

УДК 546.02+546.05

НОВЫЕ НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТ-МАРГАНЦЕВЫЕ ШПИНЕЛИ

© 2021 г. В. Д. Журавлев^{1,*}, Л. В. Ермакова¹,
Е. А. Шерстобитова², член-корреспондент РАН В. Г. Бамбуров¹

Поступило 08.09.2020 г.

После доработки 30.10.2020 г.

Принято к публикации 18.11.2020 г.

В результате замещения катионов марганца в оксиде Mn_3O_4 синтезированы твердые растворы трех типов новых никель-кобальт-марганцевых шпинелей: $Ni_{(1-x)}Mn_{(2+x)}O_4$, $Ni_{(1-x)}Co_{(1-x)}Mn_{(1+2x)}O_4$, $Ni_{(1-2x)}Co_{(0.5-x)}Mn_{(1.5+3x)}O_4$. Сложные оксиды получены реакцией горения. Полученные шпинели расширяют ряд материалов, пригодных для использования в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов.

Ключевые слова: шпинель, оксиды марганца-никеля-кобальта, замещение катионов

DOI: 10.31857/S2686953521010143

ВВЕДЕНИЕ

Структура шпинели — одна из распространенных форм кристаллизации $3d$ -оксидов. Шпинели на основе d -металлов в силу высокой толерантности к изо- и гетеровалентным замещениям представляют собой неисчерпаемый объект для создания новых функциональных материалов. Например, смешанные шпинели $(Co_xMn_yNi_z)_3O_4$, где $x + y + z = 3$, изучают как парамагнетики в области низких температур, чьи парамагнитные переходы зависят от состава материалов [1]. Такая особенность, как увеличение проводимости в 200–1000 раз при нагревании от комнатной до более высоких температур, например, до 400–500°C, превращает их в потенциальные термисторы NTCR [2, 3]. Оксиды на основе марганца, кобальта и никеля в форме шпинели активно исследуются в качестве суперконденсаторов [4]. Трехмерная конструкция из наночастиц шпинели $Mn_{(3-x-y)}Ni_xCo_yO_4$ весьма эффективно способствует перемещению ионов Li. Учитывая адаптационные возможности ее кристаллической структуры, аноды из $3d$ -оксидов со структурой шпинели рассматривают как перспективные материалы для замены графитовых анодов в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) [5, 6]. Учитывая более низкую стоимость

оксидных шпинелей на основе марганца по сравнению с кобальтатом лития, возможность стабилизации их электрохимических характеристик весьма заманчива. Исходя из близости строения катионов никеля, кобальта и марганца, взаимозамещение катионов в кристаллической решетке Mn_3O_4 представляется перспективным методом для создания новых анодов ЛИА и подобных материалов. Анализ публикаций показал отсутствие системных исследований по замещению катионов марганца в кристаллической решетке шпинели Mn_3O_4 на катионы кобальта и никеля.

Реакция горения (*Solution Combustion Synthesis*, SCS) — это эффективный способ синтеза материалов ЛИА [7, 8]. Вследствие высокой интенсивности протекания окислительно-восстановительной реакции с нитратами d -металлов часто вместе с глицином или вместо него используют менее интенсивные виды топлива. Например, S. Mhinetal [8] для получения нанопорошков $(Ni, Mn, Co)O_4$ вводил в раствор лимонной кислоты нитраты марганца, никеля и кобальта в молярном отношении 1 : 1. Полученный ксерогель сжигали при 300°C, а затем отжигали при температурах от 400 до 900°C. Они установили, что нанопорошки кубической шпинели NMC формируются и устойчивы при довольно низкой температуре, равной 450°C.

В данной статье представлены результаты исследования по синтезу двойных и тройных оксидов со структурой шпинели через одиночное допирование катионами никеля и парное допирование катионами никеля и кобальта Mn_3O_4 реакцией SCS с использованием глицина и лимонной кислоты. Выполнено исследование окси-

¹ Институт химии твердого тела Уральского Отделения Российской академии наук, 620990 Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, 620108 Екатеринбург, Россия

*E-mail: zhvd@ihim.uran.ru

Таблица 1. Состав и параметры кристаллической решетки оксидов $Ni_xCo_yMn_{(3-x-y)}O_4$

$P = Mn/(Co + Ni + Mn)$	$Ni_xCo_yMn_{(3-x-y)}O_4$	$a, \text{Å}$
Группа I		
0.667	$NiMn_2O_4$	8.3760(2)
0.68	$Ni_{0.946}Mn_{2.054}O_4$	8.3890(5)
0.69	$Ni_{0.923}Mn_{2.077}O_4$	8.3882(4)
0.73	$Ni_{0.8}Mn_{2.2}O_4$	8.3998(7)
0.8	$Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$	8.4388(4)
0.812	$Ni_{0.561}Mn_{2.439}O_4$	8.4439(5)
0.818	$Ni_{0.545}Mn_{2.455}O_4$	8.4410(6)
Группа II		
0.33	$NiCoMnO_4$	8.2779(6)
0.428	$Ni_{0.857}Co_{0.857}Mn_{1.286}O_4$	8.3131(5)
0.5	$Ni_{0.75}Co_{0.75}Mn_{1.5}O_4$	8.3411(4)
0.6	$Ni_{0.6}Co_{0.6}Mn_{1.8}O_4$	8.3786(5)
0.625	$Ni_{0.561}Co_{0.561}Mn_{1.878}O_4$	8.3875(5)
0.636	$Ni_{0.545}Co_{0.545}Mn_{1.91}O_4$	8.3936(8)
Группа III		
0.5	$NiCo_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	8.3121(5)
0.53	$Ni_{0.946}Co_{0.473}Mn_{1.581}O_4$	8.3314(8)
0.57	$Ni_{0.857}Co_{0.4285}Mn_{1.7145}O_4$	8.3575(3)
0.625	$Ni_{0.75}Co_{0.375}Mn_{1.875}O_4$	8.3769(9)

дов с относительной долей атомов марганца $P = Mn/(Co + Ni + Mn)$ от 0.4 до 0.83.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза образцов шпинелей использовали марганец углекислый основной водный $nMnCO_3 \cdot$

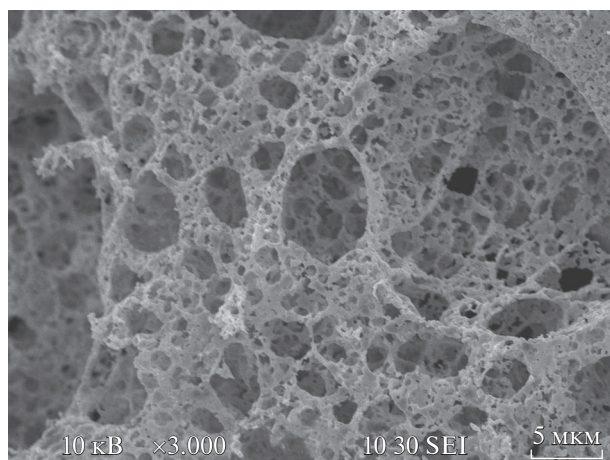


Рис. 1. Морфология порошка шпинели $Ni_{0.6}Co_{0.6}Mn_{1.8}O_4$.

$\cdot mMn(OH)_2 \cdot yH_2O$, растворы нитратов никеля и кобальта. В качестве восстановителя применяли глицин и лимонную кислоту. Масса получаемых оксидов 50 г. После окончания реакции порошки перетирали, отжигали в течение 30 ч при $850^\circ C$ с двумя перешихтовками. Образцы после отжига охлаждали в печи до $100-150^\circ C$. Относительную долю атомов марганца, $P = Mn/(Co + Ni + Mn)$, в составе образцов шпинелей меняли от 0.4 до 0.83.

Структурную и фазовую аттестацию синтезированных образцов проводили методом порошковой рентгенографии на дифрактометре Shimadzu XRD-700, Cu- K_α -излучение, $2\theta = 10-80^\circ$ (Япония). Уточнение кристаллической структуры вели по методу Ритвельда при помощи программного пакета FullProf [9]. Морфология порошков исследована на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6390 LA (Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Считается, что кубическая шпинель $\gamma-Mn_3O_4$ формируется и устойчива в области $900-1350^\circ C$ [10]. Введение катионов никеля или никеля и кобальта в Mn_3O_4 и применение метода SCS позволили получить три серии однофазных смешанных оксидов $Ni_{(1-x)}Mn_{(2+x)}O_4$, $x = 0-0.455$, $Ni_{(1-x)}Co_{(1-x)}Mn_{(1+2x)}O_4$, $x = 0-0.455$, $Ni_{(1-2x)}Co_{(0.5-x)}Mn_{(1.5+3x)}O_4$, $x = 0-0.125$ со структурой шпинели (табл. 1). Все образцы шпинелей имеют близкую морфологию, характерную для оксидов, получаемых реакцией SCS, и представляют собой ажурные агрегаты наночастиц (рис. 1).

В зависимости от содержания атомов никеля и кобальта полученные образцы разделили на 3 группы (табл. 1). В первом приближении, без учета обратимости шпинели, образцы группы I можно рассматривать как производные от марганцевой шпинели $Ni^{2+}(Mn^{3+}Mn^{3+})O_4^{2-}$. С увеличением фактора P от 0.667 до 0.818 постоянная кристаллической решетки a шпинелей возрастает от 8.3760(2) до 8.4410(6) Å. Наблюдаемое увеличение a с уменьшением содержания катиона Ni^{2+} ($r = 0.550 \text{ Å}$) может объясняться тем, что происходит его замещение в тетраэдрических узлах на более крупный катион Mn^{2+} ($r = 0.660 \text{ Å}$) [11]. Зависимость $a = f(P)$ в области гомогенности $Ni_{(1-x)}Mn_{(2+x)}O_4$, $x = 0-0.455$, подчиняется линейному уравнению (1):

$$a = 0.4365P + 8.0869, \text{ Å} \quad (1)$$

Образцы шпинелей серии II, $x = 0-0.455$, $Ni_{(1-x)}Co_{(1-x)}Mn_{(1+2x)}O_4$, изоструктурны составу $Ni^{2+}(Co^{3+}Mn^{3+})O_4$ [6]. Кристаллографические данные образца $NiCoMnO_4$ ($a = 8.2779(6) \text{ Å}$) близки к постоянной кристаллической решетки шпинели, полученной в [6] при $900^\circ C$: $a = 8.2801 \text{ Å}$.

Изменение ее состава ($P = 0.33\text{--}0.636$) можно рассматривать как результат замещения катионов Ni^{2+} в позиции с координационным числом $\text{КЧ} = 4$ и катиона Co^{3+} в позиции с $\text{КЧ} = 6$ катионами Mn^{2+} и Mn^{3+} соответственно. В том и другом случае это приводит к увеличению размеров полиэдров, так как ионные радиусы катионов никеля и кобальта равны 0.550 и 0.545 Å (низкоспиновое состояние), тогда как размеры радиусов катионов марганца в соответствующих степенях окисления +2 и +3 равны 0.670 и 0.580 Å в низкоспиновом состоянии и 0.830 и 0.645 Å в высокоспиновом состоянии соответственно [12]. Зависимость постоянной решетки от увеличения доли марганца P в составе шпинелей серии II выражается уравнением (2):

$$a = 0.3765P + 8.1529, \text{ \AA} \quad (2)$$

Замещением 50% катионов марганца в составе марганцевой шпинели парой катионов $\text{Ni}^{2+} + \text{Co}^{2+}$ в соотношении 2 : 1 был получен третий тип шпинели предполагаемого состава $\text{Ni}^{2+}(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$. По своим кристаллографическим характеристикам ($a = 8.3121(5) \text{ \AA}$) она не отличается от образца, приведенного в [6], $a = 8.3109 \text{ \AA}$. Увеличение в составе шпинелей серии III, $\text{Ni}_{(1-2x)}\text{Co}_{(0.5-x)}\text{Mn}_{(1.5+3x)}\text{O}_4$, $x = 0\text{--}0.125$, доли катионов Mn^{2+} и Mn^{3+} также приводит к увеличению размеров кристаллической решетки с увеличением фактора P от 0.5 до 0.625. Зависимость $a = f(P)$ для шпинелей типа III выражается уравнением (3):

$$a = 0.5215P + 8.0544, \text{ \AA} \quad (3)$$

ВЫВОДЫ

Синтезированы три типа новых твердых растворов замещения на основе шпинелей NiMn_2O_4 , NiCoMnO_4 и $\text{NiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ и определены их кристаллографические параметры. Моделирование размещения d -катионов по двум различным кристаллографическим структурам шпинели проведено в первом приближении, без учета возможных реакций диспропорционирования и инверсии [12]. Наиболее полно они изучены лишь у NiMn_2O_4 . В соответствии с данными А. Díez и соавт. [13] формульный состав для медленно охлажденной шпинели NiMn_2O_4 может быть представлен как $(\text{Ni}_{0.0965}\text{Mn}_{0.865})_{\text{Tl}}[\text{Ni}_{0.865}\text{Mn}_{0.265}\text{Mn}_{0.865}^{4+}]_{\text{Oh}}\text{O}_4$. Расчет фактора влияния размеров катионов или межатомных расстояний в полиэдрах в этом случае существенно осложняется.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН, тема

№ АААА-А19-119031890026-6, и государственным заданием по теме “Поток” № АААА-А18-118020190112-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ma Y., Bahout M., Peña O., Durán P., Moure C.* Magnetic properties of $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ spinels // *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 2004. V. 43. № 3. P. 663–667. <https://doi.org/10.3989/cyv.2004.v43.i3.472>
2. *Schmidt R., Stiegelschmitt A., Roosen A., Brinkman A.W.* Screen printing of co-precipitated $\text{NiMn}_2\text{O}_{4+\delta}$ for production of NTCR thermistors // *Eur. Ceram. Soc.* 2003. V. 23. P. 1549–1558. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00414-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00414-4)
3. *Wang W., Liu X., Gao F., Tian C.* Synthesis of nanocrystalline $\text{Ni}_1\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ powders for NTC thermistor by a gel auto-combustion process // *Ceram. Int.* 2007. V. 33. P. 459–462. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.10.010>
4. *Mariappan C.R., Upadhyay S., Kumar V., Indris S., Ehrenberg H.* Fabrication and characterization of monodispersed $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_4$ mesoporous microspheres for supercapacitor application // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 8. P. 8864–8869. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.071>
5. *Ren Q.-Q., Yu F.-D., Zheng L.-L., Yin B.-Si., Wang Z.-B., Ke K.* Spinel $(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.2})_3\text{O}_4$ nanoparticles as conversion-type anodes for Li- and Na-ion batteries // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 6. P. 7552–7559. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.049>
6. *Zhao H., Liu L., Hu Z., Sun L., Han S., Liu Y., Chen D., Liu X.* Neutron diffraction analysis and electrochemical performance of spinel $\text{Ni}(\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_4$ as anode materials for lithium ion battery // *Mater. Res. Bull.* 2016. V. 77. P. 265–270. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.01.049>
7. *Periasamy P., Kalaiselvi N.* Electrochemical performance behavior of combustion-synthesized $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ lithium-intercalation cathodes // *J. Power Sour.* 2006. V. 159. P. 1360–1364. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.016>
8. *Mhin S., Han H., Kim K.M., Lim J., Kim D., Lee J.-L., Ryu J.H.* Synthesis of $(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_4$ nanopowder with single cubic spinel phase via combustion method // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. P. 13654–13658. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.161>
9. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // *Physica B.* 1993. V. 192. P. 55–69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
10. *Keller M., Dieckmann R.* Defect structure and transport properties of manganese oxides: (II). The nonstoichiometry of hausmannite $(\text{Mn}_{3-\delta}\text{O}_4)$ // *Bell. Bunsenges. Phys. Chem.* 1985. V. 89. № 10. P. 1095–1104. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19850891016>
11. *Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr. Sect. A.* 1976. V. 32.

- P. 751–767.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
12. Воробьев Ю.П. Дефекты лазерных кристаллов и магнитной керамики. Екатеринбург. УрОРАН, 2006. 593 с.
13. Díez A., Schmidt R., Sagua A.E., Frechero M.A., Mate-sanz E., Leon C., Morán E. Structure and physical properties of nickel manganite NiMn_2O_4 obtained from nickel permanganate precursor //J. Europ. Ceram. Soc. 2010. V. 30. P. 2617–2624.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.04.032>

NEW NICKEL-COBALT-MANGANESE SPINELS

V. D. Zhuravlev^{a,#}, L. V. Ermakova^a,

E. A. Sherstobitova^b, and Corresponding Member of the RAS V. G. Bamburov^a

^a Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620990 Ekaterinburg, Russian Federation

^b M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620990 Ekaterinburg, Russian Federation

[#]E-mail: zhvd@ihim.uran.ru

As a result of substitution of manganese cations in the Mn_3O_4 oxide solid solutions of three types of new nickel-cobalt-manganese spinels were synthesized: $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(2+x)}\text{O}_4$, $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_{(1-x)}\text{Mn}_{(1+2x)}\text{O}_4$, $\text{Ni}_{(1-2x)}\text{Co}_{(0.5-x)}\text{Mn}_{(1.5+3x)}\text{O}_4$. Complex oxides are obtained in combustion reactions. The resulting spinels expand the range of materials suitable for use as lithium-ion battery anodes.

Keywords: spinel, manganese-nickel-cobalt oxides, substitution of cations