

УДК 544.6

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$

А.В. Потапенко<sup>1</sup>, С.И. Чернухин<sup>1</sup>, И.В. Романова<sup>2</sup>, С.А. Кириллов<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Межведомственное отделение электрохимической энергетики Национальной академии наук Украины  
бульв. Академика Вернадского 38а, Киев 03142, Украина

<sup>2</sup> Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова 13, Киев 03164, Украина

Термическим разложением цитратного прекурсора получена литий-марганцевая шпинель состава  $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$ . Материал характеризуется размером кристаллитов  $< 30$  нм, удельной поверхностью около  $10 \text{ м}^2/\text{г}$  и диаметром пор порядка  $10\text{--}30 \text{ \AA}$ ; кристаллиты объединены в агрегаты размером  $200\text{--}400$  нм. Теоретическая удельная емкость  $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$ , рассчитанная в предположении отсутствия вакансий, составляет  $133 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$ , а экспериментальная –  $105\text{--}110 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$ . Электрохимические исследования образцов, отожженных при  $700^\circ\text{C}$ , в качестве катодных материалов литий-ионных химических источников тока свидетельствуют об отсутствии потерь разрядной емкости в интервале 100 циклов и о возможности разряда электродов большими токами. В частности, при плотности тока  $1480 \text{ мА}/\text{г}$  ( $11,1 \text{ C}$ ) обратимая емкость составляет более половины теоретической емкости материала.

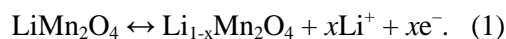
### ВВЕДЕНИЕ

Литий-марганцевая шпинель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  в качестве катодного материала для литий-ионных химических источников тока (Li-ХИТ) была предложена в 1983 г. [1] и с тех пор привлекает значительное внимание исследователей [2–4]. По сравнению с ныне используемым  $\text{LiCoO}_2$  она дешева, нетоксична, обладает высоким потенциалом по отношению к литиевому электроду ( $3,0\text{--}4,5 \text{ В}$ ) и теоретической емкостью  $148 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$  [1, 5, 6].

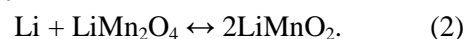
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  принадлежит к пространственной группе симметрии  $Fd3m$ ,  $Z=8$  [6, 7]. В этой кубической структуре ионы кислорода находятся в тетраэдрических позициях (32e) и формируют кубическую плотную упаковку. Половину октаэдрических положений (16d) занимают ионы марганца ( $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ). Ионы лития занимают  $1/8$  тетраэдрических (8a) положений. Каждое из них отделено от четырех соседних пустотами (16c). Таким образом, в структуре имеются трехмерные каналы (8a–16c–8a–16c) для возможного внедрения  $\text{Li}^+$ .

Электрохимическая интеркаляция/деинтеркаляция  $\text{Li}^+$  в интервале составов  $0 \leq x \leq 0,5$  и  $0,5 \leq x \leq 1,0$  происходит в два этапа, однако при этом шпинель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  сохраняет кубическую структуру с параметром решетки

$a = 8,248 \text{ \AA}$ . Протекающую в интервале потенциалов  $3,0\text{--}4,5 \text{ В}$  электрохимическую реакцию можно описать уравнением



В интервале составов  $1,0 \leq x \leq 2,0$  кубическая шпинельная фаза трансформируется в тетрагональную фазу с незначительным увеличением объема элементарной ячейки ( $a = 8,007 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,274 \text{ \AA}$ ), что соответствует потенциалу  $\sim 3,0 \text{ В}$  относительно  $\text{Li}/\text{Li}^+$



Кроме того, тетрагональным искажениям в литий-марганцевых шпинелях благоприятствует эффект Яна-Теллера, способствующий понижению симметрии структуры при накоплении в восстановленном продукте реакции (2) более 50%  $\text{Mn}^{3+}$  [8].

Влияние условий твердофазного синтеза и последующей термической обработки на стехиометрию и электрохимические свойства  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  детально изучено в работах [9, 10]. Установлено, что отжиг при температурах не выше  $850^\circ\text{C}$  и медленное охлаждение обеспечивают минимальную потерю кислорода и максимальную удельную емкость, а основным недостатком  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  как электродного материала является пониженное по сравнению с теорией значение удельной емкости и существ-

\* контактный автор kir@i.kiev.ua

венное падение емкости при циклировании (до 10% после 50 циклов).

Уменьшить потери емкости при циклировании и снизить температуру отжига до 700°C удается, вводя в подрешетку марганца избыточные ионы лития и получая замещенные шпинели  $\text{Li}[\text{Li}_q\text{Mn}_{2-q}]\text{O}_4$  [11]. Доля  $\text{Mn}^{3+}$  при этом падает, удельная емкость уменьшается (например, до 117 мА·ч/г для  $\text{Li}_{1,063}\text{Mn}_{1,932}\text{O}_4$ ), но средняя степень окисления марганца превышает 3,5, что препятствует возникновению эффекта Яна-Теллера и деградации структуры при заряде.

Улучшение электрохимических параметров электродных материалов может быть достигнуто при их получении в наноразмерной форме. Уменьшение размера частиц приводит не только к улучшению циклирования, но и к возможности разряжать Li-XИТ большими токами, т.е. к увеличению их мощности [12]. С этой целью проводится синтез электродных наноматериалов, которые обладают улучшенными электрохимическими характеристиками [13, 14]. В частности, значительную популярность приобрели приемы синтеза наноразмерных шпинелей, основанные на разложении прекурсоров, содержащих соли металлов с оксикислотами, в первую очередь, с лимонной кислотой [15–20]. К преимуществам этих приемов по сравнению с твердофазным синтезом относят высокую гомогенность конечных продуктов и более низкие температуры термической обработки, при которых не происходит укрупнение частиц катодного материала.

В настоящей работе описан синтез замещенной шпинели состава  $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$  с соотношением  $\text{Li}:\text{Mn}=1,05:2$  цитратным методом, модифицированным нами [21–23], физико-химические свойства полученного материала и электрохимические характеристики изготовленных из него электродов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цитратные прекурсоры были получены по методу [21–23] из нитрата марганца(II), нитрата лития и лимонной кислоты в соотношении 1:2:6. Содержание лития и марганца в прекурсорах контролировали при помощи метода атомно-адсорбционной спектроскопии (АА-8500, Nippon Jarrell-Ash, Япония). Для выбора температуры пиролиза и последующего отжига пиролизированных образцов использовали метод дериватографии (Q-1500 D, МОМ, Венгрия). Удельную поверхность (метод БЭТ) и пористость (метод

Баррета-Джойнера-Галенды) измеряли по изотермам адсорбции/десорбции азота на приборе ASAP 2000 (Micromeritics, США). Фазовый состав образцов, морфологию и размер частиц изучали, используя методы рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-4-07, ЛОМО, Россия,  $\text{Co } K_\alpha$  и  $\text{Cu } K_\alpha$  излучение) и просвечивающей электронной микроскопии (JEOL JSM 6700F, Япония). Электрохимические измерения осуществляли на автоматизированном испытательном стенде собственной конструкции. Для этого изготавливали макеты Li-XИТ пуговичного типа в габаритах 2016 с сепаратором Celgard 2500 и электролитом, представляющим собой 1М раствор  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбоната, диэтилкарбоната и диметилкарбоната в массовом соотношении 1:1:1. Рабочий электрод состоял из 82% активного вещества, 10% электропроводной добавки (сажи) и 8% связующего (поливинилиденфторид). Противоеlectродом и электродом сравнения служил металлический литий. Потенциодинамические испытания вели в диапазоне потенциалов 3,4–4,5 В при различных скоростях развертки потенциала; гальваностатические испытания проводили в диапазоне потенциалов 3,4–4,5 В различными токами. Параметры разряда макетов характеризовали в единицах С, имеющих размерность  $\text{mA}\cdot\text{г}^{-1}$ . Величина  $x\text{C}$  представляет собой значение тока, которым удельная емкость источника тока разряжается в течение  $1/x$  часов.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термическое разложение кристаллогидрата цитрата лития исследовано в работе [24]. Удаление воды из образца осуществляется в два этапа. Вначале происходит отщепление двух, а затем трех молекул воды, что характеризуется двумя эндотермическими эффектами при 94 и 124°C соответственно. Дальнейшая потеря массы, наблюдающаяся от 330 до 700°C и сопровождаемая двумя эндотермическими эффектами, свидетельствует об образовании  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с отщеплением  $\text{CO}_2$  и воды.

Разложение цитратных прекурсоров оксидов переходных металлов происходит по иному механизму [21–23]. Вначале из прекурсоров удаляется кристаллизационная вода. Далее ступенчато проходят эндотермические реакции отщепления газообразных продуктов ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ), в ходе которых образуются цитраконаты металлов, впоследствии разлагающиеся на оксиды и смесь изомерных цитраконового и итаконового ангидридов. Горение ангидридов при дальнейшем на-

греве фиксируется в виде экзотермического эффекта. В случае цитратного прекурсора оксида марганца продуктом пиролиза является смесь  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (биксбиит) и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (гаусманит) [23]. При разложении прекурсора шпинели, как и в случае прекурсора оксидов марганца, два главных участка потери массы наблюдаются в температурном интервале 150–200°C и 200–400°C (рис. 1).

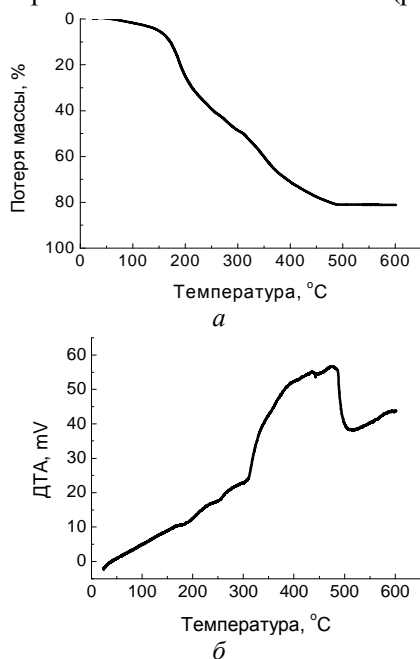


Рис. 1. Термический анализ исходного цитратного прекурсора в атмосфере воздуха

Первый отражает удаление воды и образование цитраконатов, а второй, сопровождающийся экзотермическим эффектом, – разложение цитраконатов и горение выделяющихся ангидридов. Так как дериватограммы прекурсора шпинели и ее составляющих неаддитивны, можно полагать, что прекурсор представляет собой не смесь цитратов лития и марганца (II), а соединение.

В соответствии с данными дериватографии пиролиз прекурсоров осуществляли на воздухе в режиме нагрева до 400°C со скоростью 5°C/мин, выдержки при 400°C в течение 10 мин и охлаждения со скоростью 5°C /мин. Пиролизованный прекурсор представляет собой шпинельную фазу, однако его электрохимические свойства существенно улучшаются в результате отжига. Отжиг проводили в атмосфере воздуха при 400–800°C на протяжении 4–8 часов при заданных скоростях нагрева и охлаждения, 5 и 2°C/мин соответственно, после чего определяли размер кристаллитов в отожженных образцах и их пористость.

Примеры дифрактограмм полученных веществ приведены на рис. 2.

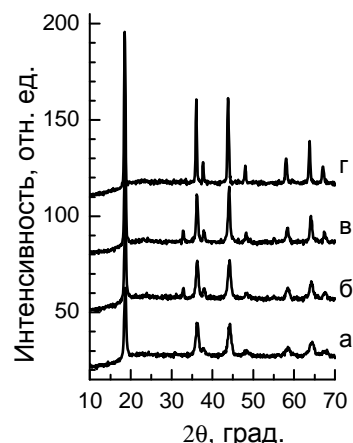


Рис. 2. Дифрактограммы  $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$  после термообработки на воздухе в течение 4 ч при 400°C (а), 500°C (б), 600°C (в) и 800°C (г)

Они хорошо согласуются со стандартными данными для  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (JCPDS 35-782). Для определения размеров кристаллитов  $d$  использовали формулу Шеррера

$$d = 0,9\lambda / (B \cos \theta), \quad (3)$$

где  $d$  – размер частиц;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения;  $B$  – ширина линии на половине высоты  $I_{\text{max}}$ ;  $\theta$  – угол дифракции. Зависимость  $d$  от температуры отжига, найденная по ширине линии, отвечающей отражению от плоскости (400) кристалла, дана на рис. 3.

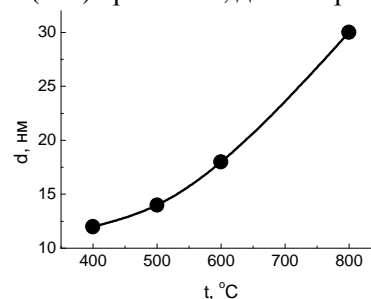


Рис. 3. Зависимость размера кристаллитов  $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$  от температуры термообработки

Видно, что при повышении температуры кристаллиты литий-марганцевой шпинели растут за счет ускорения диффузии. Судя по полученным данным, они характеризуются поперечниками 12–30 нм, т.е. являются наноразмерными.

Примеры изотерм адсорбции-десорбции азота приведены на рис. 4, а значения удельных поверхностей  $S_{sp}$  и объемов пор  $V_p$  – в табл. 1. Как следует из рис. 4, петли гистерезиса на изотермах адсорбции-десорбции отсутствуют, а нахождение распределений пор по радиусам с использованием метода Баррета-Джойнера-Галенды не дает результатов. Поэтому средние величины радиусов пор  $R$  (табл. 1) вычисляли по уравнению

$$R = V_p / 2S_{sp} \quad (4)$$

Согласно номенклатуре IUPAC, такие значения  $R$  характерны для мезопористых образцов.

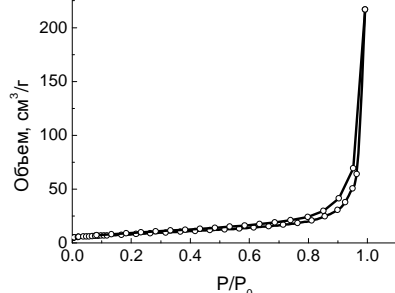


Рис. 4. Изотерма адсорбции/десорбции азота для образца  $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$ , термически обработанного при  $500^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 4 ч

Табл. 1. Зависимость параметров полученных шпинелей от температуры термической обработки

T, °C	$d(400)$ , нм	$S_{sp}$ , м²/г	$V_p$ , см³/г	$R_{pgr}$ , Å	$R_{part}$ , нм	$\rho$
400	12	33,1	0,375	22,7	21,4	0,30
500	14	28,2	0,335	23,8	25,2	0,41
600	18	23,0	0,350	30,4	30,8	0,40
800	30	6,38	0,029	9,2	52,5	0,78

Для определения размера частиц литий-марганцевой шпинели  $R_{part}$  по порометрическим данным мы воспользовались методом, основанным на теории плотнейших упаковок с пустотами. Он позволяет рассчитать не только  $R_{part}$ , но и плотность упаковки кристаллитов в частицах  $\rho$  [25]. Результаты расчета (табл. 1) показывают, что диаметры частиц превышают размеры кристаллитов, т.е. каждая частица литий-марганцевой шпинели состоит из нескольких кристаллитов. По мере возрастания температуры отжига происходит не только рост кристаллитов за счет диффузии. Плотность упаковки частиц также увеличивается, доходя до  $\rho = 0,78$  – предельной величины, допустимой теорией. Это свидетельствует об агрегации кристаллитов за счет спекания.

Полученные результаты подтверждаются данными просвечивающей электронной микроскопии. На микрофотографиях (рис. 5) в составе частиц литий-марганцевой шпинели, имеющих размер 200–400 нм, хорошо различимы отдельные кристаллиты. Их размеры согласуются с величинами, найденными исходя из рентгеновской дифрактометрии.

Отожженные материалы тестировали в потенциодинамическом и гальваностатическом режимах. Первоначальный контроль их качества проводили потенциодинамически при малых скоростях развертки потенциала (0,05 мВ/с).

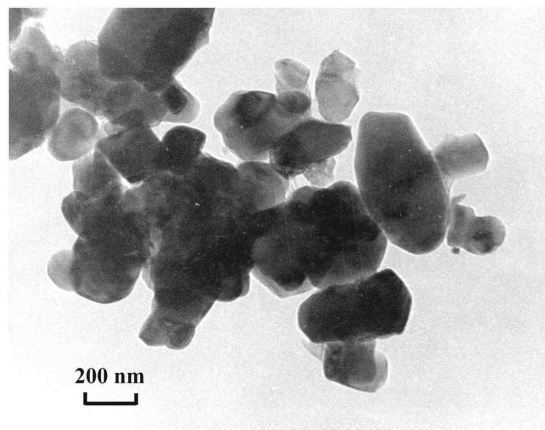


Рис. 5. Микрофотография образца  $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$ , термически обработанного при  $500^\circ\text{C}$  на воздухе на протяжении 4 ч

Оказалось, что емкость значительно возрастает с увеличением времени термообработки (рис. 6). В то же время она мало зависит от температуры термообработки, и после выдержки при 700 и  $800^\circ\text{C}$  в течение 24 часов составляет 105–110 мА·ч/г. Расчет в предположении отсутствия вакансий дает для  $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$  соотношение  $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+} = 0,844:1$  и теоретическую емкость 133 мА·ч/г.

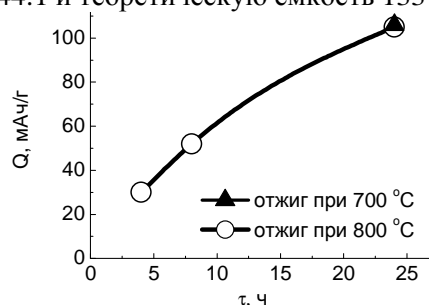
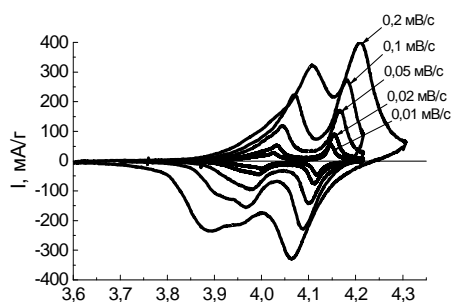


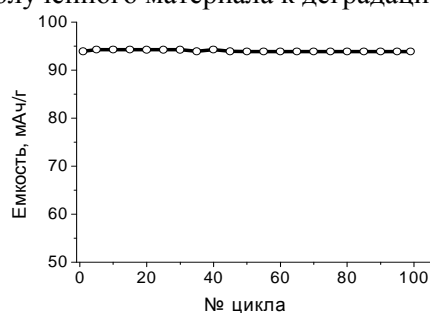
Рис. 6. Зависимость удельной емкости образцов от времени термообработки

Анализ данных для образцов, отожженных при 700 и  $800^\circ\text{C}$  в течение 24 ч, показывает, что при более высокой температуре отжига для образца наблюдается смещение пиков в область меньших значений потенциалов, что может характеризовать уменьшение перенапряжения электродных процессов, но токи, а следовательно, и емкость для образца, отожженного при  $800^\circ\text{C}$  в течение 24 ч, оказываются меньшими. Стационарные вольтамперные кривые для образца, термически обработанного при  $700^\circ\text{C}$  в течение 24 ч, демонстрируют (рис. 7), что при малых скоростях развертки удается добиться практически полного разделения электрохимических пиков, отвечающих интеркаляции и деинтеркаляции лития в интервале составов  $0 \leq x \leq 0,5$  и  $0,5 \leq x \leq 1,0$ .



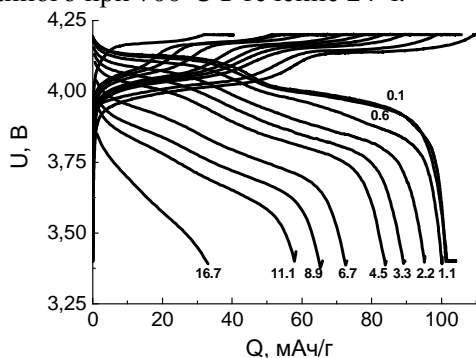
**Рис. 7.** Стационарные вольтамперные кривые для образца, термически обработанного при  $700^\circ\text{C}$  в течение 24 ч, при различных скоростях развертки потенциала

Ресурсное циклирование образца, термически обработанного при  $700^\circ\text{C}$  в течение 24 ч, при токе заряда  $+1,1\text{C}$  с дозарядом  $0,05\text{C}$  и разрядом  $1,1\text{C}$  показывает (рис. 8), что вплоть до 100-го цикла падения разрядной емкости не наблюдается. Это свидетельствует о высокой устойчивости полученного материала к деградации.



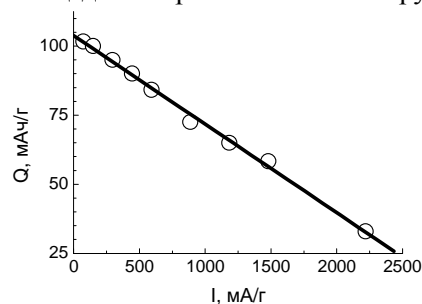
**Рис. 8.** Зависимость емкости от номера цикла для образца, термически обработанного при  $700^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Заряд  $+1,1\text{C}$  с дозарядом  $0,05\text{C}$  и разрядом  $-1,1\text{C}$

Значительный интерес представляли испытания способности полученных материалов к разряду большими токами. На рис. 9 даны стационарные зарядно-разрядные кривые для образца  $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$ , термически обработанного при  $700^\circ\text{C}$  в течение 24 ч.



**Рис. 9.** Стационарные зарядно-разрядные характеристики  $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$ . Заряд  $+1,1\text{C}$  с дозарядом  $0,05\text{C}$

При низких плотностях разрядного тока наблюдаются две площадки разрядного напряжения, обусловленных деинтеркаляцией лития в интервале составов  $0 \leq x \leq 0,5$  и  $0,5 \leq x \leq 1,0$ . При плотности разрядного тока  $0,1\text{C}$  среднее напряжение разряда соответствует  $4,13$  и  $3,97\text{V}$  на первой и второй площадках соответственно. При увеличении плотности разрядного тока граница между площадками практически нивелируется.



**Рис. 10.** Зависимость емкости образца от плотности разрядного тока

Зависимость емкости от плотности разрядного тока (рис. 10) свидетельствует, что при плотностях тока от  $0,1$  до  $4,5\text{C}$  резкого падения емкости не наблюдается, а емкость, снимаемая при плотностях тока около  $11,1\text{C}$ , составляет более половины теоретической емкости материала.

## ВЫВОДЫ

Методом термического разложения цитратного прекурсора получена литий-марганцевая шпинель состава  $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$ . Материал состоит из кристаллитов размером  $< 30\text{nm}$ , удельной поверхностью около  $10\text{m}^2/\text{g}$  и диаметром пор порядка  $10\text{--}30\text{Å}$ ; кристаллиты объединены в агрегаты размером  $200\text{--}400\text{nm}$ . Теоретическая удельная емкость  $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$ , рассчитанная в предположении отсутствия вакансий, составляет  $133\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ , а экспериментальная –  $105\text{--}110\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ . Электрохимические исследования образцов, отожженных при  $700^\circ\text{C}$ , в качестве катодных материалов литий-ионных химических источников тока, свидетельствуют об отсутствии потерь разрядной емкости в интервале 100 циклов и о возможности разряда электродов большими токами. В частности, при плотности тока  $1480\text{mA}/\text{g}$  ( $11,1\text{C}$ ) снимаемая емкость составляет более половины теоретической емкости материала.

*Авторы признательны проф. Т.Е. Константиновой (ДонФТИ НАН Украины, Донецк) за исследования методом просвечивающей электронной микроскопии и Д.А. Сидорову за помощь на раннем этапе экспериментов.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Thackeray M.M., David W.I.F., Bruce P.G. Lithium insertion into manganese spinels // Mater. Res. Bull. – 1983. – V. 18, N 4. – P. 461–472.
2. Келлерман Д.Г., Горшков В.С. Структура, свойства и применение литий-марганцевых шпинелей // Электрохимия. – 2000. – Т. 37, № 12. – С. 1413–1423.
3. Махонина Е.В., Первов В.С., Дубасова В.С. Оксидные материалы положительного электрода литий-ионных аккумуляторов // Усп. химии. – 2004. – Т. 73, № 10. – С. 1075–1083.
4. Whittingham M.S. Lithium batteries and cathode materials // Chem. Rev. – 2004. – V. 104, N 10. – P. 4271–4301.
5. Thackeray M.M., Johnson P.J., de Piciotto L.A. et al. Electrochemical extraction of lithium from  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  // Mater. Res. Bull. – 1984. – V. 19, N 2. – P. 179–184.
6. Rossouw M.H., de Kock A., de Piciotto L.A. et al. Structural aspects of lithium-manganese-oxide electrodes for rechargeable lithium // Mater. Res. Bull. – 1990. – V. 25, N 2. – P. 173–182.
7. Ohzuku T., Kitagawa M., Hirai T. Electrochemistry of manganese dioxide in lithium nonaqueous cell // J. Electrochem. Soc. – 1990. – V. 137, N 3. – P. 769–775.
8. Yamada A. Lattice instability in  $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$  // J. Solid State Chem. – 1996. – V. 122, N 1. – P. 160–165.
9. Tarascon J.M., McKinnon W.R., Coowar F. et al. Synthesis conditions and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into the spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  // J. Electrochem. Soc. – 1994. – V. 141, N 6. – P. 1421–1431.
10. Tarascon J.M., Wang E., Shokoohi F.K. et al. The spinel phase of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as a cathode in secondary lithium cells // J. Electrochem. Soc. – 1991. – V. 138, N 10. – P. 2859–2864.
11. Xia Y., Yoshio M. An investigation of lithium ion insertion into spinel structure Li-Mn-O compounds // J. Electrochem. Soc. – 1996. – V. 143, N 3. – P. 825–833.
12. Aricò A.S., Bruce P., Scrosati B. et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices // Nat. Mater. – 2005. – V. 4, N 5. – P. 366–377.
13. Nikkan N., Munichandraiah N. The effect of particle size on performance of cathode materials of Li-ion batteries // J. Indian Inst. Sci. – 2009. – V. 89, N 4. – P. 381–392.
14. Park O.K., Cho Y., Lee S. et al. Who will drive electric vehicles, olivine or spinel? // Energy Environ. Sci. – 2011. – V. 4, N 5. – P. 1621–1633.
15. Liu W., Farrington C.C., Chaput F. Synthesis and electrochemical studies of spinel phase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials prepared by the Pechini process // J. Electrochem. Soc. – 1996. – V. 143, N 3. – P. 879–884.
16. Hwang B.J., Santhanam R., Liu D.G. Characterization of nanoparticles of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  synthesized by citric acid sol-gel method // J. Power Sources. – 2001. – V. 97–98. – P. 443–446.
17. Hwang B.J., Santhanam R., Liu D.G. Effect of various synthetic parameters on purity of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel synthesized by sol-gel method at low temperature // J. Power Sources. – 2001. – V. 101, N 1. – P. 86–89.
18. Hwang B.J., Santhanam R., Hu S.G. Synthesis and characterization of multidoped lithium manganese oxide spinel,  $\text{Li}_{1,02}\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  for rechargeable lithium batteries // J. Power Sources. – 2002. – V. 108, N 1–2. – P. 250–255.
19. Wang X., Chen X., Gao L. et al. Citric acid-assisted sol-gel synthesis of nanocrystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel as cathode material // J. Cryst. Growth. – 2003. – V. 256, N 1–2. – P. 123–127.
20. Yi T., Dai C., Gao K., Hu X. Effect of synthetic parameters on structure and electrochemical performance of spinel lithium manganese oxide by citric acid-assisted sol-gel method, // J. Alloys Compd. – 2006. – V. 425, N 1–2. – P. 343–347.
21. Фарбун И.А., Романова И.В., Териковская Т.Е. и др. Комплексообразование при синтезе оксида цинка из цитратных растворов // Журн. прикл. химии. – 2007. – Т. 80, № 11. – С. 1773–1778.
22. Романова И.В., Фарбун И.А., Хайников С.А. и др. Исследование каталитических свойств материалов на основе оксидов переходных металлов и церия // Доп. НАН України. – 2008. – № 10. – С. 153–158.

23. Фарбун І.А., Романова І.В., Хайнаков С.А., Кириллов С.А. Свойства наноразмерных материалов на основе оксидов марганца и церия, полученных из цитратных растворов // Поверхность. – 2010. – № 2(17). – С. 197–204.
24. Tobon-Zapata G.E., Ferrer E.G., Etcheverry S.B., Baran E.J. Thermal behaviour of pharmacologically active lithium compounds // J. Therm. Anal. Calorim. – 2000. – V. 61, N 1. – P. 29–35.
25. Kirillov S.A. Surface area and pore volume of a system of particles as a function of their size and packing // Microporous Mesoporous Mater. – 2009. – V. 122, N 1–3. – P. 234–239.

Поступила 16.03.2011, принята 18.04.2011

### Фізико-хімічні та електрохімічні властивості нанорозмірного $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$

Г.В. Потапенко, С.І. Чернухін, І.В. Романова, С.О. Кириллов

*Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики Національної академії наук України, бульв. Академіка Вернадського 38а, Київ 03142, Україна, kir@i.kiev.ua  
Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова 13, Київ 03164, Україна*

*Термічним розкладом цитратного прекурсора одержана літій-манганова шпінель складу  $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$ . Матеріал має розмір кристалітів <30 нм, питому поверхню біля  $10 \text{ м}^2/\text{г}$  і діаметр пор близько 10–30 Å; кристаліти об'єднані в агрегати розміром 200–400 нм. Теоретична питома ємність  $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$ , розрахована при допущенні відсутності вакансій, становить  $133 \text{ мА}\cdot\text{г}^{-2}$ , а експериментальна –  $105\text{--}110 \text{ мА}\cdot\text{г}^{-2}$ . Електрохімічні дослідження зразків, відпалених при  $700^\circ\text{C}$ , як катодних матеріалів літій-іонних хімічних джерел струму свідчать про відсутність втрат розрядної ємності в інтервалі 100 циклів і про можливість розрядження електродів великими струмами. Зокрема, при густині струму  $1480 \text{ мА}/\text{г}$  ( $11,1 \text{ C}$ ) зворотна ємність, що знімається, складає біля половини теоретичної ємності матеріалу.*

### Physico-Chemical and Electrochemical Properties of Nanosized $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$

A.V. Potapenko, S.I. Chernukhin, I.V. Romanova, S.A. Kirillov

*Joint Department of Electrochemical Energy Systems of National Academy of Sciences of Ukraine  
38a Vernadsky Avenue, Kyiv 03142, Ukraine, kir@i.kiev.ua  
Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine  
13 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine*

*By means of the thermal decomposition of a citrate precursor, lithium-manganese spinel of  $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$  has been obtained. The material has the crystallite size of <30 nm, specific surface area of about  $10 \text{ м}^2/\text{g}$ , and the pore diameter of about 10–30 Å; the crystallites are joined into aggregates of 200–400 nm size. Theoretical specific capacity of  $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$  calculated within approximation of the absence of vacancies equals to  $110 \text{ mAh/g}$  and the experimental one – to  $105\text{--}110 \text{ mAh/g}$ . Electrochemical studies on the samples fired at  $700^\circ\text{C}$  as cathodes of lithium ion batteries evidence the absence of discharge capacity fading within 100 cycles and the capability to discharge electrodes with great currents. In particular, at the current density of  $1480 \text{ mA/g}$  ( $11,1 \text{ C}$ ) the reversible capacity equals to more than the half of the theoretical capacity of the material.*