

Гидротермальный редокс синтез шпинелей кобальта и марганца с использованием нитратов металлов

© Мамедова^{1*} Айгюль Азер кызы, Османова¹⁺ Севиндж Насиб кызы, Агаева¹ Сабир Ага кызы, Меджидов¹ Аждар Акбер оглы и Амирасланов² Имамеддин Раджабали оглы

¹ Институт катализа и неорганической химии им. академика М.Ф. Нагиева Национальной Академии Наук Азербайджана. пр. Г. Джавида, 113. г. Баку, AZ1143. Азербайджанская Республика.

² Институт физики Национальной Академии Наук Азербайджана. пр. Г. Джавида 131.

г. Баку, AZ1143. Азербайджанская Республика. E-mail: o.sevinc1985@rambler.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: гидротермальный синтез, оксиды, шпинельные структуры, литий ионные батареи.

Аннотация

Исследовано гидротермальное восстановление нитратов кобальта, марганца и лития этиленгликолем в интервале температур 100-270 °С с целью получения наноразмерных шпинельных структур. Методами ИК спектроскопии, рентгенофазовой дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии исследован фазовый состав, размеры частиц продуктов реакции и их морфология.

Нами было найдено, что природа продукта взаимодействия нитратов марганца и кобальта с этиленгликолем (ЭГ) зависит от температуры реакции, соотношения нитрат металла: этиленгликоль и времени реакции. В избытке восстановителя при температурах до 140 °С наблюдается образование оксалатов металлов. Основным продуктом гидротермального восстановления нитрата марганца этиленгликолем при температурах 150 и 180 °С является оксид марганца Mn_3O_4 (хаусманит). При 200 °С получается смесь оксида Mn_3O_4 и карбоната марганца $MnCO_3$, а при 220 °С и 240 °С в соответствии с данными рентгенофазового анализа единственным продуктом реакции в обоих случаях является карбонат марганца.

На электронно-микроскопических снимках непрокаленного образца полученного при 200 °С, присутствовали два типа структур: игольчатой формы и шарообразных скоплений. Можно полагать, что эти структуры относятся к фазам Mn_3O_4 (хаусманит) и карбонату марганца $MnCO_3$, соответственно.

Нитрат кобальта при восстановлении этиленгликолем в интервале температур 120-220 °С дает в основном аморфную фазу и на рентгеновских дифрактограммах наблюдаются слабые рефлексы, соответствующие оксиду кобальта Co_3O_4 .

Показано, что при прокалке (при 750 °С) образцов, полученных при восстановлении смеси нитратов кобальта и марганца получается шпинельная фаза состава $(Co,Mn)(Co,Mn)_2O_4$. Это соединение в соответствии с данными энергодисперсионного анализа (ЭДА) имело следующий состав: Mn – 39.1%, Co – 36.8%, O – 24.1%.

Подобным путем получены фазы $Li_2CoMn_3O_8$ и $LiCoO_2$ (со средними размерами частиц 42 нм и 30 нм), которые могут быть использованы в качестве катодов в литиевых батареях.