

Khảo sát tính chất điện hóa của vật liệu spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ứng dụng làm vật liệu điện cực

Nguyễn Văn Hoàng^{1*}, Nguyễn Minh Thảo², Trần Văn Mẫn¹, Lê Mỹ Loan Phụng¹

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

²Trung tâm Phân tích Hóa học, Trường Đại học Đồng Tháp

Ngày nhận bài 5/1/2017; ngày chuyển phản biện 6/1/2017; ngày nhận phản biện 17/1/2017; ngày chấp nhận đăng 7/2/2017

Tóm tắt:

Bài báo trình bày kết quả tổng hợp vật liệu điện cực cấu trúc spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ (LMO) bằng phương pháp thủy nhiệt. Điều kiện tổng hợp tối ưu để đạt được vật liệu có cấu trúc đơn pha, không lẫn tạp chất được khảo sát thông qua sự thay đổi các yếu tố như: Nhiệt độ thủy nhiệt, thời gian, tỷ lệ tác chất, nhiệt độ nung mẫu, thời gian nung... Cấu trúc, thành phần, tính chất hóa lý và điện hóa của vật liệu được xác định qua các phương pháp như: Nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), quét thế vòng tuần hoàn (CV). Điều kiện tổng hợp tốt nhất đối với LMO là tỷ lệ $\text{Li}:\text{Mn} = 4:3$; nhiệt độ thủy nhiệt là 120°C trong 192 giờ, nhiệt độ nung là 500°C trong 6 giờ. Kết quả khảo sát điện hóa cho thấy LMO có khả năng đan cài và phóng thích ion Li^+ thuận nghịch thích hợp làm vật liệu điện cực dương cho pin sạc lithium-ion. Bên cạnh đó, vật liệu cũng thể hiện tốt khả năng tích/phóng điện và tốc độ đan cài ion diễn ra nhanh chóng nên thích hợp cho ứng dụng vật liệu điện cực trong siêu tụ điện hóa.

Từ khóa: $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, pin sạc lithium, siêu tụ điện hóa, spinel, thủy nhiệt.

Chỉ số phân loại: 1.4

Mở đầu

Nhu cầu sử dụng năng lượng ngày càng tăng cùng với vấn đề ô nhiễm môi trường nghiêm trọng tại các nước đang phát triển do sử dụng năng lượng hóa thạch đặt ra cho các nhà khoa học phải nghiên cứu tìm ra các nguồn năng lượng mới, năng lượng tái tạo và sử dụng chúng một cách hiệu quả hơn. Theo đó, việc lưu trữ và chuyển hóa năng lượng để sử dụng khi cần thiết được quan tâm đáng kể. Các nguồn điện hóa học như pin sạc và siêu tụ điện hóa cho thấy tiềm năng tích trữ năng lượng với quy mô lớn, công suất cao [1]. Để nâng cao tính năng của các nguồn điện này như công suất và năng lượng, vật liệu điện cực là một trong những thành phần quan trọng quyết định bên cạnh chất điện giải, màng ngăn, điện cực góp... [2]. Vật liệu điện cực còn giữ vai trò then chốt quyết định tính bền của nguồn điện, giá thành, vùng thế hoạt động, tính thân thiện với môi trường.

Spinel lithi mangan oxid ($\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, $x = 0-0,33$) được nghiên cứu rộng rãi làm vật liệu điện cực [2-14]. Vật liệu LiMn_2O_4 ($x = 0$) đạt được dung lượng cao nhưng dung lượng giảm nhanh qua các chu kỳ phóng/sạc do

hiệu ứng Jahn-Teller của ion Mn^{3+} [8,12,15]. Với cùng cấu trúc lập phương nhưng Mn có số oxy hóa +4, vật liệu $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0,33$) không bị ảnh hưởng bởi hiệu ứng Jahn-Teller. Trong cấu trúc này, ion Li^+ nằm ở vị trí tứ diện 8a và một phần ở vị trí bát diện 16d, phần còn lại được lấp đầy bởi các ion Mn^{4+} , oxy nằm ở vị trí 32e [7, 8]. Sự đan cài Li^+ của vật liệu cho vùng thế phẳng ở $\sim 3,0$ V vs. Li^+/Li , tương ứng với quá trình oxy hóa khử thuận nghịch của cặp $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$.

Vật liệu $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel với acid citric ở pH = 9 có kích thước hạt 50-100 nm dùng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện lai hóa (hybrid capacitor) có dung lượng đạt 20 F/g ở mật độ dòng 4 A/g, năng lượng riêng đạt được là 31,1 Wh/g [6]. Với tác nhân tạo phức glycerin, vật liệu $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ đạt được dung lượng 168 mAh/g khi quét trong khoảng thế 0-1,4 V ở tốc độ 5 mV/s trong chất điện giải Li_2SO_4 1 M và có khả năng phóng sạc hơn 900 chu kỳ với độ mất dung lượng là 1,8% [12]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi thực hiện tổng hợp vật liệu spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ bằng phương pháp thủy nhiệt để đạt được vật liệu có kích thước nano (40-60 nm) thích hợp làm điện cực cho pin

*Tác giả liên hệ: Email: nvhoang@hcmus.edu.vn

Electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ used as electrode materials synthesized by hydrothermal method

Van Hoang Nguyen^{1*}, Minh Thao Nguyen²,
Van Man Tran¹, My Loan Phung Le¹

¹Faculty of Chemistry, University of Science, VNUHCM

²Chemical Analysis Center, Dong Thap University

Received 5 January 2017; accepted 7 February 2017

Abstract:

In this work, lithium manganese oxide (LMO) was successfully synthesized by hydrothermal method. The optimized conditions for LMO synthesis were investigated including molar ratio of precursors, hydrothermal/annealing temperature, calcination time, and so on. The structure, composition, and physical and electrochemical properties of the samples were determined via X-ray diffraction (XRD) technique, atomic absorption spectroscopy (AAS), and cyclic voltammetry (CV). The optimized synthesis conditions of LMO were obtained as follows: a molar ratio of $\text{Li}:\text{Mn} = 4:3$, the hydrothermal temperature of 120°C in 192 hours, and the annealing temperature of 500°C in 6 hours.

The synthesized samples exhibited the excellent reversibility of Li^+ intercalation/deintercalation in the Li-ion system. The high rate properties combined with the good charge storage of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ show a high potential for supercapacitor applications.

Keywords: Li-ion batteries, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, hydrothermal, spinel, supercapacitors.

Classification numbers: 1.4

sạc Li-ion và siêu tụ điện hóa. Các yếu tố ảnh hưởng đến hình thái, cấu trúc và tính chất điện hóa của vật liệu tổng hợp được khảo sát gồm tỷ lệ tiền chất $\text{Li}:\text{Mn}$ và nhiệt độ nung.

Thực nghiệm

Tổng hợp vật liệu $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$

Vật liệu nano spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với tiền chất $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, 99,9%) và $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Kanto, 99%). Quá trình tổng hợp gồm hai giai đoạn: Tạo sản phẩm trung gian Li-birnessite và thủy nhiệt để tạo vật liệu lithi mangan

oxid [4, 14]. Dung dịch LiOH 0,6 M/ H_2O_2 3% được cho nhanh vào dung dịch $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2$ 0,3 M và khuấy mạnh 1000 vòng/phút trong 30 phút sau đó để yên 24 giờ, lọc rửa ba lần với nước khử ion thu được chất trung gian Li-birnessite [14]. Cho $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ và Li-birnessite vào ống teflon (tỷ lệ mol $\text{Li}:\text{Mn} = 1:3 - 6:3$), thêm nước khử ion đến 50% thể tích ống, khuấy đều hỗn hợp trong 15 phút. Cho ống teflon vào bình thủy nhiệt và gia nhiệt 120°C trong 192 giờ. Lọc rửa sản phẩm với nước khử ion, sau đó sấy ở 80°C trong 12 giờ. Sản phẩm sau đó được khảo sát nhiệt độ nung, tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ và thời gian nung là 6 giờ.

Đánh giá đặc trưng lý hóa và tính chất điện hóa của vật liệu

Cấu trúc và hình thái của vật liệu được xác định bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X với bức xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ nm) trên máy D8 Advance (Bruker - Đức), kính hiển vi điện tử quét FESEM S4800 (Hitachi - Nhật) và kính hiển vi điện tử truyền qua TEM H-7100 (Hitachi - Nhật).

Thành phần nguyên tố được xác định bằng kỹ thuật hấp thụ nguyên tử ngọn lửa acetylene/không khí trên thiết bị 240FS AA (Agilent - Mỹ), bước sóng/khe đo lần lượt cho Li và Mn là 670,8 nm/0,1 nm và 279,5 nm/0,2 nm; số oxy hóa của Mn được xác định bằng phương pháp chuẩn độ oxy hóa khử với $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99,9%) và KMnO_4 (Merck, 99,9%) với độ chính xác $\pm 0,02$ [5]. Vật liệu được hòa tan trong một lượng xác định FeSO_4 trong môi trường acid H_2SO_4 và chuẩn độ lượng dư FeSO_4 bằng KMnO_4 .

Tính chất điện hóa của vật liệu được đánh giá dựa vào kỹ thuật quét thế vòng tuần hoàn (CV) trong hệ đo 3 điện cực trong dung dịch điện giải Li_2SO_4 1 M với điện cực đối (CE) lưới Ti, điện cực so sánh (RE) $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ bão hòa ($E = 0,194$ V), điện cực làm việc (WE) platin phủ hỗn hợp gồm $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$:Carbon Vulcan:PVdF được phối trộn theo tỷ lệ 8:1:1. Hỗn hợp được trộn đều trong dung môi NMP, sau đó nhỏ lên điện cực platin đường kính 3 mm và sấy khô ở 80°C . Thế của điện cực được thay đổi từ $E_1 = 0$ đến $E_2 = 1$ V so với RE. Từ kết quả đo CV, điện dung phóng/sạc được tính bằng cách lấy tổng điện lượng phóng/sạc (Q) chia cho vùng thế được khảo sát và khối lượng vật liệu trên điện cực (m) theo công thức:

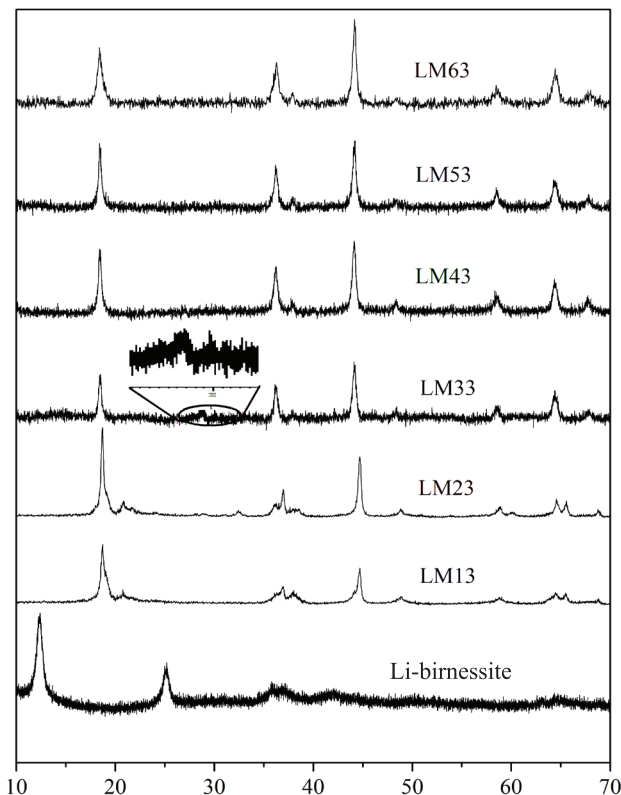
$$C = \frac{Q}{(E_1 - E_2) \times m} = \frac{1}{(E_1 - E_2) \times m} \int I dt$$

với giá trị $I > 0$ là quá trình sạc và $I < 0$ là quá trình phóng.

Kết quả và thảo luận

Ảnh hưởng của tỷ lệ tiền chất Li:Mn

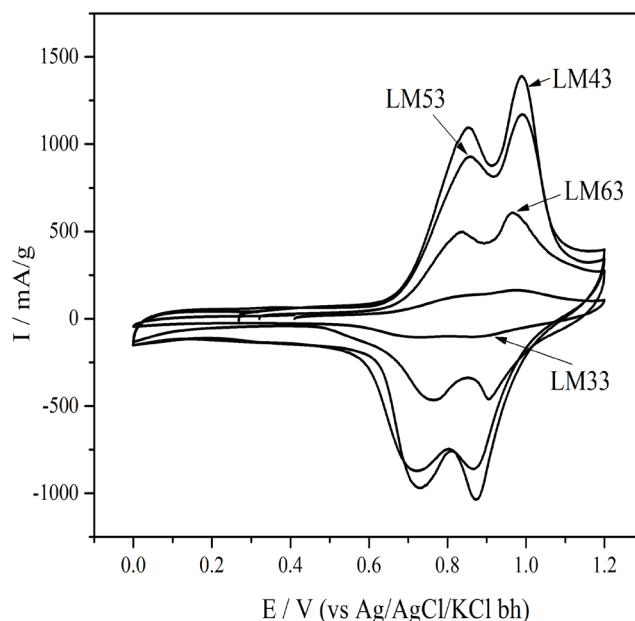
Giản đồ XRD của các mẫu thủy nhiệt ở 120°C trong 192 giờ, nung ở 400°C trong 6 giờ với tỷ lệ mol tiền chất Li:Mn thay đổi từ 1:3 đến 6:3 tương ứng được ký hiệu LM13 đến LM63 được trình bày trong hình 1. Sự kết tủa của Mn^{2+} trong dung dịch ở giai đoạn đầu của quá trình tổng hợp tạo ra hợp chất birnessite $Li_xMnO_2 \cdot nH_2O$ (Li-birnessite). Giản đồ XRD của Li-birnessite có các pic nhiễu xạ chính xuất hiện ở khoảng 12° và 25°. Li-birnessite cấu trúc lớp với các ion Li^+ xen giữa các lớp tinh thể tạo bởi các bát diện MnO_6 [14] và sau khi thủy nhiệt đã chuyển thành spinel $Li_4Mn_5O_{12}$. Khi tỷ lệ Li:Mn tăng lên, pic tạp của Li_2MnO_3 ở 21° mất dần. Các mẫu LM33 đến LM63 đều chỉ xuất hiện các pic đặc trưng cho pha spinel ở các vị trí 18,4°; 35,9°; 37,8°; 44°; 48°; 58,1°; 64° và 67,2°, kết quả này phù hợp với dữ liệu giản đồ chuẩn của $Li_4Mn_5O_{12}$ (JCPDS 46-0810). Trong đó, mẫu LM43 có cường độ các pic cao và rõ nét, bề rộng chân pic hẹp hơn các mẫu LM53, LM63 cho thấy với tỷ lệ Li:Mn = 4:3 cho vật liệu kết tinh tốt, kích thước hạt lớn hơn các tỷ lệ khác.



Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu thay đổi tỷ lệ Li:Mn.

Đường cong quét thể vòng tuần hoàn (CV) ở tốc độ 1 mV/s của các mẫu LM33 đến LM63 được trình bày trong hình 2, trong đó đều xuất hiện 2 cặp pic oxy hóa khử tương ứng với cặp Mn^{4+}/Mn^{3+} ở 1,00/0,83 V và 0,84/0,72 V so với điện cực so sánh RE. Sự xuất hiện của các pic cho thấy vật liệu tích điện theo cơ chế Faraday, tức là có sự tham gia của phản ứng trao đổi điện tử mà ở đây là sự oxy hóa khử của ion Mn, đi kèm với đó là sự đan cài/phóng thích của ion Li^+ trong cấu trúc vật liệu.

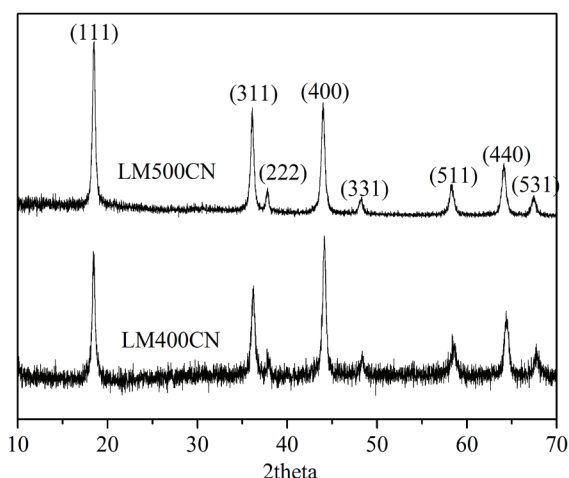
Mẫu LM33 vẫn còn tạp như quan sát qua kết quả XRD (hình 1), đường cong CV có cường độ dòng thấp nhất và các pic oxy khử khó quan sát. Mẫu tổng hợp với tỷ lệ Li:Mn = 4:3 có pic xuất hiện rõ, sắc nét, cường độ cao nhất chứng tỏ vật liệu kết tinh tốt, kích thước hạt phù hợp làm vật liệu điện cực. Ở các mẫu có tỷ lệ Li:Mn cao hơn cường độ bắt đầu giảm xuống.



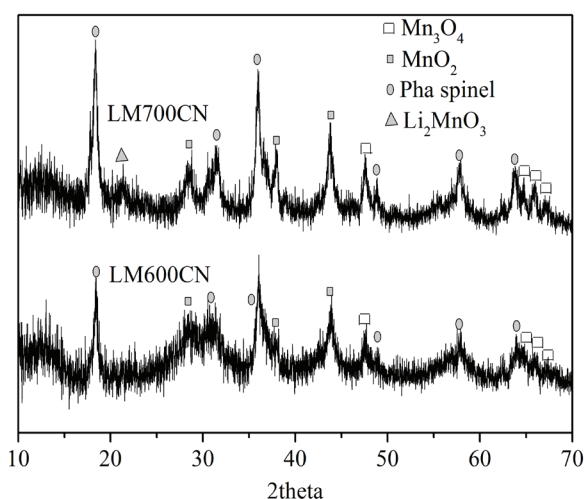
Hình 2. Đường cong CV của các mẫu LM33 đến LM63 ở tốc độ quét 1 mV/s.

Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Quá trình tổng hợp thủy nhiệt được thực hiện với điều kiện như mẫu LM43, sản phẩm thủy nhiệt được tiếp tục nung ở các nhiệt độ 400°C, 500°C, 600°C, 700°C tương ứng được ký hiệu là LM400CN (mẫu LM43), LM500CN, LM600CN, LM700CN. Kết quả nhiễu xạ tia X được trình bày trong hình 3.



a) Mẫu nung 400°C và 500°C.



b) Mẫu nung 600°C và 700°C.

Hình 3. Giản đồ XRD của các mẫu thay đổi nhiệt độ nung, cố định tỷ lệ tiền chất Li:Mn = 4:3, nhiệt độ thủy nhiệt 120°C, thời gian thủy nhiệt 192 giờ.

Khi nhiệt độ nung tăng, cường độ pic nhiễu xạ tăng lên cho thấy vật liệu kết tinh tốt hơn. Tuy nhiên, ở nhiệt độ trên 500°C $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ bắt đầu phân hủy dần tạo ra LiMn_2O_4 , LiMnO_2 , Mn_3O_4 , đồng thời thất thoát O_2 như được phân tích trên giản đồ phân tích nhiệt [4, 16, 17]. Các sản phẩm phân hủy này có thể được nhận thấy trên giản đồ XRD ở 600°C và 700°C (hình 3b). Mẫu nung ở 500°C (LM500CN) cho cấu trúc spinel có độ kết tinh tốt nhất, đường nền thấp, phẳng, cường độ pic cao, hình dạng pic cân đối, vì vậy nhiệt độ nung thích hợp được xác định là 500°C.

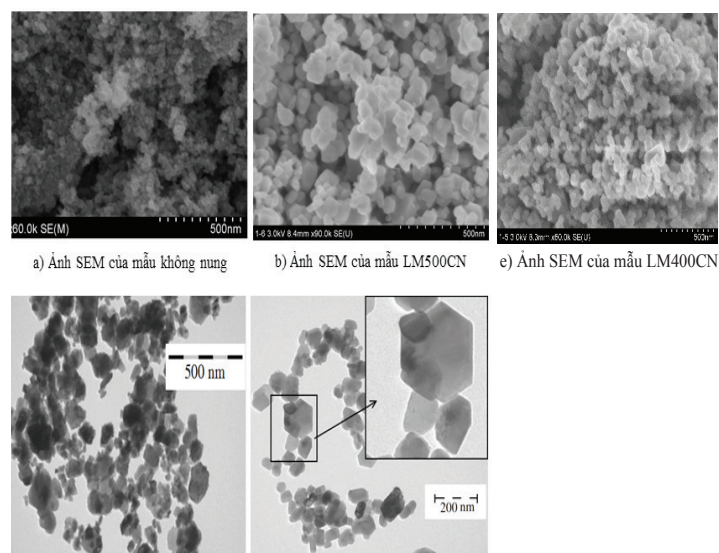
Kết quả phân tích thành phần, xác định số oxy hóa của Mn và thiết lập công thức phân tử của các mẫu khi thay đổi nhiệt độ nung được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Thành phần, số oxy hóa, công thức của các mẫu trong chuỗi thay đổi nhiệt độ nung.

Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ Li:Mn	Số oxy hóa	Công thức phân tử
LM400CN	0,776	$3,99 \pm 0,02$	$\text{Li}_{3,88}\text{Mn}_5\text{O}_{11,92}$
LM500CN	0,798	$3,98 \pm 0,02$	$\text{Li}_{3,99}\text{Mn}_5\text{O}_{11,95}$
LM600CN	0,731	$3,71 \pm 0,02$	$\text{Li}_{3,66}\text{Mn}_5\text{O}_{11,10}$
LM700CN	0,694	$3,67 \pm 0,02$	$\text{Li}_{3,47}\text{Mn}_5\text{O}_{10,91}$
Lý thuyết	0,8	+4	$\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$

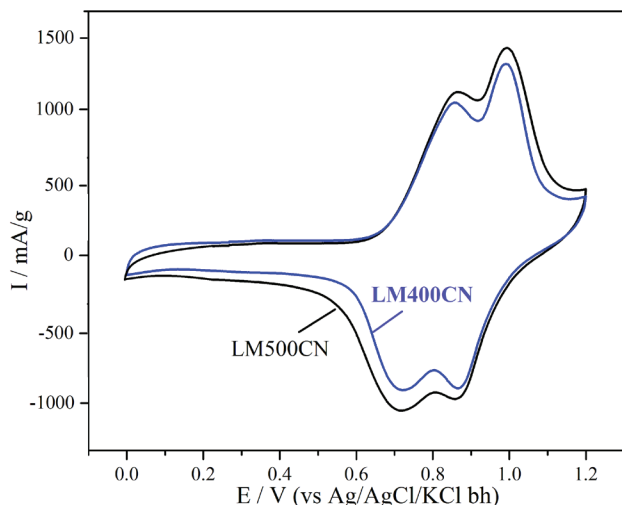
Mẫu LM500CN có tỷ lệ Li:Mn = 0,798 và số oxy hóa của Mn là $3,98 \pm 0,02$ và có công thức phân tử là $\text{Li}_{3,99}\text{Mn}_5\text{O}_{11,95}$, gần với công thức lý thuyết $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$. Sự giảm số oxy hóa của Mn khi tăng nhiệt độ nung và tỷ lệ các nguyên tố càng lệch khỏi công thức lý thuyết cũng được chứng minh từ các kết quả phân tích nhiệt như đã trình bày ở đoạn trên. Theo đó, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ bền nhiệt đến trên 500°C và nhiệt độ càng cao thì trạng thái oxy hóa +3 của Mn càng vượt trội.

Hình thái vật liệu LMO của các mẫu tổng hợp thủy nhiệt, nung ở nhiệt độ 400°C, 500°C và mẫu không nung được trình bày trong ảnh SEM và TEM (hình 4).


Hình 4. Hình thái của mẫu LMO xử lý nhiệt khác nhau.

Vật liệu spinel thu được có kích thước hạt trong khoảng 40-60 nm và tương đối đồng đều. Mẫu nung 500°C (hình 4b) có kích thước hạt lớn hơn so với mẫu nung chỉ 400°C (hình 4e). So với các mẫu được tổng hợp thủy nhiệt ở cùng điều kiện nhưng không được nung sẽ có độ kết tinh kém hơn (hình 4a-c).

Đường cong CV của 2 mẫu LM400CN và LM500CN ở tốc độ quét 1 mV/s trong dung dịch Li_2SO_4 1 M thể hiện trong hình 5 đều có xuất hiện cặp pic oxy hóa khử thuận nghịch của $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ tại vị trí 1,00/0,86 V và 0,86/0,71 V so với RE nhưng mẫu nung ở 500°C có cường độ pic cao hơn.



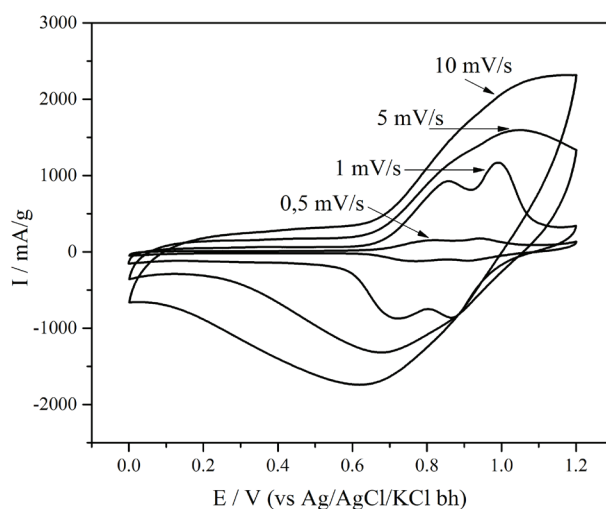
Hình 5. Đường cong CV của LM400CN và LM500CN.

Kết quả tính điện dung phóng/sạc từ phép đo CV của 2 mẫu trong hệ đo 3 điện cực ở tốc độ quét thể vòng tuần hoàn 1 mV/s được trình bày trong bảng 2 cũng cho kết quả phù hợp với điều nhận thấy trên đường cong CV. Điện dung phóng thu được khoảng 150 F/g và giá trị này của mẫu LM500CN cao hơn LM400CN khoảng 2%.

Bảng 2. Điện dung phóng/sạc của mẫu LM400CN và LM500CN.

Ký hiệu mẫu	Điện dung sạc (F/g)	Điện dung phóng (F/g)
LM400CN	184,9	148,2
LM500CN	193,0	151,3

Ảnh hưởng của tốc độ quét thể vòng tuần hoàn đến khả năng đan cài/phóng thích ion Li^+ của mẫu LM500CN được thể hiện trong hình 6. Các tốc độ quét 0,5 mV/s, 1 mV/s, 5 mV/s, 10 mV/s được tiến hành khảo sát. Ở tốc độ quét từ 0,5 mV/s đến 1 mV/s vẫn còn thấy rõ cặp pic oxy hóa khử thuận nghịch của $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. Khoảng cách giữa các pic oxy hóa và khử tương ứng dần rộng khi tăng tốc độ quét. Tốc độ quét từ 5 mV/s trở lên không phân biệt được các pic này và hình dạng của đường cong CV càng bất đối xứng.



Hình 6. Đường cong CV của mẫu LM500CN ở các tốc độ quét khác nhau.

Kết quả tính toán điện dung phóng/sạc của mẫu LM500CN theo tốc độ quét thể vòng tuần hoàn được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Điện dung theo tốc độ quét của mẫu LM500CN.

Tốc độ (mV/s)	Điện dung sạc (F/g)	Điện dung phóng (F/g)
0,5	123,8	83,3
1,0	193,0	151,3
5,0	132,5	129,2
10,0	60,1	99,0

Kết quả cho thấy ở mẫu LM500CN đạt giá trị điện dung lớn nhất với tốc độ quét chậm 1 mV/s. Tốc độ quét thể thấp hơn điện dung thu được thấp hơn. Ngoài ra, khi tốc độ quét thể tăng, giá trị điện dung giảm do ion Li^+ chỉ đan cài/phóng thích ở gần bề mặt mà chưa đi sâu vào trong các hạt vật liệu. Ở tốc độ quét 10 mV/s vật liệu vẫn duy trì hơn 65% giá trị điện dung ở tốc độ 1 mV/s.

Kết luận

Vật liệu spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ đơn pha và cấu trúc ổn định, hoạt tính điện hóa tốt đã được tổng hợp với tỷ lệ tiền chất $\text{Li}:\text{Mn} = 4:3$; nhiệt độ thủy nhiệt là 120°C trong 192 giờ, nhiệt độ thiêu kết là 500°C trong 6 giờ. Kích thước hạt của vật liệu trong khoảng 40-60 nm và các hạt có hình dạng xác định và khá đồng đều. Vật liệu thể hiện tính chất phóng - tích điện và đan cài thuận nghịch ion Li^+ trong Li_2SO_4 1 M ở vùng thế 0-1,2 V và cho giá trị điện dung 100-150 F/g.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh trong khuôn khổ đề tài mã số C2016-18-03 và nhiệm vụ thường xuyên NVTX2016-08-03. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D.P. Dubal, O. Ayyad, V. Ruiz, P. Gomez-Romero (2015), "Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries", *Chem. Soc. Rev.*, **44**, pp.1777-1790.
- [2] B. Scrosati, J. Garche (2010), "Lithium batteries: Status, prospects and future", *J. Power Sources*, **195**, pp.2419-2430.
- [3] C. Masquelier, M. Tabuchi, K. Ado, R. Kanno, Y. Kobayashi, Y. Maki, O. Nakamura, J.B. Goodenough (1996), "Chemical and Magnetic Characterization of Spinel Materials in the LiMn_2O_4 - $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ - $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ System", *J. Solid State Chem.*, **123**, pp.255-266.
- [4] Y. Zhang, H. Wang, B. Wang, H. Yan, A. Ahnizay, M. Yoshimura (2002), "Low temperature synthesis of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ by a hydrothermal method", *Mater. Res. Bull.*, **37**, pp.1411-1417.
- [5] H.M. Wu, J.P. Tu, Y.F. Yuan, X.T. Chen, J.Y. Xiang, X.B. Zhao, G.S. Cao (2006), "One-step synthesis LiMn_2O_4 cathode by a hydrothermal method", *J. Power Sources*, **161**, pp.1260-1263.
- [6] V. Tran, L.T.N. Huynh, C.T. Ha, T.M. Nguyen, M.L.P. Le (2016), "Electrochemical properties of non-stoichiometric nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ for hybrid capacitors", *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, **7**, pp.15012-15020.
- [7] S. Ivanova, E. Zhecheva, D. Nihtianova, M. Mladenov, R. Stoyanova (2013), "Electrochemical intercalation of Li^+ into nanodomain $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ", *J. Alloys Compd.*, **561**, pp.252-261.
- [8] Y. Fu, H. Jiang, Y. Hu, L. Zhang, C. Li (2014), "Hierarchical porous $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ nano/micro structure as superior cathode materials for Li-ion batteries", *J. Power Sources*, **261**, pp.306-310.
- [9] M.J. Lee, S. Lee, P. Oh, Y. Kim, J. Cho (2014), "High Performance LiMn_2O_4 Cathode Materials Grown with Epitaxial Layered Nanostructure for Li-Ion Batteries", *Nano Lett.*, **14**, pp.993-999.
- [10] T. Kanasaku, K. Amezawa, N. Yamamoto (2000), "Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of Li-Mn-spinel", *Solid State Ionics*, **133**, pp.51-56.
- [11] K. Amine, J. Liu, S. Kang, I. Belharouak, Y. Hyung, D. Vissers, G. Henriksen (2004), "Improved lithium manganese oxide spinel/graphite Li-ion cells for high-power applications", *J. Power Sources*, **129**, pp.14-19.
- [12] Y. Zhao, Q. Lai, H. Zeng, Y. Hao, Z. Lin (2013), " $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ prepared using L-lysine as additive and its electrochemical performance", *Ionics*, **19**, pp.1483-1487.
- [13] T. Takada, H. Hayakawa, E. Akiba (1995), "Preparation and Crystal Structure Refinement of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ by the Rietveld Method", *J. Solid State Chem.*, **115**, pp.420-426.
- [14] Q. Feng, Y. Higashimoto, K. Kajiyoshi, K. Yamagisawa (2001), "Synthesis of lithium manganese oxides from layered manganese oxides by hydrothermal soft chemical process", *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, pp.269-271.
- [15] J. Kim, A. Manthiram (1998), "Low Temperature Synthesis and Electrode Properties of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ", *J. Electrochem. Soc.*, **145**, pp.L53-L55.
- [16] M.M. Thackeray, M.F. Mansuetto, C.S. Johnson (1996), "Thermal Stability of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ Electrodes for Lithium Batteries", *J. Solid State Chem.*, **125**, pp.274-277.
- [17] T. Takada, H. Hayakawa, T. Kumagai, E. Akiba (1996), "Thermal Stability and Structural Changes of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ under Oxygen and Nitrogen Atmosphere", *J. Solid State Chem.*, **121**, pp.79-86.