

1. Введение

Эра интенсивного развития электронной техники, в особенности портативных электронных устройств и экологически чистого транспорта (гибридных автомобилей, электромобилей) неизбежно влечет за собой проблему энергосбережения и рационального использования энергоресурсов. В связи с этим одним из приоритетных направлений научных исследований в настоящее время является создание **высокоэффективных химических источников тока**. Аккумуляторные батареи, преобразующие химическую энергию в электрическую, должны обладать высокими ёмкостными характеристиками, а также быть безопасными в использовании, иметь минимальную массу и размер.

Наиболее перспективными ХИТ, способными удовлетворить этим требованиям, могут стать **литий-воздушные элементы питания**, принцип действия которых основан на реакции окисления лития кислородом воздуха. Повышение эффективности таких аккумуляторов приводит к необходимости создания новых материалов, в частности, нанокристаллических и наноструктурированных материалов, которые смогли бы обеспечить большие возможности аккумулирования энергии при малых размерах изделия.

Согласно существующим литературным данным, для создания электродных материалов нового поколения могут быть использованы наноструктурированные объекты, имеющие особую кристаллическую структуру, которая обладает смешанной электронно-ионной проводимостью, возможностью интеркаляции-деинтеркаляции и высокой подвижностью ионов во внутренних полостях структуры (межслоевом пространстве, туннелях и пр.). Известно, что циклы «интеркаляция-деинтеркаляция» при функционировании электродного материала сопровождаются существенным изменением параметров решетки, а также деструктивными процессами с образованием микротрещин. При создании эффективных электродных материалов нового поколения необходимо выполнение жестких микроструктурных требований, к которым относятся высокие прочностные характеристики материалов, обеспечивающие циклируемость электрода, а также высокая дисперсность (большая величина удельной поверхности) электрода в сочетании с наличием микропор в структуре, что обеспечивает высокие ёмкостные характеристики и эффективность работы. Наноструктурированные материалы на основе нанокристаллических, слоистых, а также туннельных структур, в том числе гибридных, обладают всем этим необходимым набором свойств.

Диоксид марганца – уникальный объект исследования, который при использовании в литий-воздушной ячейке демонстрирует существенно более перспективные электрохимические характеристики, меньшую токсичность и более низкую стоимость по сравнению с про-

мышленно производимыми литий-ионными аккумуляторами на основе кобальтита лития. Так, экспериментально достигаемая емкость перспективных зарубежных разработок катодных материалов на основе диоксида марганца – 2800 мАч/г, что в 10 раз превышает аналогичную величину для коммерческих литий-ионных ХИТ. Кроме того, диоксид марганца – одна из немногих неорганических систем, которая допускает создание целой гаммы различных морфологических модификаций, включая и нитевидные кристаллы. Публикации последних лет свидетельствуют о том, что выбор той или иной модификации и оптимизация способов ее получения позволяют кардинально решить проблемы литий-воздушных источников, связанные с применением обычного диоксида марганца и других оксидных систем – недостаточно высокая ёмкость и её падение при циклировании.

Целью данной работы являлся синтез и исследование катодных материалов для литий-воздушных аккумуляторов на основе нитевидных кристаллов K_xMnO_2 , имеющих структуру $\alpha-MnO_2$. В ходе работы решались следующие **задачи**:

- оптимизация методик синтеза и получение образцов материалов нитевидных кристаллов общей формулы K_xMnO_2 с различным содержанием калия.
- исследование состава, структуры и функциональных свойств для полученных материалов.

2. Литературный обзор

2.1. Литий-ионные источники тока

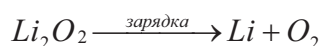
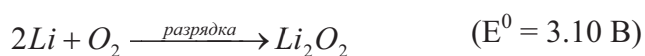
Наиболее распространенными устройствами хранения электроэнергии в портативных устройствах на данный момент являются **литий-ионные аккумуляторы**, использующие в качестве отрицательного электрода соединения, интеркалирующие литий (например, графит). В качестве положительного электрода выступают сложные оксиды лития и некоторых переходных металлов (кобальт, титан, марганец и т.д.). Литий-ионные аккумуляторы демонстрируют наивысшие показатели удельной энергии и мощности среди прочих коммерчески доступных ХИТ на сегодняшний день, тем не менее они не являются достаточно энергоёмкими, чтобы удовлетворить требованиям, предъявляемым к источникам тока для экологически чистого транспорта. Кроме того, они крайне дороги (около 1000\$ за 1 кВт·ч запасенной энергии), а основной используемый катодный материал – кобальтит лития – представляет экологическую опасность вследствие своей высокой токсичности. Поэтому современные исследования в области эффективных ХИТ направлены на создание принципиально новых ти-

пов источников тока, которые могут обеспечить гораздо более высокую ёмкость и разрядные токи, чем литий-ионные элементы.

2.2. Литий-воздушные элементы питания

Альтернативой в данном случае может послужить новый тип ХИТ - **литий-воздушный аккумулятор**, обладающий чрезвычайно высокими ёмкостными характеристиками, и при этом сохраняющий высокую мощность разрядки и другие эксплуатационные свойства.

Принцип действия ЛВЭП основан на реакции окисления Li кислородом воздуха при разрядке и разложением образовавшегося Li_2O_2 при зарядке [1]:



Устройство литий-воздушного аккумулятора (рис.1) представляет собой защищенный литиевый анод и пористый углеродный катод, разделённые слоем неводного электролита.

При разрядке ионы Li^+ из электролита и электроны внешней цепи внутри пор катода взаимодействуют с кислородом воздуха, образуя Li_2O_2 .

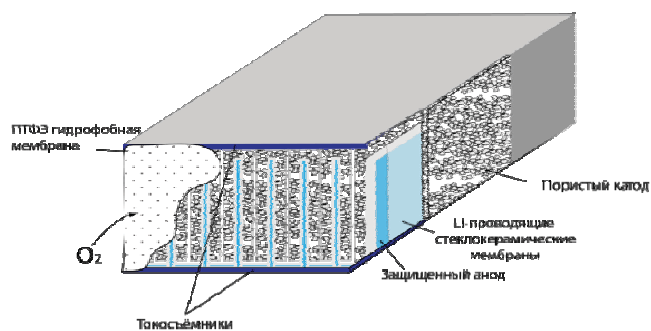


Рисунок 1. Устройство литий-воздушного аккумулятора.

В таких аккумуляторах возможно превысить значения плотности энергии в **5-10** раз по сравнению с классическими литий-ионными источниками, в основном за счет большего потенциала токообразующей реакции, неограниченного запаса окислителя во внешней среде и уменьшения массы (благодаря отсутствию катода как такового).

При разрядке параллельно протекает реакция окисления лития до оксида Li_2O , и процесс образования Li_2O_2 осуществляется в малой степени. При этом показатели ёмкости и потенциала разрядки оказываются ниже предполагаемых (рис.2) [1]. Для повышения эффек-

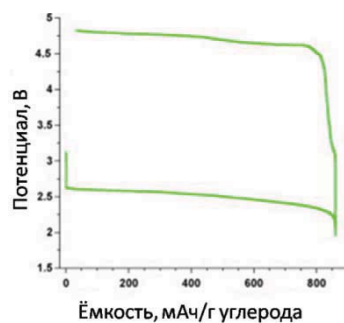


Рисунок 2. Потенциал и ёмкость литий-воздушного аккумулятора при отсутствии катализатора [1]

тивности реакции окисления, и, соответственно, для повышения ёмкости элемента, необходимо использовать материалы, способные катализировать данный процесс. Поэтому при создании литий-воздушного элемента одной из важнейших научных задач является поиск подходящего **катализатора**, способного в наибольшей степени реализовать столь высокие ёмкостные показатели литий-воздушного источника.

2.3. Каталитические свойства оксидных систем на основе переходных металлов

В публикациях последних лет рассматривалось влияние различных **оксидных систем** на основе переходных металлов (марганца, хрома, ванадия, железа и др.) на ёмкостные характеристики литий-воздушного элемента, и были получены следующие результаты:

- Использование Fe_2O_3 позволяет достичь высокой начальной ёмкости (2700 мАч/г) [1];
- Fe_3O_4 , CuO и CoFe_2O_4 обеспечивают меньшее понижение ёмкости при циклировании [1];
- В случае Co_3O_4 можно получить приемлемое соотношение между обоими показателями, но начальная ёмкость при этом не превышает 2000 мАч/г [1].

При исследовании катализаторов на основе металлических частиц было показано, что платиновые катализаторы неэффективны [1], в то время как применение золотых наночастиц дает положительный результат.

2.4. Кристаллические туннельные структуры диоксида марганца

Одним из классических, недорогих и малотоксичных катализаторов, широко применяемых в промышленности, является **диоксид марганца**.

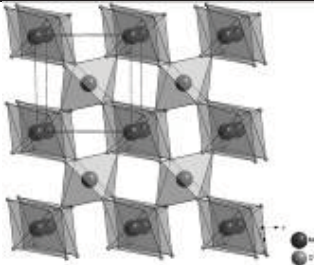
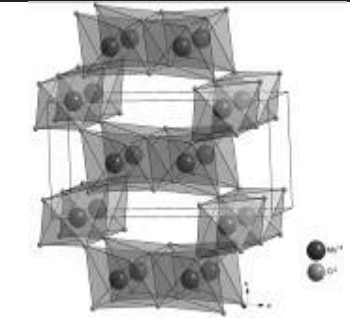
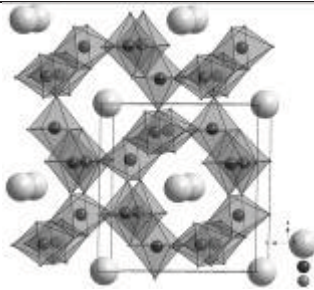
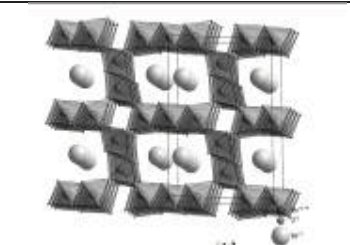
Он отличается большим разнообразием кристаллических структур, большинство из которых образовано путем сочленения октаэдров MnO_6 различными способами. Сочленение

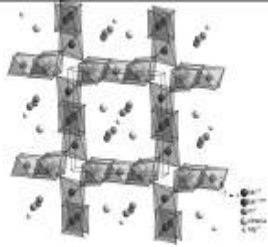
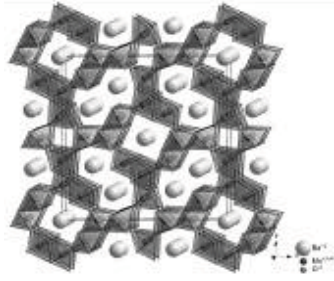
октаэдров по вершинам и ребрам приводит к образованию слоистых и каркасных структур. Возможны сочетания различных способов сочленения октаэдров в одной и той же структуре, что приводит к образованию более сложных структур, а также фаз срастания с различными структурными блоками.

Материалы на основе соединений с каркасными или слоистыми кристаллическими структурами составляют большое семейство перспективных материалов с практически важными функциональными свойствами. Присутствие в кристаллической структуре туннелей обычно приводит к высокой кристаллографической анизотропии.

Архитектура того или иного типа марганец-кислородного каркаса и его общий заряд определяются концентрацией и типом катионов, размещающихся в пустотах такой структуры. При этом присутствие марганца в степенях окисления +3 и +4 в ряде случаев приводит к возникновению целого спектра физических свойств, интересных для практического применения. Характеристики некоторых туннельных диоксидов марганца приведены в таблице 1.

Таблица 1. Структурные характеристики некоторых туннельных диоксидов марганца

<p>Пирролюзит</p> <p>β-MnO₂</p> <p><i>P4₂/mnm</i></p> <p>$a = 4.4041 \text{ \AA}$</p> <p>$c = 2.8765 \text{ \AA}$</p>		<p>Рамделлит</p> <p>R-MnO₂</p> <p><i>Pbnm</i></p> <p>$a = 4.533 \text{ \AA}$</p> <p>$b = 9.27 \text{ \AA}$</p> <p>$c = 2.866 \text{ \AA}$</p>	
<p>Голландит</p> <p>BaMn₈O₁₆</p> <p><i>I2/m</i></p> <p>$a = 10.026 \text{ \AA}$</p> <p>$b = 2.878 \text{ \AA}$</p> <p>$c = 9.729 \text{ \AA}$</p> <p>$\beta = 91.03^\circ$</p>		<p>Романекит</p> <p>Ba₂Mn₅O₁₀</p> <p><i>C2/m</i></p> <p>$a = 13.929 \text{ \AA}$</p> <p>$b = 2.8459 \text{ \AA}$</p> <p>$c = 9.678 \text{ \AA}$</p> <p>$\beta = 92.39^\circ$</p>	

<p>Тодорокит</p> <p>Na₂Mn₆O₁₂</p> <p><i>P2/m</i></p> <p>$a = 9.764 \text{ \AA}$</p> <p>$b = 2.842 \text{ \AA}$</p> <p>$c = 9.551 \text{ \AA}$</p> <p>$\beta = 94.14^\circ$</p>		<p>Ba₆Mn₂₄O₄₈</p> <p>(α-MnO₂)</p> <p><i>I4/m</i></p> <p>$a = 18.173 \text{ \AA}$</p> <p>$b = 2.836 \text{ \AA}$</p>	
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------

Наиболее устойчивой модификацией диоксида марганца является β -MnO₂ (пирролюзит), имеющий тетрагональную структуру рутила (табл.1). В случае β -MnO₂ октаэдры [MnO₆] соединяются по двум ребрам (расстояние Mn-O 1.86Å) и образуют цепочки, которые в свою очередь формируют туннели (1×1) со стороной 2.61 Å.

Рамделлит R-MnO₂ с ромбической структурой представляет собой туннели (1×2) (размер ~2.7×4.7 Å) и образуется при сочленении вершинами двойных цепочек октаэдров [MnO₆] с одной стороны и одинарных цепочек с другой. В двойных цепочках октаэдры [MnO₆] соединены по ребрам (рис. 3).



Рисунок 3. Кристаллическая структура рамделлита

γ -MnO₂ широко используется в качестве катодного материала для литиевых и щелочных батареек. Кристаллическая структура γ -MnO₂ представляет собой структуру срастания и содержит пирролюзитные и рамделлитные фрагменты (рис. 4). [6]

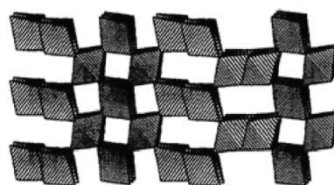


Рисунок 4. Кристаллическая структура γ -MnO₂, образованная фрагментами структур пирролюзита (β -MnO₂) и рамделлита (R-MnO₂).

$\epsilon\text{-MnO}_2$ имеет трёхмерную структуру, содержащую пиролюзитные и рамделлитные домены (аналогично $\gamma\text{-MnO}_2$). Его кристаллическая структура представляет собой гексагональную плотнейшую упаковку анионов кислорода, в половине октаэдрических пустот которой статистически распределены катионы Mn^{4+} [2]. $\epsilon\text{-MnO}_2$ является электрохимически активной формой диоксида марганца и используется для создания химических источников тока.

Бирнессит $\delta\text{-MnO}_2$ – наиболее часто используемый предшественник при синтезе туннельных оксидов марганца. Это слоистый оксид, слои которого образованы сочлененными по ребрам октаэдрами $[\text{MnO}_6]$, а в межслоевом пространстве могут находиться катионы металла (обычно это щелочные или щелочноземельные металлы) и молекулы воды (рис. 5). В случае, когда в межслоевом пространстве находятся только катионы металлов, расстояние между слоями составляет $\sim 7 \text{ \AA}$, однако при гидратировании оно может увеличиваться до 10 \AA .

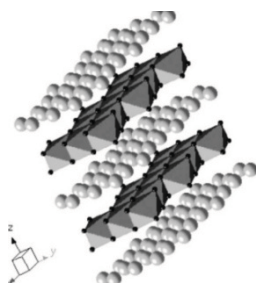


Рисунок 5. Структура бирнессита $\delta\text{-MnO}_2$

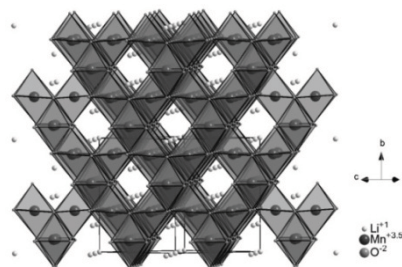


Рисунок 6. Кристаллическая структура шпинели LiMn_2O_4

$\lambda\text{-MnO}_2$ образуется при экстракции ионов Li^+ из структуры LiMn_2O_4 , представляющей собой структуру шпинели и характеризующейся наличием туннелей (1×3). При этом ионы Li^+ размещаются в тетраэдрических, а ионы $\text{Mn}^{3+/4+}$ в октаэдрических пустотах (рис. 6).

Голландит и криптомелан ($\alpha\text{-MnO}_2$) относятся к группе минералов с общей формулой $\text{A}_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_8(\text{O}^{2-}, \text{OH}^-)_{16}$, где А – большой катион, обычно Ba^{2+} (голландит) или K^+ (криптомелан). Эта структура состоит из двойных цепочек октаэдров $[\text{MnO}_6]$, соединенных по ребрам. Между собой такие двойные цепочки соединены по вершинам, при этом формируются туннели (2×2) со стороной $\sim 4.7 \text{ \AA}$ (рис.7).

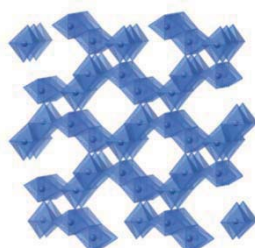


Рисунок 7. Структура $\alpha\text{-MnO}_2$

2.5. Каталитические свойства различных модификаций диоксида марганца

В работе [3] было показано, что введение в структуру положительного электрода различных модификаций MnO_2 оказывает различное влияние на ёмкостные характеристики литий-воздушного элемента. В качестве катализаторов использовались α -, β -, γ - и λ - MnO_2 в

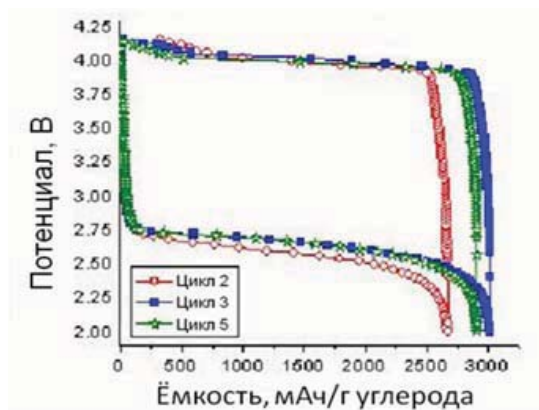


Рисунок 8. Потенциал и ёмкость литий-воздушной ячейки с катодом, содержащим α - MnO_2

форме вискером и более крупных частиц. В сравнении с другими модификациями и кристаллическими формами, наибольшую начальную ёмкость (3000 мАч/г) и наименьшее её понижение при циклировании обеспечивают вискеры α - MnO_2 (длина до нескольких мкм, диаметр 30-40 нм), имеющие наибольшую площадь поверхности ($22 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ по данным БЭТ). Также при их использовании в качестве катализатора достигается наиболее низкий потенциал зарядки (рис.8) [3]. Таким образом, нитевидные кристаллы α - MnO_2 являются наиболее эффективным катализатором, позволяющим достичь рекордно высокой ёмкости 3000 мАч/г и её минимального понижения при циклировании.

2.6. Методы синтеза нитевидных кристаллов α - MnO_2

В работе [4] нитевидные кристаллы α - MnO_2 получали мягким восстановлением KMnO_4 хлоридом аммония NH_4Cl в нейтральной среде. Синтез проводился в гидротермальных условиях при температуре 140°C в течение 24 часов. Полученные вискеры имели длину 6-10 мкм и диаметр 10-30 нм.

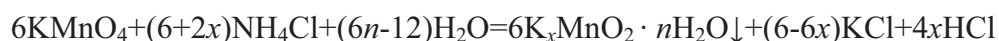
В работе [7] в качестве восстановителя использовали графит. Синтез проводился в 12 М водном растворе H_2SO_4 при 0°C и постоянном перемешивании. Образовавшийся осадок отделялся от непрореагировавшего графита центрифугированием. Были получены кристаллы диаметром 10 нм и длиной 100-200 нм.

В работе [5] было показано, что можно получать нитевидные кристаллы α - MnO_2 реакцией сопропорционирования между $KMnO_4$ и $MnCl_2$ в присутствии KCl . Синтез проводился в гидротермальных условиях при температуре $180^\circ C$ в течение 48 часов.

3. Экспериментальная часть

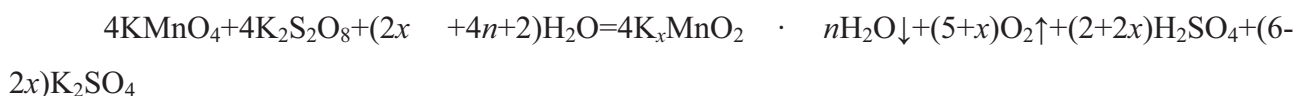
3.1. Гидротермальный синтез нитевидных кристаллов K_xMnO_2

В 50 мл дистиллированной воды растворили 1 ммоль $KMnO_4$ и 1 ммоль NH_4Cl . Поместили раствор в автоклав. Гидротермальная обработка проводилась в течение 30 часов при температуре $180^\circ C$. После охлаждения до комнатной температуры выпавший осадок был отфильтрован, промыт дистиллированной водой несколько раз и высушен при $60^\circ C$ в течение суток. pH раствора регулировался добавлением необходимого количества HCl к исходному раствору. В растворе протекает следующая реакция:



3.2. Синтез нитевидных кристаллов K_xMnO_2 без гидротермальной обработки

Во втором методе синтеза не прибегали к применению гидротермальной обработки в автоклаве. В 50 мл дистиллированной воды растворили 1 ммоль $KMnO_4$ и 1 ммоль $K_2S_2O_8$. Синтез проводился в течение суток при температуре $95^\circ C$ и постоянном перемешивании. После охлаждения до комнатной температуры осадок был отфильтрован, промыт дистиллированной водой несколько раз и высушен при $60^\circ C$ в течение суток. pH раствора регулировался путём добавления H_2SO_4 . В растворе протекает следующая реакция:



3.3. Исследование полученных материалов

➤ Изображения растровой электронной микроскопии были получены при помощи сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения LEO Supra 50 VP с системой микроанализа INCA Energy+ (Oxford).

➤ Рентгенограммы регистрировали в геометрии Дебая-Шеррера на дифрактометре RigakuDMAX/2500 (излучение $CuK\alpha$, шаг 0.02°) с вращающимся анодом.

➤ ИК-спектры образцов были получены с помощью ИК-спектрофотометра Perkin-Elmer Spectrum One.

➤ Масс-спектрометрия осуществлялась при помощи масс-спектрометра Perkin-Elmer ELAN DRC II.

3.4. Испытания полученных материалов в литий-воздушных батареях

Электрохимическая каталитическая активность ультрадисперсных нитевидных кристаллов K_xMnO_2 была исследована с помощью лабораторных литий-кислородных ячеек. Ячейки состояли из металлического лития, герметично запечатанного в пленку из литийпроводящего твёрдого электролита LAGP, пористого сепаратора и композитного катода, состоящего из углеродной матрицы и синтезированного катализатора. Катодный материал состоял из 90 масс. % активированного угля, 5% гидрофобной связки (сополимер Ф42). Все компоненты укладывали в разборный корпус ячейки и испытывали в гальваностатических экспериментах при токе 40 мА/г катодного материала и диапазоне напряжений 2-4 В.

4. Обсуждение результатов

4.1. Рентгенофазовый анализ

Все полученные продукты были охарактеризованы методом рентгенофазового анализа. По данным РФА получены однофазные образцы, пики на дифрактограмме которых соответствуют тетрагональной модификации α - MnO_2 (пр. группа I4/m). Наиболее хорошо закристаллизованным оказался образец, полученный без применения гидротермальной обработки при pH 4 (рис. 9).

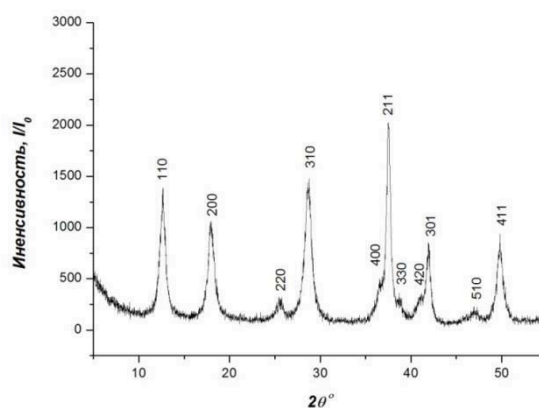


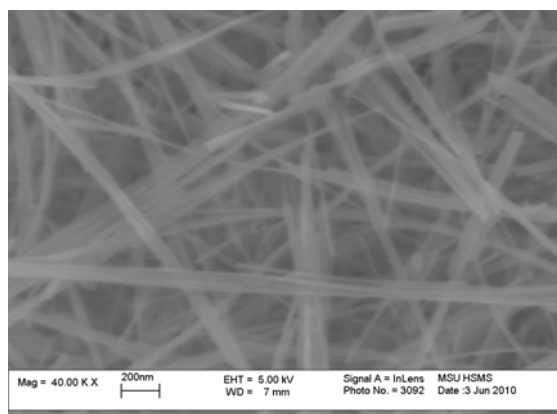
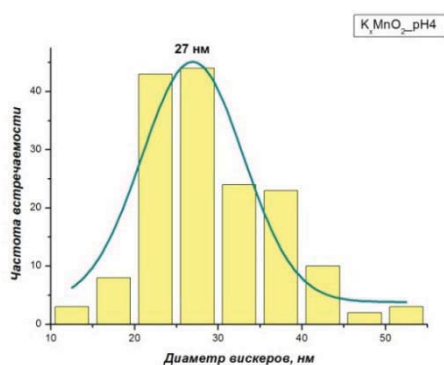
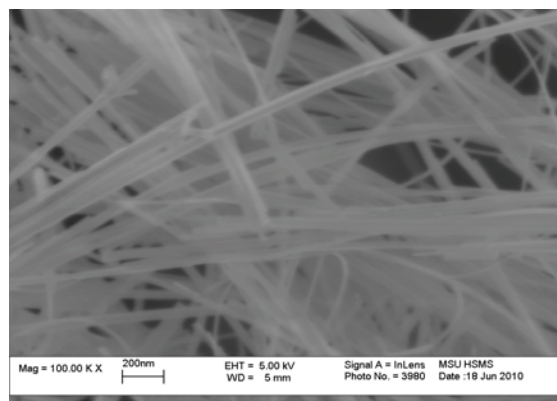
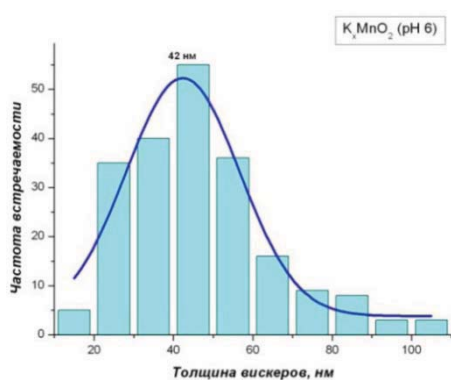
Рисунок 9. Дифрактограмма образца K_xMnO_2 со структурой α - MnO_2

В обоих методах синтеза наблюдается ожидаемое увеличение параметров кристаллической решётки при повышении уровня pH, связанное с увеличением количества калия в структуре.

Оценочное значение размеров областей когерентного рассеяния было рассчитано по формуле Шеррера: $h = \frac{0,94 \cdot \lambda}{\Delta \cos \theta}$, где λ – длина волны дифрактометра, Δ – область когерентного рассеяния, h – ширина пика на полувысоте. Размеры ОКР составляют примерно 20 нм и схожи для образцов, полученных по литературной и разработанной методикам, что говорит о их близкой степени кристалличности.

4.2. Распределение кристаллов по размерам

Статистический анализ микрофотографий позволил определить распределение висκε-ров по размерам и средний диаметр для каждого образца.



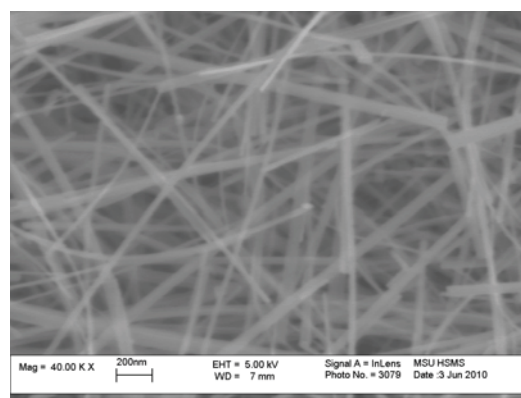
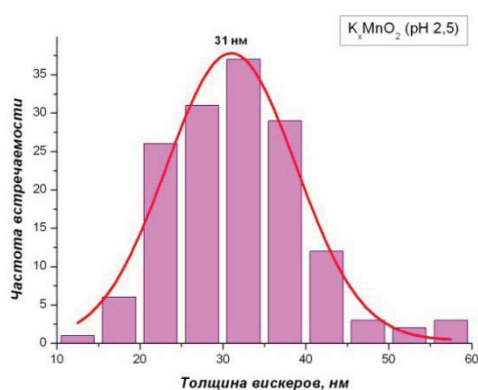
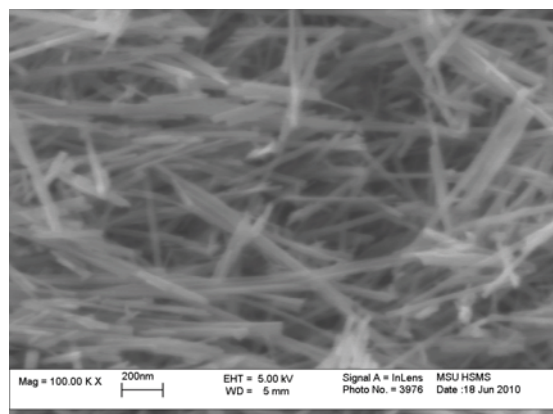
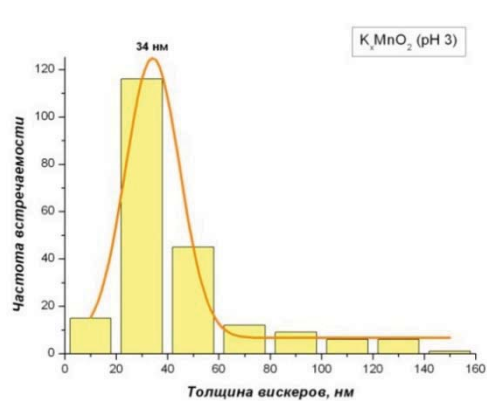


Рисунок 10. Микрофотографии и распределение по размерам при разных рН для образцов, полученных гидротермальным методом

Вискеры, полученные гидротермальным методом, имеют средний диаметр 42 нм. При уменьшении рН до 2,5 раствора наблюдается уменьшение диаметра до 31 нм, однако при рН 4 происходит резкое уменьшение диаметра до 27 нм (рис.10).

Для образцов, полученных без применения гидротермальной обработки, распределение вискеро́в по размерам близко к аналогичному значению для гидротермального синтеза при том же значении рН: для рН 4 и рН 2 средний диаметр вискеро́в составляет 26 и 28 нм соответственно (27 и 31 нм для гидротермального синтеза) (рис 11).

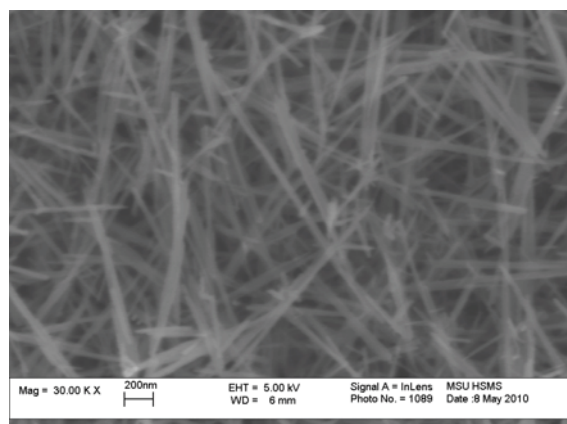
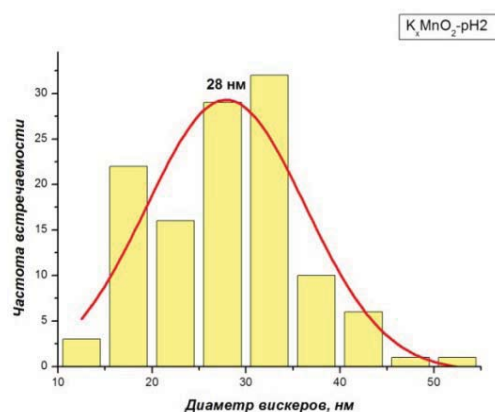
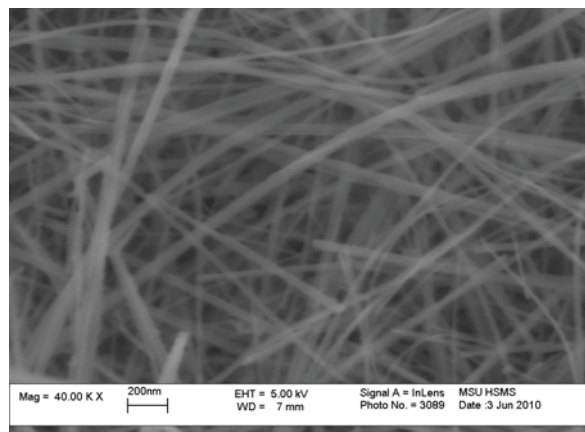
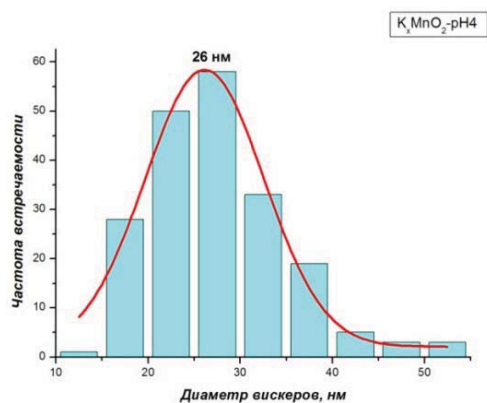


Рисунок 11. Микрофотографии и распределение по размерам при разных рН для образцов, полученных растворным методом

4.3. ИК-спектроскопия

На ИК-спектре полученных образцов наблюдаются колебания связей Mn-O в диапазоне 450-1100 см⁻¹, что соответствует литературным данным [8]. Основные полосы поглощения ИК-излучения для нитевидных кристаллов диоксида марганца при 467, 523, 720, 1100 см⁻¹ соответствуют колебаниям связей Mn^{III}-O, Mn^{IV}-O, Mn^{III}-O, Mn^{III}O-H (рис. 12,13). Пики в

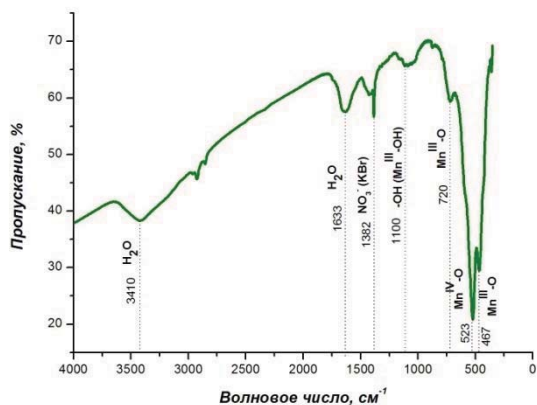


Рисунок 12. ИК-спектр образца, полученного гидротермальным методом

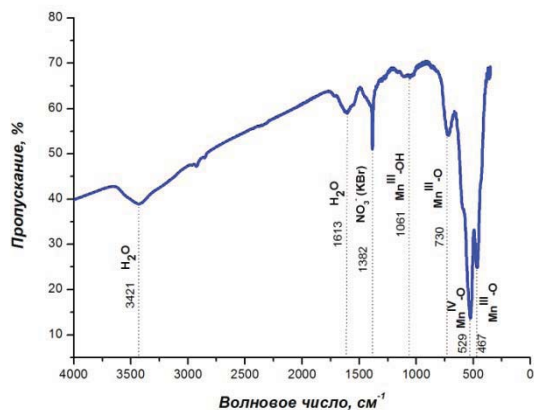


Рисунок 13. ИК-спектр образца, полученного без применения гидротермальной обработки

области 3000-3600 и 1600-1650 см^{-1} соответствует валентным и деформационным колебаниям молекул воды [9]. В ИК-спектрах всех образцов присутствует полоса поглощения при 1382 см^{-1} , которая соответствует примеси NO_3^- в КВг [9]. Частоты основных полос поглощения совпадают с литературными данными, что подтверждает ожидаемое строение полученных кристаллов на локальном уровне. Различий в положениях пиков для образцов, полученных разными методами, не наблюдается.

4.4. Масс-спектрометрия

Количество калия в структуре определялось методом масс-спектрометрии. Полученные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2. Степень окисления марганца и состав по калию для полученных образцов

Н	р	x (K_xMnO_2)	Степень окисления Mn
<i>Гидротермальный синтез</i>			
	6	0,346	3,652
	4	0,218	3,782
	3	0,779	3,221
	2	0,327	3,673
,5			
<i>Растворный синтез</i>			
	4	0,134	3,866
	2	0,123	3,877

Как и ожидалось, с увеличением x происходит увеличение диаметра (увеличиваются параметры кристаллической решётки), однако в образце с толщиной вискероов более 40 нм, полученном при рН 6, наблюдается резкое уменьшение количества калия. Подобное несоответствие может быть связано с тем, что при рН 6 образуются более тонкие вискеры, которые объединяются в частицы большего диаметра, что не заметно на микрофотографии.

4.5. Механизм образования кристаллов.

Возможный механизм образования кристаллов со структурой $\alpha\text{-MnO}_2$ обсуждался во многих литературных источниках. Было показано, что присутствие ионов K^+ , NH_4^+ и H^+ в

различных соотношениях существенно влияет на структуру образующегося диоксида марганца. Так, при высокой концентрации ионов K^+ и NH_4^+ образуется преимущественно α - MnO_2 , в то время как присутствие большого количества ионов H^+ приводит к β -модификации

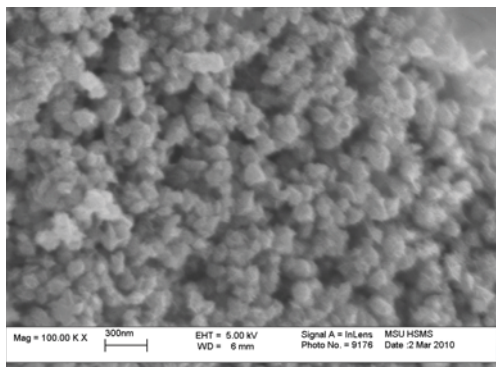


Рисунок 14. Частицы, образующиеся через 5 мин после начала реакции

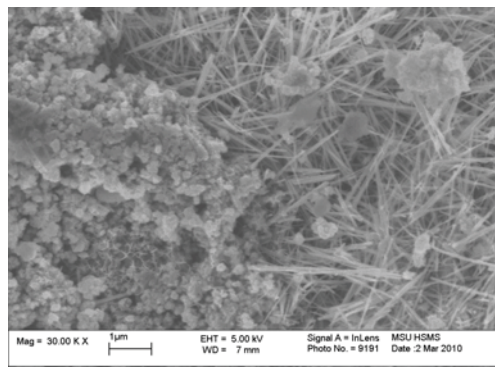


Рисунок 15. Частицы, образующиеся через 30 мин после начала реакции

[5]. На основании этих данных было высказано предположение, что при повышенной температуре (140-180°C) кристаллические формы MnO_2 образуются из аморфной модификации, причём ионы H^+ , K^+ и NH_4^+ [10] являются матрицей для образования туннельной структуры 2×2 . В данной работе для изучения возможного механизма образования кристаллов в растворе методе синтеза на ранних стадиях образования кристаллов были отобраны пробы, исследована их морфология и фазовый состав. Было показано, что через 5 мин после начала реакции образуются сферические частицы диаметром 100-200 нм, которые представляют собой α -фазу (рис. 14,16). Через 30 мин начинается образование нитевидных кристаллов (рис. 15), и через час после начала реакции в осадке присутствуют только вискеры.

Таким образом показано, что в растворе образование α -модификации про-

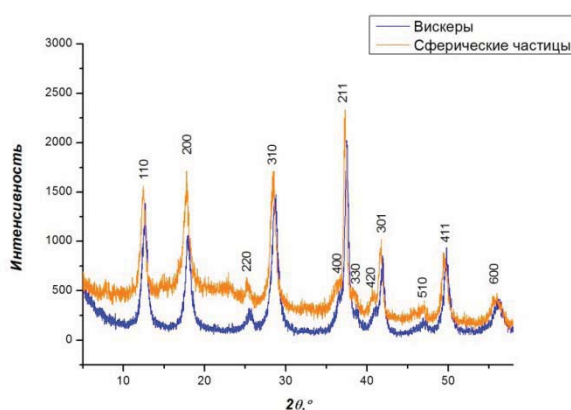


Рисунок 16. Дифрактограммы вискерев и сферических частиц

исходит непосредственно, без образования промежуточных фаз, а изменяется только морфология. Было сделано предположение, что α -форма MnO_2 образуется при медленном протекании реакции. Этого можно достичь при использовании мягкого восстановителя при повышенной температуре (гидротермальный синтез), либо постепенным вводом восстановителя в

реакционную смесь, что и происходит в растворном методе синтеза: персульфат калия медленно разлагается водой до пероксида водорода, который постепенно восстанавливает перманганат калия.

Причины изменения морфологии на данный момент не ясны. Предполагается, что вискеры формируются из сферических частиц при уменьшении pH раствора в ходе синтеза из-за образования серной кислоты.

4.6. Характеристики литий-воздушной батареи с катодом из K_xMnO_2

Полученные по предложенной методике образцы α - MnO_2 были протестированы в качестве электрокатализаторов для катода литий-воздушной батареи.

При исследовании электрохимического процесса было обнаружено, что потенциал разомкнутой цепи литий-воздушной ячейки составил примерно 3.1 В. При поляризации постоянным током происходило смещение потенциала до 2.5-2.7 В (процесс разрядки ячейки) и 3.6-4.2 В (процесс зарядки) (рис.17).

Удельная электрохимическая ёмкость, рассчитанная на массу катодного материала, для образцов, полученных растворным методом, составила более 1 А·ч для pH 4 и 2 А·ч для pH 2 (рис.18)

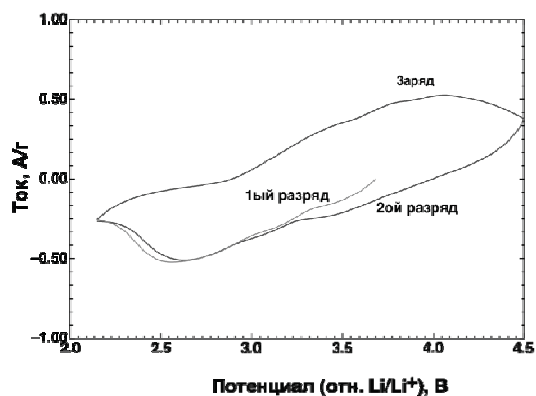


Рисунок 17. ЦВА литий-воздушной ячейки с катодом, содержащим нитевидные кристаллы K_xMnO_2

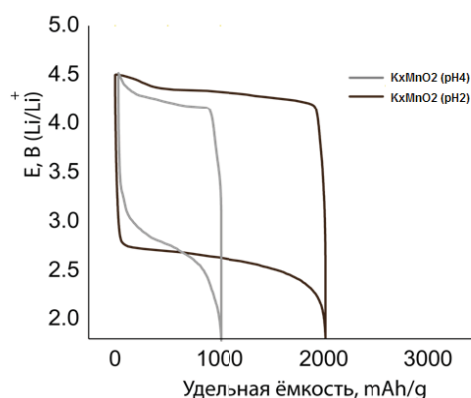


Рисунок 18. Разрядный и зарядный циклы литий-воздушной батареи с катодом из нитевидных кристаллов K_xMnO_2 , полученных без гидротермальной обработки.

Изменение ёмкости при циклировании проиллюстрировано на рис. 19. Показано, что образец, полученный при более низком рН и имеющий наибольшую площадь поверхности по данным БЭТ, обеспечивает большую ёмкость и стабильность при циклировании.

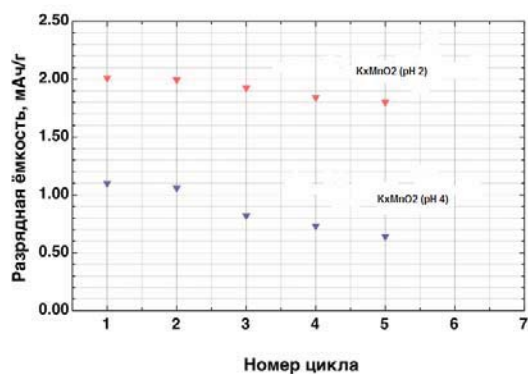


Рисунок 19. Зависимость ёмкости ячейки от номера цикла

5. Выводы

➤ Оптимизирован метод синтеза нитевидных кристаллов со структурой α -MnO₂ в гидротермальных условиях, получены однофазные образцы с диаметром кристаллов 30-40 нм.

➤ Разработан более простой метод синтеза, позволяющий получать нитевидные кристаллы со структурой α -MnO₂ с количественным выходом без применения гидротермальной обработки.

➤ Показано, что морфология кристаллов и количество калия в структуре зависит от pH раствора в ходе синтеза.

➤ Исследованы электрокаталитические свойства полученных материалов в составе катода литий-воздушного аккумулятора. Показано, что увеличение удельной площади поверхности материала способствует увеличению удельной ёмкости электрохимической ячейки, что может свидетельствовать о том, что одной из стадий катодного процесса является захват молекул кислорода поверхностью катализатора.

Список литературы

[1] Debart A, Bruce P G, Armstrong G et al. An O₂ cathode for rechargeable lithium batteries: The effect of a catalyst. // Journal of Power Sources 2007 174 1177-1182

[2] Ding Y-S, Shen X-F, Suib S L et al. Hydrothermal Growth of Manganese Dioxide into Three-Dimensional Hierarchical Nanoarchitectures. // Advanced Functional Materials 16 549-555

[3] Debart A, Paterson A J, Bruce P G et al. α -MnO₂ Nanowires: A Catalyst for the O₂ Rechargeable Lithium Batteries. // Angewandte Chemie 2008 47 4521-4524

[4] Gao Y, Wang Z, Wan J et al. A facile route to synthesize uniform single-crystalline α -MnO₂ nanowires. // Journal of Crystal Growth 2005 279 415-419

[5] Huang X, Attia A, Yang Y et al. Controllable synthesis of α - and β -MnO₂: cationic effect on hydrothermal crystallization. // Nanotechnology 2008 19 225606

[6] Yuan Z-Y, Zhang Z, Du G et al. A simple method to synthesise single-crystalline manganese oxide nanowires. // Chemical Physics Letters 2003 378 349-353

[7] Yang R, Wang Z, Dai L et al. Synthesis and characterization of single-crystalline nanorods of α -MnO₂ and γ -MnOOH. // Materials Chemistry and Physics 2005 93 149-153

[8] Julien C, Massot M. Spectroscopic studies of the local structure in positive electrodes for

lithium batteries. // Physical Chemistry Chemical Physics 2002 4 4226–4235

[9] Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. // Москва «Мир» 1991

[10] Feng Q, Horiuchi T, Mitsushioh T et al. Hydrothermal soft chemical synthesis of NH_4^+ form of hollandite-type manganese oxide. // Journal of materials science letters 1991 1375-1378