y.-I. Jang, B. Huang, H. Wang // Electrochemical and Solid-State Letters- 1999.- V.2-№3- P. 107-110.
- 122. Wu S. Preparation and characterization of o-LiMnO2 cathode materials / S. Wu, M. Yu // Journal of Power Sources- 2007.- V. 165- P. 660–665.
- 123. Cho J. The Effect of a Metal-Oxide Coating on the Cycling Behavior at 55°C in Orthorhombic LiMnO₂ Cathode Materials / J.Cho, T.-J. Kim, B. Park // Journal of The Electrochemical Society-2002.- V. 149- № 3. P.A288-A292.
- 124. Wang Z. LiMn_{2-x}Ni_xO₄ Spinel Oxides as High-Temperature Lithium Battery Cathode Materials for Borehole Applications / Zhenjie Wang, Junlin Du, Weiyuan Duan1, Yongqiang Niu, Zhu Wu // Int. J. Electrochem. Sci.-2013.- V.8 P.6231 6242.

- 125. Gao Y. Lithium manganese compounds and method of making the same / Y. Gao, M. Yakovleva, K. B. Fitch // Патент США US20140077127, дата публикации 20.03.2004.
- 126. Narukawa S. Anti-fluorite type Li₆CoO₄, Li₆FeO₄, and Li₆MnO₄ as the cathode for lithium secondary batteries /, Y. Takeda, M. Nishijima, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Tabuchi // Solid State Ionics- 1999.- V.122- P.59-64.
- 127. Johnson C. S. Electroactivity and characterization of defect antifluorite Li₅Fe_{1-x}Co_xO₄ and Li₆MnO₄ electrodes for lithium-ion batteries / C. S. Johnson, M. M. Thackeray // 217th The Electrochemical Society (ECS) Meeting- Abstract #632.
- 128. Levi E. The Structure of a 3 V Li_xMnO₂ Cathode and Its Change upon Electrochemical Lithiation / E. Levi, E. Zinigrad, H. Teller, M. D. Levi, D. Aurbach // Electrochem. Soc.- 1998.- V. 145- №10- P. 3440-3443
- 129. Li L. Secondary Li cells. I. A comparison of the behaviour of cathodes based on pure and lithiated manganese oxides / L. Li, G. Pistoia // Solid State lonics- 1991.- V. 47- P. 231-240.
- 130. Nohma T. Manganese oxides for a lithium secondary battery- composite dimensional manganese oxide (CDMO) / T. Nohma, T. Saito, N. Furukawa // Journal of Power Sources- 1989.-V. 26- P. 389 396.
- 131. Nohma T. Improvement of lithium-containing manganese dioxide (composite dimensional manganese oxide: CDMO) as positive material for lithium secondary batteries / T. Nohma, Y. Yamamoto, I. Nakane, N. Furukawa // Journal of Power Sources- 1992.- V. 39- P. 51-57.

- 132. Kumagasi N. Synthesis of ternary Li-Mn-O phase at a temperature of 260 °C and electrochemical lithium insertion into the oxide / N. Kumagasi, T. Saito, S. Komaba // Journal of Applied Electrochemistry- 200.- V. 30- P. 159-163.
- 133. Kirklin S. High-throughput screening of high-capacity electrodes for hybrid Li-ion–Li–O₂ cells / S. Kirklin, M. K. Y. Chan, L. Trahey, M. M. Thackeray, C. Wolverton // Phys.Chem.Chem.Phys.-2014.- V. 16- P.22073-22082.
- 134. Yang T. Facile preparation and electrochemical properties of cubic-phase Li₄Mn₅O₁₂ nanowires / Yang Tian, Dairong Chen, Xiuling Jiao, Yongzheng Duan // Chem. Commun.- 2007.- P.2072–2074.
- 135. Tanaka Y. Synthesis of spinel Li₄Mn₅O₁₂ with an aid of mechanochemical treatment / Y. Tanaka, Q. Zhang, F. Saito // Powder Technology- 2003.- V. 132- №1- P. 74–80.
- 136. Kilroy W.P. Synthesis and characterization of $Li_2Mn_4O_4$ as cathode material / W.P. Kilroy, W.A. Ferrando, S. Dallek // J. of Power Sources -2001.- V.97-98.- P.336-343.
- 137. Tang X. Phase transition of lithiated-spinel Li₂Mn₂O₄ at high temperature / X. Tang, B. Huang, Y. He // Trans. Nonferrous Met. Soc. China- V.16.- P.438-444.
- 138. De Villiers J. P. R. MnO exsolution in periclase from Långban, Sweden: an evaluation of the activity-composition relations in the system MgO-MnO /J. P. R. de Villiers, P. R. Buseck, H S. Steyn // Mineralogical Magazine-1998.- V.62- №2- P.333-339.
- 139. Amalraj F. S. Study of the nanosized Li₂MnO₃: Electrochemical behavior, structure, magnetic properties, and vibrational modes / S. F. Amalraj, D. Sharon, M.

- Talianker, C. M. Julien, L. Burlaka, R. Lavi, E. Zhecheva, B. Markovsky, E. Zinigrad, D. Kovacheva, R. Stoyanova, D. Aurbach // Electrochimica Acta.-2013.- V.97.- P.259–270.
- 140. Бузанов Г. А. Получение стабильных фаз в системе Li_2O -MnO-MnO $_2$ / Г.А. Бузанов Г.Д. Нипан, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов // Физика и химия обработки материалов- 2015.- №5 -С.96-98.
- 141. Бузанов Г. А. Фазы со структурой шпинели в системе Li_2O -MnO-MnO $_2$ / Г.А. Бузанов, Г.Д. Нипан, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов // Перспективные материалы-2015.- №9- С.23-28.
- 142. Tsuji T. Thermodynamic properties of undoped and Fe-doped LiMn₂O₄ at high temperature/ T. Tsuji, H. Umakoshi, Y. Yamamura // Journal of Physics and Chemistry of Solids- 2002.- V.66 P.283–287.
- 143. Massarotti V. Stability of $LiMn_2O_4$ and new high temperature phases in air, O_2 and N_2 / V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini // Solid State Communications- 2002. V.122- P. 317–322.
- 144. Liu W. Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase LiMn₂O₄ Cathode Materials Prepared by the Pechini Process / W. Liu, C. G. Farrington, F. Chaput, B. Dunn // J. Electrochem. Soc.- 1996.- V. 143- №3, P. 879-884.
- 145. Buhrmester T. X-ray absorption investigation on the ternary system lithium manganese oxide / T. Buhrmester, M. Martin // Solid State Ionics- 2002.- V. 135- P. 267–272.

- 146. Park S. H. Synthesis and electrochemical properties of layered $Li[Li_{0.15}Ni_{(0.275-x/2)}Al_xMn_{(0.575-x/2)}]O_2$ materials prepared by sol–gel method / S. H. Park, Y.-K. Sun // Journal of Power Sources- 2003.- V. 119–121- P. 161–165.
- 147. Thackeray M. M. Synthesis and structural characterization of defect spinels in the lithium-manganese-oxide system / M.M. Thackeray, A. De Kock // Mat. Res. Bull.- 1993.- V. 28- P.1041-1049.
- 148. Nagamura N. Spectromicroscopic analysis of lithium intercalation in spinel LiMn₂O₄ for lithium-ion battery by 3D nano-ESCA / N. Nagamura, S. Ito, K. Horiba, T. Shinohara, M. Oshima, S. Nishimura, A. Yamada, N. Mizuno // Journal of Physics:ConferenceSeries- 2013.- V. 502.- P.1-4.
- 149. Tarascon J.-M. Pile rechargeable comprentant une cathode de $Li_{1+x}Mn_2O_4$ et une anode de carbone / J.-M. Tarascon // Патент EC EP 0569521, 02.07.1997.
- 150. Andriiko A. A. Formation of spinel structured compounds in the lithium permanganate thermal decomposition / A. A. Andriiko, A. Ye. Shpak, Y. O. Andriyko, J. R. García, S. A. Khainakov, N. Ye. Vlasenko // J. Solid State Electrochem.- 2012.- V. 16- P. 1993–1998.
- 151. Бузанов Г. А. Способ получения литированного двойного оксида лития и марганца со структурой шпинели / Г.А. Бузанов, Г.Д. Нипан, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов // Патент РФ RU 2591154 от 10.07.2016. Бюлл. № 19.
- 152. Kovacheva D. Synthesizing nanocrystalline LiMn₂O₄ by a combustion route / D. Kovacheva, H. Gadjov, K. Petrov, S. Mandal, M. G. Lazarraga, L. Pascual, J. M. Amarilla, R. M. Rojas, P. Herrero, J. M. Rojo // J. Mater. Chem.- 2002.- V.12- P.1184–1188.

- 153. Боуден У. Л. Улучшенный способ получения литированной шпинели литиево-марганцевого оксида / У. Л. Боуден, Э. Ванг, Э. Каллмес // Патент РФ 2152355, 10.06.2000.
- 154. Bowden W. L. An improved process for making a lithiated lithium manganese oxide spinel / W. L. Bowden, A. Kallmes, E. Wang // Патент ЕС ЕР 0842120, 19.12.1996.
- 155. Kim H. Synthesis of Li₂Mn₃O₇ and Application to Hybrid Capacitor / H. Kim, K. H. Shin, B.-S. Lee, M. S. Jeon, K.-N. Jung, Y.-K. Sun, C. S. Jin // Journal of Electrochemical Science and Technology- 2010.- V. 1- No. 2- P. 97-101.
- 156. Dittrich G. Zur Kristallstruktur von LiMnO₂ / G. Dittrich, R. Hoppe // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie- 1969.- V. 368- P. 262-270.
- 157. Liu Q. Phase conversion and morphology evolution during hydrothermal preparation of orthorhombic LiMnO₂ nanorods for lithium ion battery application / Q. Liu, D. Mao, C. Chang, F. Huang // Journal of Power Sources- 2007.- V. 173- P. 538–544.
- 158. Liu Q. One-step hydrothermal routine for pure-phased orthorhombic LiMnO₂ for Li ion battery application / Q. Liu, Y. Li, Z. Hu, D. Mao, C. Chang, F. Huang // Electrochimica Acta 2008.- V. 53 P. 7298–7302.
- 159. Goodenough J. B. On the inuence of 3d4 ions on the magnetic and crystallographic properties of magnetic oxides / J. B. Goodenough // J. Phys. Radium-1959- V. 20- №2-3- P. 155-159.

- 160. Armstrong A. R. Synthesis of layered LiMnO₂ as an electrode for rechargeable lithium batteries / A. R. Armstrong, P. G. Bruce // Nature- 1996.- V. 381-P. 499-500.
- 161. Rossouw M. H. Synthesis and structural characterization of a novel layered lithium manganese oxide, $Li_{0,36}Mn_{0,91}O_2$ and it's lithiated derivative $Li_{1,09}Mn_{0,91}O_2$ / M. H. Rossouw, D. C. Liles, M. M. Thackeray // J. Solid state Chem.- 1993.- V. 104- P. 464-466.
- 162. Бузанов Г. А. Изотермические диаграммы системы Li_2O -MnO-MnO $_2$ / Г.А. Бузанов, Г.Д. Нипан, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов. // Доклады академии наук-2015.- Т.465- №3- С.310-313.
- 163. Amonett J. E. Soil Mineralogy with Environmental Applications / Amonett J.E. Dixon JB, Schulze DG // Soil Science Society of America Book Series- 2002.- No. 7.
- 164. Lowe M. A. *In operando* X-ray studies of the conversion reaction in Mn₃O₄ lithium battery anodes / M.A. Lowe, J. Gao, H. J. Abruna // Mater. Chem. A.- 2013.- V. 1- №6- P. 2094-2103.

Приложение





HATEHT

на изобретение

№ 2591154

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТИРОВАННОГО ДВОЙНОГО ОКСИДА ЛИТИЯ И МАРГАНЦА СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

Патентообладатель(ли): Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) (RU)

Автор(ы): см. на обороте

路路路路路

路路

路路

崧

蓉

袋

斑

密

斑

崧

斑斑

路路

滋

密

磁

密

斑斑

容

器

路路

斑

斑

磁

路路

容

路

滋

密

斑

Заявка № 2015137582

Приоритет изобретения **03 сентября 2015 г.** Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **20 июня 2016 г.**

Срок действия патента истекает 03 сентября 2035 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Telesco

Г.П. Ивлиев

路路路路路路

路路

斑

崧

斑

数

斑

斑

斑

密

密

路路

密

斑

密

密

路路

斑

怒

路路

密

密

路路

路路

路

路

斑

路

璐

斑

路

盎

路

崧

路

路路

H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015137582/05, 03.09.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента: 03.09.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.09.2015

(45) Опубликовано: 10.07.2016 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2152355 C1, 10.07.2000. RU 2132818 C1, 10.07.1999. US 5196279 A, 23.03.1993.

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинский пр-кт, 31, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (72) Автор(ы):

Бузанов Григорий Алексеевич (RU), Нипан Георгий Донатович (RU), Жижин Константин Юрьевич (RU), Кузнецов Николай Тимофеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) (RU)

Z

N

S

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТИРОВАННОГО ДВОЙНОГО ОКСИДА ЛИТИЯ И МАРГАНЦА СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения материала на основе смешанного оксида лития и марганца со структурой шпинели для использования его во вторичных батареях. Предложен способ получения литированного двойного оксида лития и марганца состава Li_{1+x}Mn₂O₄, где 0,20<x<1,25, заключающийся в том, что механически готовят однородную смесь из гидрида лития LiH и манганита лития LiMn₂O₄ с мольным соотношением LiH: LiMn2O4, равным

0,2÷1,25, готовую смесь отжигают в атмосфере аргона при температуре 250÷300°C в течение 1÷2 часов, затем изменяют атмосферу аргона на атмосферу воздуха и дополнительно отжигают при тех же температурах в течение 0,2÷1 часа. Изобретение позволяет получать материал с заданным И однородным составом. характеризующийся повышенным содержанием лития, что обеспечивает повышенную емкость батареи, а также хорошей совместимостью с портативными системами. 1 ил., 3 пр.

2

6

2 2

C