

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова  
Факультет Наук о Материалах

**Внедрение лития в кристаллическую структуру вискеров состава  
 $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$**

РЕФЕРАТ  
работы на премию им. Н. Н. Олейникова

Работу выполнил:  
студент 4 курса ФНМ  
Филиппов Я.Ю.

Научный руководитель:  
Помернцева Е.А.

Москва, 2007 г.

В настоящее время при разработке литиевых аккумуляторов с улучшенными характеристиками одной из проблем является поиск новых матриц для интеркалирования лития. Подобный материал должен участвовать в требуемой потенциалобразующей реакции, обладать высокой емкостью по литию и стабильностью при циклировании, а также низкими стоимостью и токсичностью. Выбор материалов, удовлетворяющих этим требованиям, весьма ограничен, поэтому актуальной является разработка методов дизайна новых структур с приемлимыми эксплуатационными характеристиками. В последнее время активно обсуждается перспективность создания катодных материалов на основе оксидов марганца с туннельными кристаллическими структурами: рамделлита [1], голландита [2, 3], романекита [4] и тодорокита [5]. Кристаллическая структура этих соединений представляет собой отрицательно заряженный марганец-кислородный каркас, в котором сочлененные между собой октаэдры  $MnO_6$  образуют туннели, способные размещать положительно заряженные катионы, стабилизирующие структуру. Ранее считалось, что присутствие такого стабилизирующего катиона в структуре лимитирует применение туннельных оксидов марганца в качестве катодного материала для литий-ионных батарей, т.к. электрическое отталкивание блокирует внедрение других ионов в структуру. В то же время в работах [3, 6] показано, что присутствие стабилизирующих атомов или молекул внутри структурных туннелей необходимо для облегчения диффузии ионов  $Li^+$  во время циклирования.

Фаза  $Ba_6Mn_{24}O_{48}$  (Рис. 1, а) кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пространственная группа  $I4/m$ ,  $a = 18.2963(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 2.8509(7) \text{ \AA}$  [7]) и уникальна тем, что в ней присутствуют туннели трех типов: рутилоподобные (Р), голландитоподобные (Г) и туннели S-образной формы (Д). В туннелях Г и Д размещаются цепочки стабилизирующих катионов бария [8].

В данной работе фаза  $Ba_6Mn_{24}O_{48}$  была исследована в форме нитевидных кристаллов (Рис. 1, б). Известно, что эксплуатация электродов на основе оксидов марганца затруднена из-за разрушения материала в циклах разрядка – зарядка за счет существенного изменения параметров решетки при интеркаляции/деинтеркаляции лития. На практике последствием такого искажения является значительная потеря емкости катодного материала. В случае использования вискеров (нитевидных кристаллов)  $Ba_6Mn_{24}O_{48}$  [7] данная проблема, возможно, не столь существенна, поскольку именно вискеры имеют, как правило, рекордную механическую прочность и их решеточная деформация при циклировании происходит в продольном, а не поперечном направлении [7]. Таким образом, целью данной работы было исследование практической возможности внедрения лития в структуру фазы  $Ba_6Mn_{24}O_{48}$  с туннельной кристаллической структурой,

находившейся в форме нитевидных кристаллов, впервые тестировавшихся в качестве потенциального положительного электрода литиевых аккумуляторов.

Вискеры фазы  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  (образец W) получали изотермическим испарением хлоридного флюса (KCl) при  $950^\circ\text{C}$  на воздухе [7]. Внедрение лития проводили с помощью ионного обмена в растворе и расплаве солей лития, а так же путем электрохимического интеркалирования. В «растворном» методе 200 мг полученных нитевидных кристаллов помещали в 200 мл смешанного раствора  $0.1 \text{ моль/дм}^3 \text{ LiOH}$  и  $0.1 \text{ моль/дм}^3 \text{ LiNO}_3$  в объемном соотношении 1:1 и выдерживали в нем в течение 5 – 30 дней при комнатной температуре и периодическом перемешивании. После этого образец отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до достижения нейтрального pH и высушивали при  $60^\circ\text{C}$  (образец WLS, выдержка 30 дней). Метод выдерживания в растворе  $\text{LiOH/LiNO}_3$  также применяли для введения лития в структуру H-формы вискероов  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  [9] (образец HWLS). H-форму вискероов  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  (образец HW) получали выдерживанием исходных вискероов в концентрированной азотной кислоте при комнатной температуре в течение 7 дней [9].

В «расплавном» методе для внедрения лития вискеры фазы  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  смешивали с порошком  $\text{LiNO}_3$  ( $T_{\text{пл}} = 258^\circ\text{C}$ ), смесь быстро (15 – 20 мин.) нагревали в печи до  $300^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре в течение 15 – 60 минут. При этом максимально возможное время выдержки определяли, исходя из начала возникновения примесных фаз (литиевой шпинели [7]). Вискеры тщательно отмывали от нитрата лития в дистиллированной воде и высушивали при  $60^\circ\text{C}$  (образец WLM). Для получения безводного нитрата лития, кристаллогидрат  $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  выдерживали при  $T = 230^\circ\text{C}$  в течение 12 часов.

При электрохимической интеркаляции электроды из вискероов готовили намазыванием активной массы (80 масс. % вискероов, 10 масс. % ацетиленовой сажи и 10 масс. % связующего – поливинилиденфторида, растворенного в N-метилпирролидоне) на никелевую сетку с последующим высушиванием в вакууме при температуре  $120^\circ\text{C}$  в течение 8 часов. Активную массу предварительно гомогенизировали в ультразвуковом диспергаторе УЗДН-4Д (Россия). Количество активного материала на электродах составляло  $10\text{--}15 \text{ мг/см}^2$ , а стандартная площадь видимой поверхности рабочих электродов -  $1.5 \text{ см}^2$ . Каждая ячейка содержала исследуемый (рабочий) электрод, а также вспомогательный электрод и электрод сравнения, изготовленные из металлического лития марки ЛЭ-1. Все электроды были разделены пористой полипропиленовой пленкой ПОРП (НПО «Уфим», Москва) толщиной 25 мкм. В качестве электролита использовали 1 М  $\text{LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбонат (ПК)–диметоксиэтан (ДМЭ) (7:3) производства ОАО

«Литий-элемент». Содержание воды в электролите, измеренное методом кулонометрического титрования по Фишеру (684 KF-Coulometer, Metrohm, Switzerland), составляло около 50 ppm. Ячейки собирали и заполняли электролитом в перчаточном боксе под атмосферой аргона.

Процессы внедрения и экстракции лития исследовали гальваностатическим методом. Ток заряда (анодный для данного эксперимента) и ток разряда (катодный) составляли 0.01 мА, что соответствовало 10–15 мА/г вискером. Ячейки циклировали с помощью многоканального компьютеризированного гальваностата в интервале потенциалов от 4.00 до 1.00 В. После циклирования электроды отмывали от литиевой соли в ДМЭ, сушили в атмосфере аргона над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, после чего проводили физико-химические исследования.

Для рентгенофазового анализа и определения параметров решетки использовали дифрактометр Huber (излучение CuK<sub>α1</sub>, геометрия на прохождение, разрешение 2θ 0.005°, позиционный датчик, диапазон съемки 3 – 100 град.) и фокусирующую камеру Гинье FR-552 (CuK<sub>α1</sub>, германий в качестве внутреннего стандарта). Расчет параметров решетки проводили с помощью пакета стандартных программ для 10 – 15 рефлексом.

Термическую стабильность образцов определяли с помощью термоанализатора PYRIS Diamond (PerkinElmer) на воздухе в режиме линейно-политермического нагрева со скоростью 5 °С/мин в платиновых тиглях при массе навесок от 5 до 15 мг.

Исследование микроструктуры и контроль химического состава образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP, оснащенный рентгеновским спектрометром для микроанализа (Inca, Oxford Instruments), при ускоряющем напряжении 5-25 кВ. Рентгеноспектральный микроанализ проводили в 5 – 10 точках, данные для определения локального химического состава вискером усредняли. Размер пятна составлял ~ 1 мкм.

Содержание лития в образцах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Perkin Elmer Optima 5300 (мощность плазменной горелки 1350 Ватт, давление аргона (99.998 %) ~ 830 кПа (120 PSi), скорость подачи пробы 2 мл/сек). Для приготовления растворов навеску растворяли в азотной кислоте с добавлением перекиси водорода. В качестве стандарта использовали азотнокислый многоэлементный стандарт (Perkin Elmer Optima Family).

В настоящей работе помимо исследования новой для семейства марганец-содержащих катодных материалов фазы Ba<sub>6</sub>Mn<sub>24</sub>O<sub>48</sub>, было проведено сравнение исходных, а также химически и морфологически модифицированных вискером данной

фазы, представлявших собой их протонированную форму (Рис. 1, б). Введение протона в кристаллическую структуру  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  приводит к образованию вакансионных дефектов в подрешетках марганца и кислорода за счет перехода в раствор части катионов марганца при обработке концентрированной азотной кислотой [9]. Введенный в структуру протон связывается, по-видимому, с кислородом тех марганец-кислородных октаэдров, которые не отвечают за связывание общего каркаса (Рис. 1, а). Вхождение протона в структуру сопровождается также вымыванием части катионов бария, образованием связей Mn-OH и характеризуется повышением средней степени окисления марганца от +3.50 до +3.85 [9].

В таблице 1 приведена сравнительная характеристика образцов на основе фазы  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ , из которой видно, что параметры элементарной ячейки очень чувствительны по отношению к изменению химического состава этого сложного оксида марганца. При протонировании вискероов  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  (образец HW) параметр  $a$  элементарной ячейки понижается на  $\sim 0.15 \text{ \AA}$  до  $a = 18.033 \text{ \AA}$  (параметр  $c$  при этом практически не изменяется), т.е. происходит сжатие элементарной ячейки перпендикулярно структурным туннелям. Такая же тенденция наблюдалась при протонировании фазы  $\text{Na}_8\text{Mn}_{24}\text{O}_{48} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , H-форму которой можно использовать в качестве ионных сит для катионов с эффективным радиусом порядка  $1.7 \text{ \AA}$  [10].

Согласно данным рентгенофазового анализа химическая обработка вискероов, проведенная в ходе данной работы, не приводит к распаду фазы  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  и образованию вторичных фаз. На рис. 2 показан участок спектра рентгеновской дифракции, где расположены наиболее интенсивные пики фазы –  $[5 \ 3 \ 0]$  и  $[6 \ 0 \ 0]$ . Очевидно, что для вискероов, выдержанных в расплаве нитрата лития (образец WLM), так же как и для H-формы характерно уменьшение межплоскостных расстояний из-за существенного падения параметра  $a$  кристаллической решетки.

Для определения химического состава образцов использовали комбинированный анализ с помощью РСМА и АЭС. Несмотря на то, что наличие лития и протона не фиксируется с помощью РСМА, тем не менее, образование H-формы, как правило, характеризуется уменьшением содержания бария в структуре и поэтому отношение  $n(\text{Mn}) : n(\text{Ba})$  становится равным  $6 : 1$  по сравнению с  $n(\text{Mn}) : n(\text{Ba}) = 4 : 1$ , характерном для исходных вискероов. Вискеры, литированные в расплаве нитрата лития, также характеризуются частичным вымыванием бария и для них было обнаружено, что  $n(\text{Mn}) : n(\text{Ba}) \sim 5 : 1$ . Согласно АЭС при этом методе внедрения лития в структуру вискероов  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  на 4 атома марганца входит 0.18 атомов лития, а общая формула соединения может быть записана как  $\text{Li}_{1.08}\text{Ba}_{5.28}\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ .

Использование литий-содержащих расплавов позволяет проводить внедрение лития в структуру манганитов. Так, в случае туннельного манганита  $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ , выдержанного в эвтектическом расплаве  $\text{LiNO}_3/\text{LiCl}$  (88/12 мол. %) при  $260\text{-}275^\circ\text{C}$  ионы лития внедрялись в структуру фазы без ее разрушения, и лишь при  $380^\circ\text{C}$  в расплаве  $\text{LiCl}/\text{KCl}$  (40.5/59.5 мол. %) [11] происходило образование шпинели. Это согласуется с нашими данными, так как ранее нами было установлено, что при температурах выдержки вискероов  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  в расплаве нитрата лития выше  $300^\circ\text{C}$  или временах, превышающих 1 час, начинает образовываться литий-марганцевая шпинель [7].

Напротив, выдерживание исходных вискероов в растворе Li-содержащих солей не привело к внедрению лития в структуру вискероов. Мы использовали раствор, одновременно содержащий нитрат и гидроксид лития, для создания щелочного pH, т.к. на примере барий-марганцевого голландита было показано, что в щелочных растворах вхождение лития в структуру туннельных оксидов марганца осуществляется за более короткий срок и в большем количестве. Тем не менее, в нашем случае после выдержки исходных вискероов  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  в смешанном растворе  $0.1$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{LiOH}$  и  $0.1$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{LiNO}_3$  в течение 30 дней наличие лития не было обнаружено методом АЭС, не изменилось и мольное соотношение бария и марганца (таблица 1, образец WLS). Пики на спектре рентгеновской дифракции образца WLS совпадают с пиками для исходных вискероов (рис. 2), а согласно термогравиметрическому анализу не наблюдается скачков потерь массы вплоть до температуры  $\sim 1100^\circ\text{C}$ .

Другая ситуация характерна для H-формы вискероов, выдержанных в растворе нитрата/гидроксида лития. По данным АЭС в образце HWLS содержится  $0.12$  моль лития на  $4.00$  моля марганца, что соответствует общей формуле  $\text{Li}_{0.72}\text{H}_x\text{Ba}_{4.92}\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ . В данном методе таким образом в структуру вводится практически в 2 раза меньше лития по сравнению с расплавным способом (Таблица 1), что может быть связано с неполным протеканием обмена  $\text{H}^+$  на  $\text{Li}^+$ . В то же время, несомненно, заслуживает внимания тот факт, что протонированные вискероы являются более активными в реакциях ионного обмена и интеркаляции по сравнению с исходными вискероами. Это можно объяснить, в частности, большей дефектностью кристаллической структуры H-вискероов и подвижностью протонов в структуре, входящих в состав лабильных  $-\text{OH}$  групп.

При электрохимическом интеркалировании лития в структуру исходных вискероов  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  параметры элементарной ячейки незначительно увеличиваются, что свидетельствует об уменьшении степени окисления марганца (образец WLEC). Также согласно РСМА не существенно изменяется соотношение  $\text{Mn} : \text{Ba}$ , а данные АЭС говорят о наличии в структуре лития, причем, в H-форме вискероов находится в 2 раза больше

лития по сравнению с исходными вискерами (Таблица 1). Незначительное изменение параметров решетки в случае электрохимической интеркаляции лития в протонированную форму вискеро́в может быть связано с протеканием невыявленных параллельных процессов ионного обмена с электролитом, локальных искажений кристаллической решетки, неоднородностью распределения  $\text{Li}^+$  в структуре и пр.

Вхождение лития в структуру вискеро́в также подтверждается данными термического анализа (рис. 3). Так, образцы WLM и HWLS показывают значительно меньшую термическую стабильность по сравнению с образцами, в которых литий отсутствует (W, HW, WLS). Исходная фаза  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  является термически стабильной до температур  $\sim 1100^\circ\text{C}$  ([7], на рисунке 3 не показано). Небольшая потеря массы, наблюдаемая для всех образцов на начальном этапе нагрева (температуры до  $\sim 200 - 250^\circ\text{C}$ ), вероятно, связана с удалением адсорбированных молекул воды [10]. При дальнейшем увеличении температуры литий-содержащие образцы характеризуются ступенчатой потерей массы. Вероятно, полное разложение фазы происходит при температуре  $\sim 500^\circ\text{C}$ .

Тестирование вискеро́в в качестве положительных электродов приведено на рис. 4. Катодная часть зарядно-разрядной кривой отражает процесс внедрения лития в вискеро́в, анодная – экстракцию лития. Как видно из рисунка, на катодной части зарядно-разрядной кривой регистрируется продолжительное плато при потенциалах 1.2 – 1.0 В. На анодной части кривой ответное плато регистрируется при более положительных потенциалах. Для непротонированных вискеро́в процессы внедрения и экстракции выражены гораздо слабее, чем для протонированных. Вообще, для оксидов интеркаляция лития протекает практически обратимо, т.е. разница между потенциалами заряда и разряда ( $\Delta U$ ), как правило, не превышает 200–300 мВ. Для вискеро́в же  $\Delta U$  составила около 2.3 В. Столь большую разницу между потенциалами заряда и разряда можно объяснить кинетическими факторами – замедленностью разряда (переноса заряда через границу электрод/электролит) или замедленностью диффузии лития в объеме твердой фазы. Большая емкость протонированных вискеро́в может быть связана с повышенной степенью окисления марганца в этой системе [9].

Теоретическая интеркаляционная емкость вискеро́в, рассчитанная в предположении о внедрении одного иона лития на четыре атома марганца (примерно согласующаяся с данными АЭС,  $\text{Li}_{4.8}\text{Ba}_{4.62}\text{H}_x\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ ), составляет 55 мАч/г. Разрядная емкость протонированных вискеро́в составила около 25 мАч/г, т.е. 45% от этого значения. Подобное несоответствие, как уже отмечалось выше, может быть связано с протеканием различных параллельных процессов, сопутствующих электрохимической интеркаляции. В

частности, можно предположить, что при катодной обработке протонированных вискеро в апротонном растворе соли лития происходило как электрохимическое внедрение (за счет восстановления марганца), так и внедрение за счет частичного ионного обмена с ионами бария (Таблица 1).

Таким образом, наиболее перспективным методом внедрения лития в структуру нитевидных кристаллов состава  $Ba_6Mn_{24}O_{48}$  является электрохимическая интеркаляция в их химически и морфологически–модифицированную форму – протонированные вискеры  $H_xBa_4Mn_{24}O_{48}$ , которые характеризуются большей дефектностью, меньшим содержанием тяжелых катионов  $Ba^{2+}$ , наличием лабильных группировок  $-OH$  [9] и достаточно высокой площадью поверхности. Вероятно, этот материал может найти ограниченное применение в качестве положительного электрода литиевых аккумуляторов.

### **Исследование электрохимической интеркаляции лития в протонированные вискеры $HBa_6Mn_{24}O_{48}$ методом циклической вольтамперометрии**

На рис. 5 представлены циклические вольтамперограммы для электродов из протонированных вискеро. Вольтамперограмма электрода, обозначенного на рисунке цифрой 1, зарегистрирована в области потенциалов от 1.25 до 4.25 В. Вольтамперограмма электрода, обозначенного на рисунке цифрой 2, зарегистрирована в области потенциалов от 0.75 до 4.5 В. Из рисунка видно, что увеличение диапазона циклирования в катодном направлении приводит к увеличению анодного пика тока при потенциале около 3.6 В. Таким образом, катодному пику тока в области потенциалов около 0.8 – 0.9 В соответствует анодный пик тока в области потенциалов около 3.6 В. Сильный подъем тока в области потенциалов около 4.5 В, скорее всего, связан с окислением электролита. Катодный пик тока регистрируемый в области потенциалов 2.5–2.8 В на первом цикле отражает необратимые процессы, поскольку ответный пик в анодной области потенциалов отсутствует.

На рис. 6 представлены циклические вольтамперограммы электрода из протонированных вискеро при последовательном потенциодинамическом циклировании. На катодной части вольтамперограммы регистрируется только один пик в области потенциалов 0.8 – 0.9 В и небольшой перегиб в области потенциалов 1.25 В. На анодной части циклической вольтамперограммы регистрируются 2 пика тока в области потенциалов 2.8 и 3.8 В. Катодный пик и перегиб отражают внедрение лития, в то время как анодный – экстракцию лития. Большая разница между потенциалом катодного пика и потенциалом соответствующего ему анодного пика (около 2 В) свидетельствует о большой

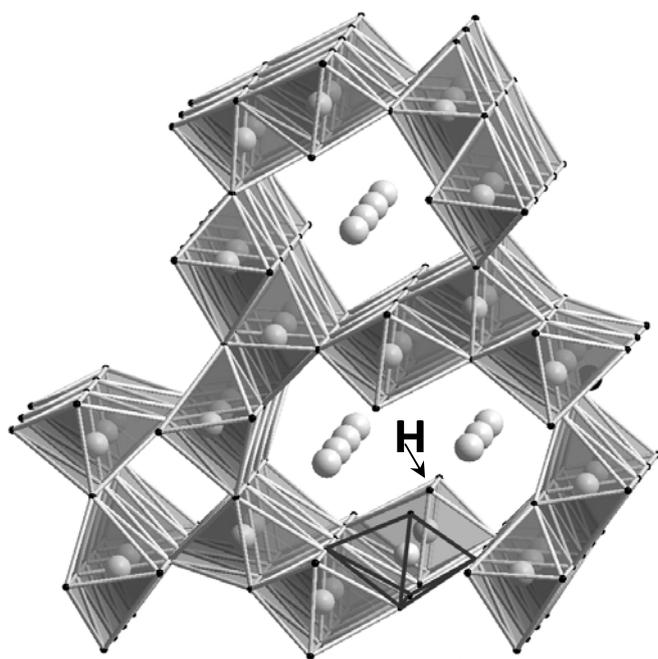
необратимости процесса внедрения-экстракции лития в протонированные вискеры. При циклировании происходит постепенное снижение как катодной, так анодной емкостей. Разрядная емкость на 3 цикле составляет 58.7 мАч/г, а на 10 - 49.9 мАч/г.

После 10-ти потенциодинамических циклов электрод из протонированных вискеро́в циклировали гальваностатически в пределах от 1.0 до 4.5 В (рис. 7). Разрядная (катодная) емкость составила 65–70 мАч/г. Следует отметить, что эти значения выше, чем зарегистрированные для электродов из протонированных вискеро́в, проциклированных в более узких пределах заряда-разряда (рис. 8). Таким образом, увеличение анодного предела циклирования позволяет увеличить разрядную емкость протонированных вискеро́в, вероятно за счет полной экстракции лития из протонированных вискеро́в. В тоже время вопрос о предельном значении напряжения заряда протонированных вискеро́в остается открытым, поскольку не исключен процесс окисления электролита при потенциалах выше 4.3–4.4 В.

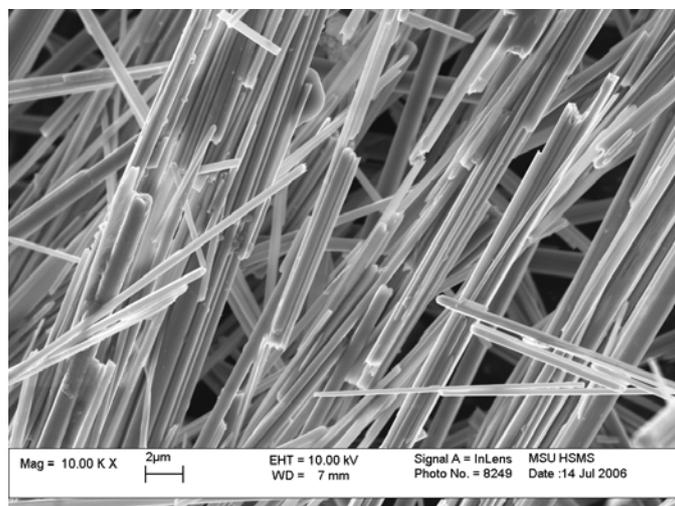
Таблица 1

Состав и изменение параметра элементарной ячейки вискероов  $Ba_6Mn_{24}O_{48}$  по данным рентгено-спектрального микроанализа, атомно-эмиссионной спектроскопии и РФА.

Образец	Параметры элементарной ячейки, Å	Соотношение $n(Ba) : n(Mn)$ (РСМА)	$x : y : z$ в $Li_xBa_yMn_zO_\delta$ (АЭС)
W	$a = 18.188(3); c = 2.838(1)$	0.98 : 4.00	0.00 : 0.93 : 4.00
HW	$a = 18.033(6); c = 2.833(1)$	0.66 : 4.00	0.00 : 0.77 : 4.00
WLS	$a = 18.14(1); c = 2.841(1)$	0.98 : 4.00	0.005 : 0.96 : 4.00
HWLS	$a = 18.083(7); c = 2.832(1)$	0.83 : 4.00	0.12 : 0.82 : 4.00
WLM	$a = 18.032(6); c = 2.833(2)$	0.75 : 4.00	0.18 : 0.88 : 4.00
WLEC	$a = 18.200; c = 2.83$	1.15 : 4.00	0.39 : 1.32 : 4.00
HWLEC	$a = 18.026; c = 2.83$	0.84 : 4.00	0.80 : 0.77 : 4.00



а.



б.

Рисунок 1. а. Фрагмент кристаллической структуры (протонированные вискеры  $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ ), показывающий гипотетический вариант размещения внедренного протона. б. Внешний вид нитевидных кристаллов.

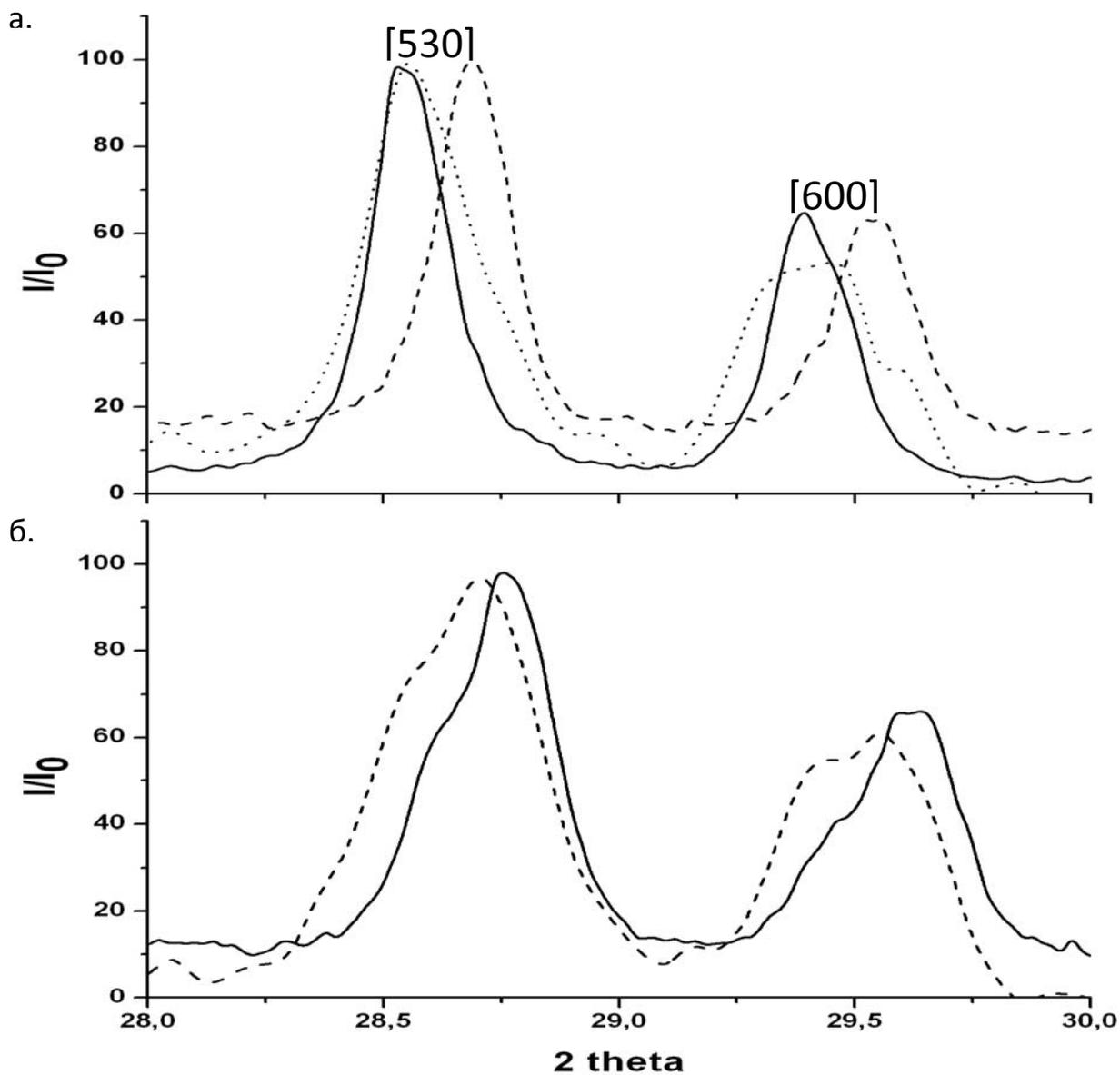


Рисунок 2. Участок спектров рентгеновской дифракции для образцов: а. W (—), WLS (⋯), WLM (---); б. HW (—), HWLEC (---).

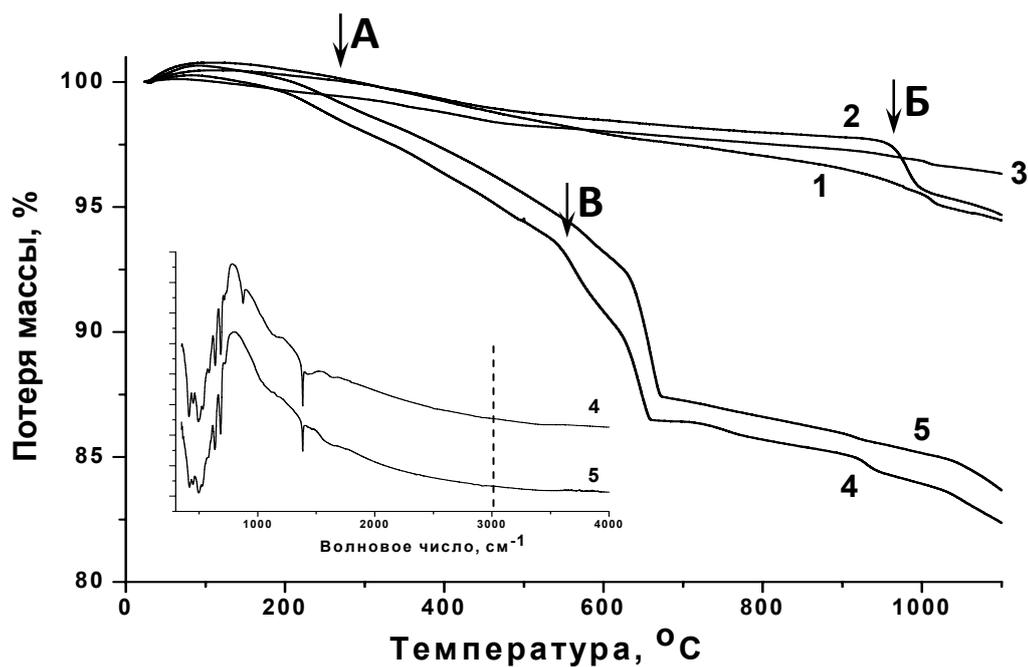


Рисунок 3. Данные термогравиметрического анализа образцов: 1 - W, 2 - HW, 3 - WLS, 4 - HWLS и 5 - WLM. Буквами обозначены участки кривой: А – потеря адсорбированной (структурной) воды; Б – макроскопический распад исходной фазы; В – макроскопический распад Li-содержащей фазы. На вставке показаны ИК спектры для образцов HWLS и WLM, показывающие отсутствие колебаний, характерных для молекул воды. HWLS и 5 -

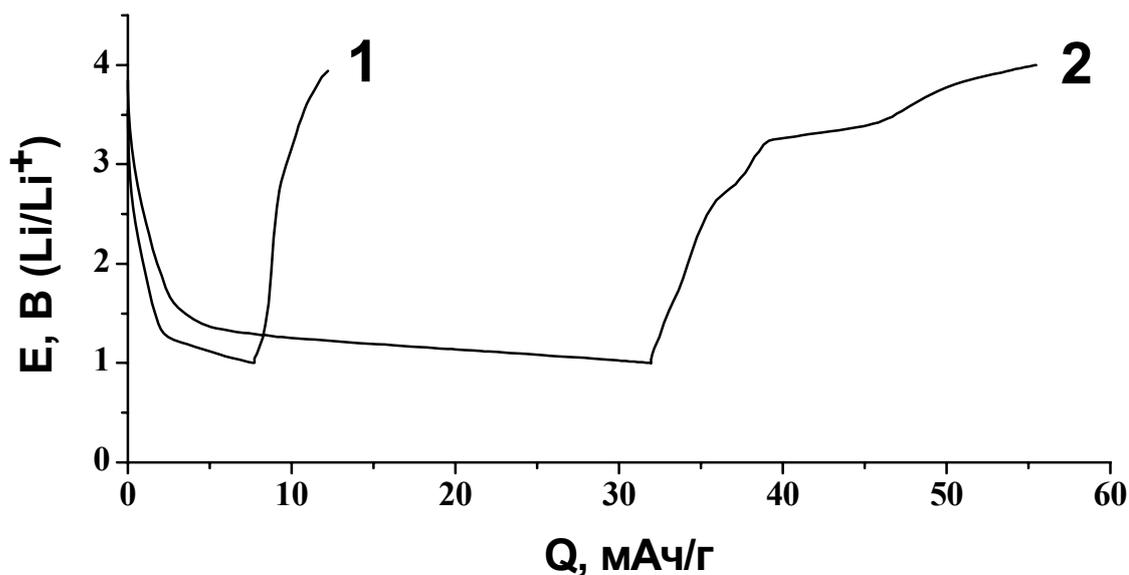


Рисунок 4. Зарядно-разрядные кривые электродов из непротонированных ( $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ ) (1) и протонированных ( $\text{H}\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ ) (2) вискеро́в. Электролит - 1 М  $\text{LiClO}_4$  в смеси ПК-ДМЭ (7:3). Плотность тока - 10 мА/г.

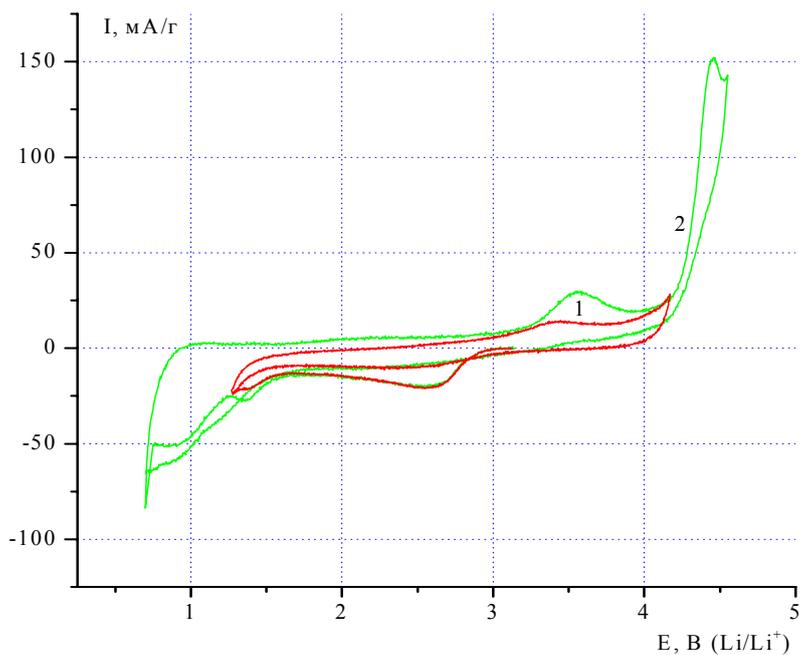


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы электродов из протонированных вискеров  $\text{HBa}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ . Первый цикл. Различные пределы циклирования.

Электролит 1 М  $\text{LiClO}_4$  в смеси ПК-ДМЭ (7:3). Скорость наложения потенциала 0.3 мВ/с.

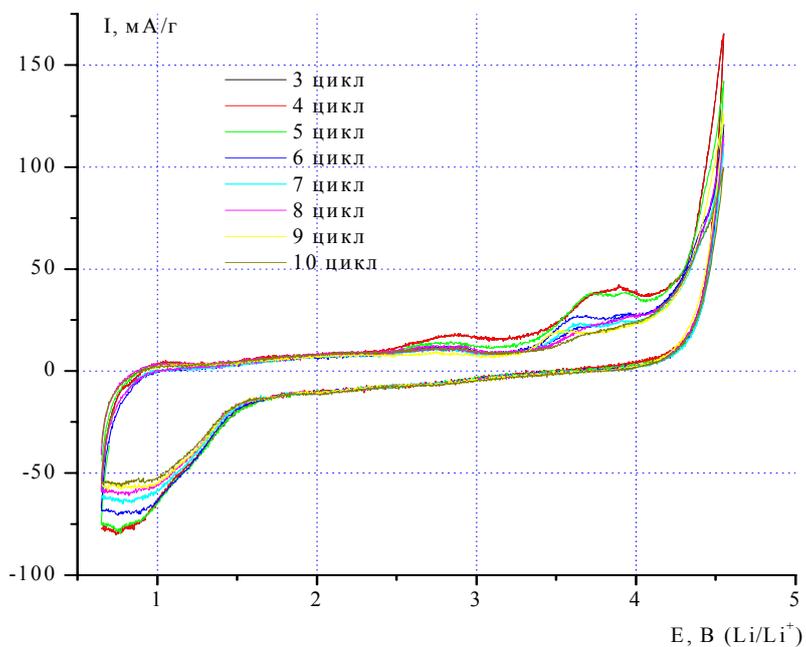


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы электродов из протонированных вискеров ( $\text{HBa}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ ). 3-10 циклы. Электролит 1 М  $\text{LiClO}_4$  в смеси ПК-ДМЭ (7:3). Скорость наложения потенциала 0.3 мВ/с.

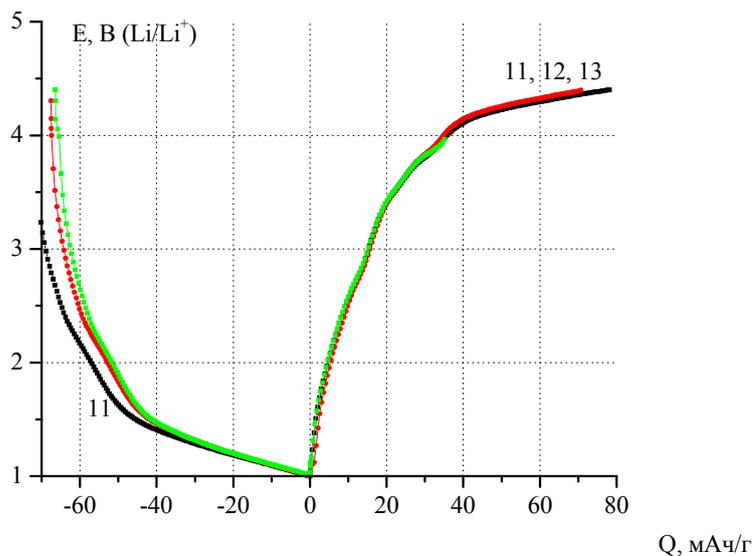


Рис. 7. Зарядно-разрядные кривые электрода из протонированных вискеро́в ( $\text{HVa}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ ). Электролит - 1 М  $\text{LiClO}_4$  в смеси ПК-ДМЭ (7:3).

Плотность тока - 10 мА/г. Номера циклов указаны около кривых.

Переделы циклирования 1.0 - 4.5 В

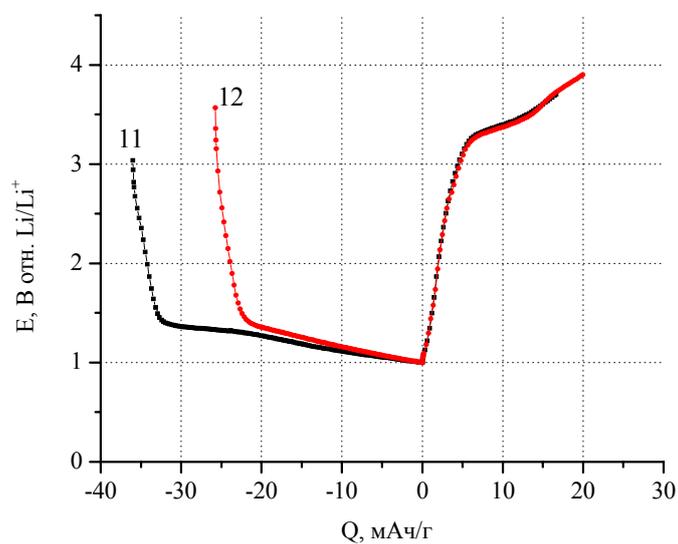


Рис. 8. Зарядно-разрядные кривые электрода из протонированных вискеро́в ( $\text{HVa}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ ). Электролит - 1 М  $\text{LiClO}_4$  в смеси ПК-ДМЭ (7:3).

Плотность тока - 10 мА/г. Номера циклов указаны около кривых.

Переделы циклирования 1.0 - 4.0 В

## Выводы.

- 1) Показана возможность внедрения лития в протонированные и непротонированные вискеры в расплаве и электрохимическим методом, а так же в протонированные вискеры в растворе.
- 2) Внедрение лития осуществляется более эффективно при использовании электрохимического метода по сравнению с химическими методами.
- 3) Наиболее перспективным методом внедрения лития в структуру нитевидных кристаллов состава  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  является электрохимическая интеркаляция в их модифицированную форму – протонированные вискеры  $\text{H}_x\text{Ba}_4\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ .
- 4) При циклировании таких электродов в пределах 1.0 до 4.5 В достигается разрядная емкость до  $\sim 70$  мАч/г после 10 циклов. Таким образом исследованный материал может найти применение в качестве катода в литиевых химических источниках тока, в частности, в качестве армирующих волокон для создания гибких электродов с большой площадью поверхности

## Список литературы

1. B. Zachau-Christiansen, K. West, T. Jacobsen, S. Skaarup *Insertion of lithium into the manganese dioxides: pyrolusite and ramsdellite* Solid State Ionics **70/71** (1994) 401-406.
2. J. Dai, S.F.Y. Li, K.S. Siow, Z. Gao *Synthesis and characterization of the hollandite-type  $MnO_2$  as a cathode material in lithium batteries* Electrochem. Acta **45** (2000) 2211-2217.
3. N. Kijima, Y. Takahashi, J. Akimoto, J. Awaka *Lithium ion insertion and extraction reactions with Hollandite-type manganese dioxide free from any stabilizing cations in its tunnel cavity* J. Solid State Chem. **178** (2005) 2741 – 2750.
4. M. Tsuda, H. Arai, Y. Nemoto, Y. Sakurai *Electrode performance of romanechite for rechargeable lithium batteries* J. Power Sources **102** (2001) 135-138.
5. N. Kumagai, S. Komaba, H. Sakai, N. Kumagai *Preparation of todorokite-type manganese-based oxide and its application as lithium and magnesium rechargeable battery cathode* J. Power Source **97-98** (2001) 515-517.
6. T. Ohzuku, M. Kitagawa, K. Sawai, T. Hirai *Topotactic reduction of  $\alpha$ - $MnO_2$  in nonaqueous lithium cells* J. Electrochem. Soc. **138** (1991) 360-365.
7. E.A. Goodilin, E.A. Pomerantseva, V.V. Krivetsky, D.M. Itkis, J. Hester, Yu.D. Tretyakov *A simple method of growth and lithiation of  $Ba_6Mn_{24}O_{48}$  whiskers* J. Mater. Chem. **15** (2005) 1614 – 1620.
8. Ph. Boullay, M. Hervieu, B. Raveau *A new manganite with an original composite tunnel structure:  $Ba_6Mn_{24}O_{48}$*  J. Solid State Chem. **132** (1997) 238 – 248.
9. М.Г. Козлова, Е.А. Гудилин, А.Г. Вересов, Е.А. Померанцева, Л.С. Леонова, Ю.А. Добровольский, Ю.Д. Третьяков *Синтез протонированной формы нитевидных кристаллов манганита  $Ba_6Mn_{24}O_{48}$  с туннельной структурой* Доклады Академии Наук **411** №1 (2006) 1 – 5.
10. Z.-h. Liu, K. Ooi *Preparation and alkali-metal ion extraction/insertion reactions with nanofibrous manganese oxide having  $2 \times 4$  tunnel structure* Chem. Mater. **15** (2003) 3696 – 3703.
11. A.R. Armstrong, H. Huang, R.A. Jennings, P.G. Bruce  *$Li_{0.44}MnO_2$ : an intercalation electrode with a tunnel structure and excellent cyclability* J. Mater. Chem. **8** №1 (1998) 255 – 259.