

Mechanochemical Synthesis of Iron-Containing Lithium-Manganese Spinel

YU. G. MATEYSHINA, N. F. UVAROV and YU. T. PAVLYUKHIN

УДК 546.714.31

Механохимический синтез железосодержащих литий-марганцевых шпинелей

Ю. Г. МАТЕЙШИНА^{1,2}, Н. Ф. УВАРОВ², Ю. Т. ПАВЛЮХИН²¹Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)²Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: YuliaM@solid.nsc.ru

Аннотация

Синтезированы твердые растворы состава $\text{LiFe}_{1-y}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_{x+y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$), изучены их физико-химические свойства с помощью рентгеновской дифракции и электрических измерений. Показано, что замещение катионов марганца на титан и железо в структуре шпинели приводит к линейному уменьшению параметра кристаллической решетки. Электрическая проводимость монотонно увеличивается с ростом концентрации марганца. Проводимость электронная, энергия активации уменьшается с ростом $(x + y)$ от 0.50 до 0.33 эВ. Закаленные образцы обладают большей проводимостью и большим параметром кристаллической решетки, что, возможно, связано с нестехиометрией в подрешетке кислорода.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы растет интерес к литиевым соединениям, способным к обратимому внедрению ионов лития. Эти соединения могут быть использованы в качестве положительных или отрицательных электродов для литий-ионных батарей и аккумуляторов. Среди них в настоящее время наиболее подробно исследованы чистые соединения и твердые растворы на основе LiCoO_2 , LiNiO_2 и LiMn_2O_4 . Литий-марганцевая шпинель LiMn_2O_4 и системы на ее основе представляют особый практический интерес благодаря высокому значению рабочего напряжения, большой зарядной емкости; они нетоксичны и относительно дешевы.

Сравнительно недавно было обнаружено, что литий-марганцевые шпинели, допированные переходными металлами, такими как Cr, Fe, Co, Ni и Cu, характеризуются исключительно высокими значениями рабочих потенциалов (4.5–5.1 В) относительно Li [1–10]. По-

этому эти системы представляют собой перспективные оксидные катодные материалы для высокоэнергетических литиевых батарей или аккумуляторов. В их ряду наиболее интересны железозамещенные материалы, которые, с одной стороны, обладают высоким рабочим напряжением, а с другой – более доступны и менее токсичны по сравнению с LiCoO_2 или литий-марганцевой шпинелью. В работе [1] обнаружено, что твердые растворы $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 < y < 0.5$) могут обеспечить рабочее напряжение электрохимической ячейки в диапазоне $U_p = 4.5\text{--}5$ В относительно Li. Столь высокое значение U_p обусловлено окислительно-восстановительным процессом $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$, т. е. стадия выхода ионов лития из решетки шпинели сопровождается образованием катионов Fe^{4+} . Эти данные были подтверждены в работах [2, 3]. Зарядные и разрядные кривые состоят из двух областей: с потенциалами 4 и ~5 В, что соответствует окислительно-восстановительным процессам

$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$; вторая область расширяется с ростом концентрации железа. Учитывая эти данные, можно ожидать, что для соединения LiFeMnO_4 ($y = 1$) зарядная емкость будет максимальной, при этом обеспечивается высокое напряжение (4.5–5 В). Однако этот состав раньше не исследовали, так как обычными методами его синтезировать трудно. В целом имеющиеся к настоящему времени литературные данные по системам $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ противоречивы: не оптимизированы условия синтеза, не уточнен фазовый состав, не исследованы разрядные характеристики в зависимости от морфологии, химического и фазового состава и т. д.

С другой стороны, известно, что в тройной системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ существует устойчивое соединение LiFeTiO_4 со структурой шпинели, которое может быть легко получено при помощи стандартной методики [4]. Можно предположить, что электрохимическое извлечение лития от этого состава будет приводить к образованию Fe^{4+} и появлению области высокого напряжения на кривых заряд/разряд, причем в этом случае теоретическое значение зарядно-разрядной емкости превысило бы аналогичное значение для литий-марганцевой шпинели. Проводимость LiFeTiO_4 очень низкая ($\sigma \sim 10^{-4}$ См/см при $T = 873$ К) [4], следовательно, электрохимическое извлечение лития будет лимитироваться диффузией. Такие ограничения отсутствуют в случае марганцевых шпинелей: они имеют относительно высокую электронную проводимость, которая облегчает стадию переноса заряда, необходимую для извлечения лития из шпинели. Можно ожидать, что замещение титана на марганец в LiFeTiO_4 приведет к увеличению проводимости. При полном замещении Ti на Mn мы достигаем упомянутого выше состава LiFeMnO_4 . Таким образом, замещение переходного элемента, сначала титана, затем железа, на Mn в структуре шпинели позволяет нам систематически исследовать железосодержащие системы в ряду от LiFeTiO_4 через LiFeMnO_4 к LiMn_2O_4 . Обычными методами провести такой синтез во всей области составов невозможно. В настоящей работе проведен механохимический синтез твердых растворов состава $\text{LiFe}_{1-y}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_{x+y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) и исследованы их физико-химические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предварительные исследования показали, что тип используемых исходных реагентов оказывает существенное влияние на фазовый состав образующихся продуктов синтеза. Обнаружено, что состав $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ с кристаллической структурой шпинельного типа легко

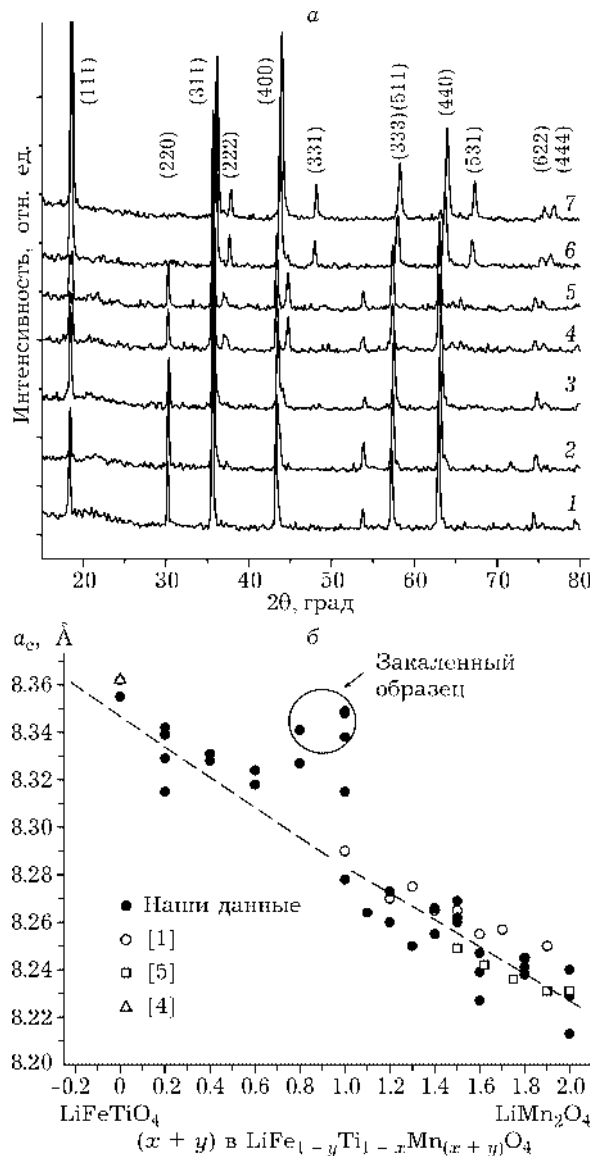


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы твердых растворов $\text{LiFe}_{1-y}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_{x+y}\text{O}_4$ (a) и зависимость параметра решетки от $(x+y)$ в твердых растворах $\text{LiFe}_{1-y}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_{x+y}\text{O}_4$ (б):

Кривая	x	y	Кривая	x	y
1	0	0	5	1	0
2	0.2	0	6	1	0.4
3	0.6	0	7	1	1
4*	1	0			

* Закаленный образец LiFeMnO_4 .

образуется после механической обработки Li_2CO_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 и дальнейшей термообработки при 750°C . Наиболее сложно синтезируются твердые растворы $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ с $y > 0.5$. Нагревание исходных смесей выше 900°C приводит к образованию двухфазного композита, состоящего из шпинельных фаз $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 < y < 0.5$) и $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Образование шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ можно избежать, если спекание проводить при более низких температурах, однако в этом случае значительно увеличивается время синтеза. Эта проблема была решена после замены исходных реагентов на $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, MnO_2 , TiO_2 (анатаз) и FeOOH (гетит) и использования механической обработки исходных смесей. Реакционные смеси подвергались мехактивации в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в течение 5 мин при отношении масс материала и шаров, равном 1 : 15. Активированные смеси были прогреты при 650°C в течение 10 ч на воздухе, охлаждены, спрессованы в таблетки (диаметром 10 мм и толщиной 1–2 мм) и затем спечены при 750°C в течение 15 ч на воздухе. Полученные образцы были исследованы методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4 (излучение $\text{CuK}\alpha$). Параметр элементарной ячейки рассчитывали с помощью программы Diffrac AT v3.3. Погрешность расчетов составила не более $a_c \pm 0.005$. Электропроводность образцов измерялась на таблетках по двухэлектродной схеме с серебряными электродами в вакууме 10^{-2} Торр прецизионным измерителем Hewlett Packard 4284A Precision LCR-Meter.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы исследуемых образцов $\text{LiFe}_{1-y}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_{x+y}\text{O}_4$ представлены на рис. 1, а. Анализ дифрактограмм показывает, что все исследуемые составы имеют структуру шпинели с кубической кристаллической решеткой, с пространственной группой $Fd\bar{3}m$. Параметр элементарной ячейки a_c линейно уменьшается с увеличением концентрации марганца (см. рис. 1, б) во всем исследуемом диапазоне составов за исключением узкой области $0.9 < x < 1.1$, $y = 0$. Значения a_c для железосодержащих литий-марганцевых шпинелей ($x = 1$, $0.5 \leq y \leq 1$) хорошо согласуются с ранее полученными данными [1, 5]; для

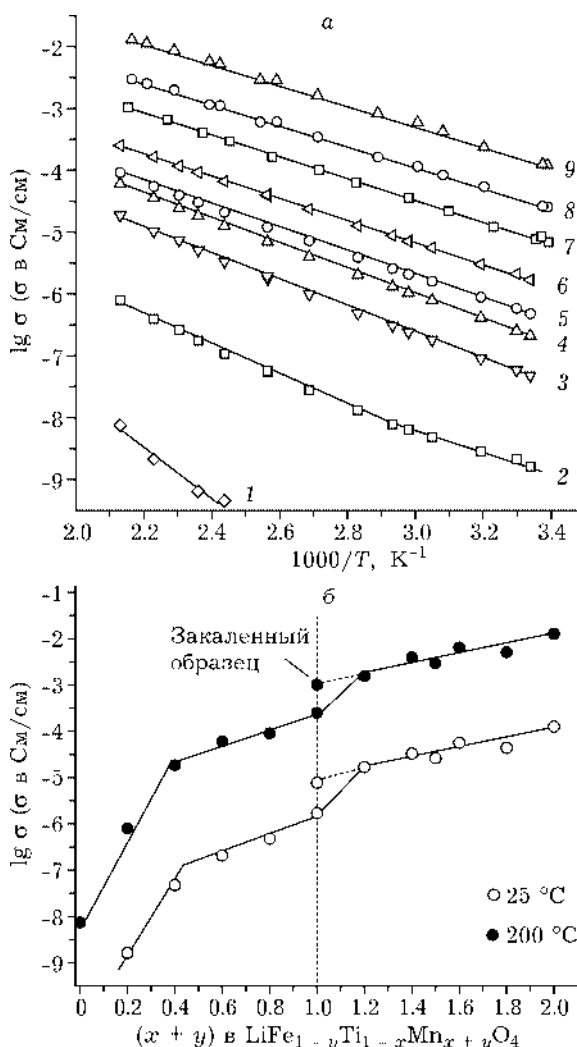


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости твердых растворов $\text{LiFe}_{1-y}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_{x+y}\text{O}_4$ (а) и изотермы проводимости твердых растворов $\text{LiFe}_{1-y}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_{x+y}\text{O}_4$ ($0 \leq x, y \leq 1$) при 25 и 250°C (б):

Кривая	x	y	Кривая	x	y
1	0	0	6	1	0
2	0.2	0	7	1	0
3	0.4	0	8	1.0	0.5
4*	0.6	0	9	1.0	1.0
5	0.8	0			

* Закаленный образец LiFeMnO_4 .

недопированного LiFeTiO_4 $a_c = 8.362 \pm 0.002$ и практически совпадает со значением, полученным ранее [4]. На рентгенограммах образцов, составы которых близки к LiFeMnO_4 , присутствуют слабые дополнительные рефлексы, причина появления которых пока не выяснена.

Проводимость полученных шпинельных твердых растворов исследована методом ком-

плексного импеданса. Полное отсутствие электродной поляризации указывает на электронный характер проводимости всех образцов, что согласуется с литературными данными для литий-марганцевых шпинелей. Анализ данных, представленных на рис. 2, показывает, что электрическая проводимость монотонно увеличивается с ростом концентрации марганца. Энергия активации проводимости уменьшается с ростом $(x + y)$ от 0.50 до 0.33 эВ (см. рис. 2, а). Подобное поведение можно объяснить присутствием центров Mn^{3+} в катионной подрешетке, образованной ионами марганца Mn^{4+} . Ионы Mn^{3+} играют роль примесных поляронных центров, обеспечивающих электронный перенос по прыжковому механизму. Закаленный образец $LiFeMnO_4$ ($x = 1, y = 0$) характеризуется повышенной проводимостью и увеличенным параметром решетки. Возможной причиной данного эффекта является кислородная нестехиометрия. Известно, что параметр решетки в нестехиометрических литий-марганцевых шпинелях выше, чем соответствующее значение для стехиометрического состава [5]. При высокой температуре происходит квазихимическая реакция $2[Mn_{Mn}^{4+}]^x + O_O^x \Leftrightarrow 2[Mn_{Mn}^{3+}]' + V_O^{**} + 1/2O_2$ которую можно упрощенно рассматривать как разложение MnO_2 , растворенного в решетке шпинели. В результате концентрация Mn^{3+} увеличивается одновременно с увеличением вакансий кислорода. Этим объясняется повышенная проводимость и увеличенный параметр решетки в составах, близких к $LiFeMnO_4$. Эти образцы, по-видимому, имеют повышенную склонность к закалке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты изучения физико-химических свойств синтезированных твердых растворов состава $LiFe_{1-y}Ti_{1-x}Mn_{x+y}O_4$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$) с помощью рентгеновской дифракции и электрических измерений. Показано, что замещение переходного элемента Mn сначала титаном, затем железом в структуре шпинели приводит к линейному уменьшению параметра кристаллической решетки. Электрическая проводимость монотонно увеличивается с ростом концентрации марганца. Проводимость электронная, энергия активации уменьшается с $(x + y)$ от 0.50 до 0.33 эВ. Закаленные образцы обладают большей проводимостью и большим параметром кристаллической решетки, что, возможно, связано с нестехиометрией в подрешетке кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 T. Ohzuku, K. Ariyoshi, S. Takeda, Y. Sakai, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 2327.
- 2 F. Bonino, S. Panero, B. Scrosati, *J. Power Sources*, 97–98 (2001) 389.
- 3 A. R. West, H. Kawai, H. Kageyama *et al.*, *Mater. Chem.*, 11 (2001) 1662.
- 4 M. A. Arillo, M. L. Lopez, E. Perez-Cappe *et al.*, *Solid State Ionics*, 107 (1998) 307.
- 5 M. Y. Song, D. S. Ahn, S. G. Kang, S. H. Chang, *Ibid.*, 111 (1998) 237.
- 6 A. Caballero, L. Hernan, N. M. Melero *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A6.
- 7 T. Ohzuku, S. Takeda, M. Iwanaga, *J. Power Sources*, 81–82 (1999) 90.
- 8 E. Wolska, P. Piszora, K. Stempin, C. R. A. Catlow, *J. Alloys Compd.*, 286 (1999) 203.
- 9 S. Soiron, A. Rougier, L. Aymard *et al.*, *J. Power Sources*, 97–98 (2001) 402.
- 10 M. Tabuchi, H. Shigemura, K. Ado *et al.*, *Ibid.*, p. 415.