

**PREPARATION OF Mn_3O_4 BASED NANOSTRUCTURED COMPOUND VIA
BASIC MOLTEN SALT METHOD AS ANODE MATERIALS FOR LITHIUM
ION BATTERY**

KHAIRUNNISA BINTI HARIS

**Thesis Submitted in Fulfillment of the Requirement for the Degree of Master of
Science in the School of Fundamental Science Universiti Malaysia Terengganu**

MAY 2015

ABSTRACT

Abstract of thesis presented to the Senate of Universiti Malaysia Terengganu in fulfilment of the requirement for the degree of Master of Science

PREPARATION OF Mn_3O_4 BASED NANOSTRUCTURED COMPOUND VIA BASIC MOLTEN SALT METHOD AS ANODE MATERIALS FOR LITHIUM ION BATTERY

KHAIRUNNISA BT HARIS

2015

Main Supervisor : Mohd Faiz Bin Hassan, Ph.D.

School : Fundamental Science

A novel crystalline nanostructured Mn_3O_4 was successfully synthesized using basic molten salt technique at $300^\circ C$, with a commercial $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ as structuring agent. The formation, structure and morphology of Mn_3O_4 nanopowder were confirmed by thermogravimetric analysis (TGA), X-ray Diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDS). The TGA result revealed that the composite is formed at a low temperature of $300^\circ C$. The synthesized composite structure is a mixture of tetragonal (Mn_3O_4) and orthorhombic (MnO_2) phases. SEM-EDS observations

demonstrated that the morphology of compound consists of a manganese oxide substance, with very fine particles in the form of clusters, where the average size of particles is less than 50 nm. The electrochemical performance of prepared powder was studied. The discharge capacity at 93 mA g^{-1} for the first 10 cycles was in the range of 1645 and 667 mAh g^{-1} . The excellent cycle ability and high-capacity storage of the prepared powder makes it a promising candidate as an anode material for application in rechargeable lithium-ion batteries.

New-mixed manganese–cobalt oxides for lithium battery positive electrode materials were obtained using molten salts synthesis method. The sample was characterized by TGA, XRD, SEM, EDS and charge/discharge measurement. The manganese–cobalt mixed oxides obtained by this procedure was cubic or tetragonal phases. SEM images showed spherical nanoporous aggregates for $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$ and hollow spheres for manganese oxides. The galvanostatic cycling of lithium cells assembled with these materials verified a simultaneous reduction of cobalt and manganese during the first discharge and separation of cobalt and manganese-based products for additional cycling. When compared with binary manganese oxides, a notorious electrochemical enhancement was observed in the mixed oxides. This behavior is a consequence of the synergistic effect of both transition metal elements, associated with the in-situ formation of a nanocomposite electrode material when cobalt was introduced in the manganese oxide composition. Values higher than 400 mAh g^{-1} were sustained after 50 cycles for $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$.

Mn₃O₄-CuO nanocomposite has been successfully prepared by a simple, facile and inexpensive method with low heat treatment at 300°C. The synthesized samples are characterized using XRD, TGA and SEM. XRD and SEM reveals that the composite compose of dense spherical structure with a size range between 50 to 100 nm. The obtained Mn₃O₄-CuO nanocomposite is mixed with 15 and 20 wt. % of carbon black. The initial discharge capacity of the nanocomposite labeled as the sample I and sample II is 1196.4 mAhg⁻¹ and 742.0 mAhg⁻¹ with reversible capacity retention of 186 mAhg⁻¹ and above 600 mAhg⁻¹ after 70 cycles respectively. The excellent electrochemical performance of Mn₃O₄-CuO nanocomposite can be attributed to better interface between two types of metal oxides.

ABSTRAK

Abstrak yang dikemukakan kepada Senat Universiti Malaysia Terengganu sebagai memenuhi keperluan untuk ijazah Master Sains.

PENYEDIAAN SEBATIAN BERSTRUKTUR NANO BERASASKAN Mn_3O_4 MELALUI KAEDAH GARAM LEBUR SEBAGAI BAHAN ANOD UNTUK BATERI ION LITIUM

KHAIRUNNISA BT HARIS

2015

Penyelia Utama : Mohd Faiz Bin Hassan, Ph.D.

Pusat Pengajian : Sains Asas

Satu hablur yang baru berstruktur nano; Mn_3O_4 telah berjaya disintesis dengan kaedah asas garam lebur pada 300°C , menggunakan $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ komersial sebagai ejen penstrukturan. Pembentukan, struktur dan morfologi Mn_3O_4 serbuk nano telah disahkan oleh analisis termo-gravimetrik (TGA), Pembelauan Sinar-X (XRD), mikroskop imbasan elektron (SEM) dan spektroskopi tenaga serakan Sinar-X (EDS). Keputusan TGA menunjukkan bahawa hablur berstruktur nano Mn_3O_4 dibentuk pada suhu serendah 300°C . Struktur yang disintesis ini adalah terdiri daripada fasa gabungan tetragonal

(Mn_3O_4) dan ortorombik (MnO_2). Cerapan SEM-EDS menunjukkan bahawa morfologi serbuk ini terdiri daripada bahan oksida mangan, dengan partikel yang sangat halus dalam bentuk kluster, di mana saiz purata partikel kurang daripada 50 nm. Prestasi elektrokimia daripada serbuk yang disediakan telah dikaji. Kapasiti nyahcas pada 93 mA g^{-1} untuk 10 kitaran pertama adalah dalam lingkungan 1645 dan 667 mAh g^{-1} . Kebolehkitaran dan simpanan kapasiti-tinggi yang sangat baik dari serbuk yang telah disediakan menjadikannya berpotensi sebagai bahan anod untuk aplikasi bateri litium-ion boleh cas semula.

Campuran-baru mangan kobalt-oksida untuk bateri litium sebagai bahan elektrod positif telah diperolehi dengan menggunakan kaedah sintesis garam lebur. Serbuk tersebut telah dicirikan oleh TGA, XRD, SEM, EDS dan prestasi elektrokimia melalui ukuran cas/nyahcas. Fasa mangan kobalt oksida yang diperolehi melalui kaedah ini adalah terdiri daripada sistem kristal tetragonal. Imej SEM menunjukkan kumpulan sfera berongga nano untuk $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$ dan sfera berongga untuk mangan oksida. Kitaran galvanostatik sel litium yang menggunakan bahan-bahan ini telah membuktikan pengurangan serentak kobalt dan mangan dalam nyahcas yang pertama dan pemisahan kobalt dan produk berasaskan mangan di kitaran tambahan. Berbanding dengan oksida mangan dedua, satu peningkatan elektrokimia terkenal telah diperhatikan dalam oksida campuran tersebut. Tingkah laku ini adalah lanjutan daripada kesan sinergi kedua-dua unsur logam peralihan tersebut, yang berkaitan dengan pembentukan komposisi elektrod apabila kobalt diperkenalkan dalam komposit mangan oksida tersebut. Nilai-nilai kapasiti cas/nyahcas melebihi daripada 400 mAh g^{-1} berjaya dikekalkan selepas 50 kitaran untuk komposit $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$.

Mn_3O_4 -CuO campuran nano telah berjaya dihasilkan dengan kaedah mudah dan murah dengan rawatan haba rendah pada $300^\circ C$. Sampel yang telah disintesis dicirikan dengan menggunakan XRD, SEM dan TGA. Pembelauan Sinar-X dan mikroskop imbasan elektron menunjukkan bahawa campuran tersebut terdiri daripada struktur sfera padat dengan jurang saiz antara 50 hingga 100 nm. Campuran Mn_3O_4 -CuO yang diperolehi telah dicampur dengan 15 dan 20% berat karbon hitam. Kapasiti nyahcas awal bahan yang dilabel sebagai sampel I dan sampel II adalah 1196.4 mAhg^{-1} dan 742.0 mAhg^{-1} dengan penyimpanan kapasiti selepas 70 kitaran masing-masing adalah 186 mAhg^{-1} dan melebihi 600 mAhg^{-1} . Prestasi elektrokimia elektrod Mn_3O_4 -CuO yang sangat baik boleh dikaitkan dengan ikatan yang baik antara dua jenis logam oksida tersebut semasa proses penyediaan melalui kaedah leburan garam.