

# TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO SPINEL $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

• Nguyễn Minh Thảo<sup>(\*)</sup>, Phạm Minh Xuân<sup>(\*)</sup>

## Tóm tắt

Vật liệu  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Điều kiện tổng hợp được xác định: tỉ lệ mol Li:Mn = 5:3, nhiệt độ 120°C, 216 giờ, thiêu kết 500°C trong 6 giờ. Vật liệu  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  được phân tích thành phần, cấu trúc, hình thái bằng nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (F-AAS), phổ hồng ngoại (FT-IR), phương pháp xác định carbon trong mẫu rắn (TC), hiển vi điện tử quét (SEM), hiển vi điện tử truyền qua (TEM), đặc trưng tính chất điện hóa bằng kỹ thuật quét thế vòng tuần hoàn (CV). Vật liệu  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  có cấu trúc spinel (Fd3m), kích thước hạt khoảng 40-60 nm, tỉ lệ Li:Mn xác định (F-AAS) là 0,798, số oxy hóa trung bình của Mn trong sản phẩm là  $+3,98 \pm 0,02$ . Vật liệu có khả năng đán cài-phóng thích thuận nghịch ion  $\text{Li}^+$  tốt.

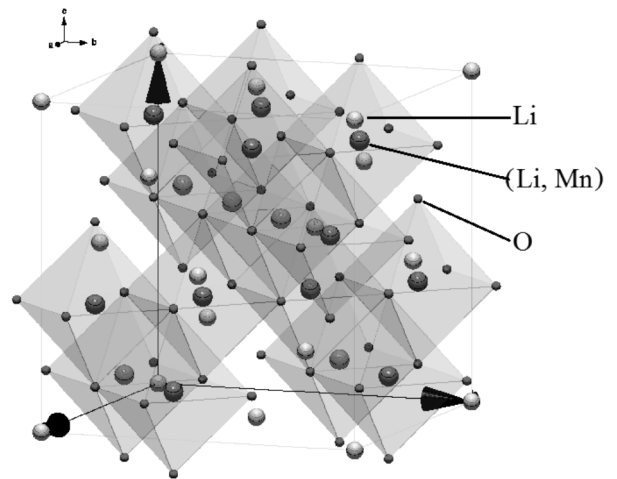
Từ khóa:  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ , nano, spinel, phương pháp thủy nhiệt.

## 1. Mở đầu

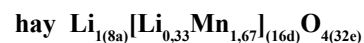
Vật liệu oxide kim loại như  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  được ứng dụng rộng rãi làm vật liệu điện cực cho pin Li-ion do khả năng đán cài-phóng thích ion  $\text{Li}^+$  tốt. Vật liệu lithi mangan oxide dần thay thế cho vật liệu  $\text{LiCoO}_2$  do các ưu điểm vượt trội như giá thành rẻ, dễ tổng hợp, ít độc, thân thiện môi trường [1], [3], [5], [8], [9].

Spinel lithi mangan oxide có thể được viết là  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ . Trong đó, 1 ion  $\text{Li}^+$  chiếm mặt tứ diện 8a, x ion  $\text{Li}^+$  và (2-x) ion mangan chiếm các mặt bát diện 16d. Với giá trị  $x = 0-0,33$ , thành phần vật liệu biến đổi từ  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  đến  $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$  ( $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ) ứng với trạng thái oxy hóa trung bình của mangan tăng từ +3,5 đến +4,0 [8]. Vật liệu  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  đạt được dung lượng cao, nhưng mất dần dung lượng qua các chu kỳ phóng/sạc do hiệu ứng Jahn-Teller của ion  $\text{Mn}^{3+}$  [5]. Ion  $\text{Li}^+$  có thể di chuyển qua các lỗ rỗng hình thành giữa các mặt bát diện và mặt tứ diện. Ngoài ion  $\text{Li}^+$  hiện diện ở mặt tứ diện, ion  $\text{Li}^+$  có thể chèn vào mặt 16c, hình thành pha muối  $[\text{Li}_2]_{16c}[\text{Mn}_2]_{16d}\text{O}_4$ , xảy ra hiệu ứng Jahn-Teller. Pha  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  hình thành có đối xứng bậc 4 và tỉ lệ c/a của ô cơ sở là 1,163. Việc mở rộng kích thước không đồng đều làm giảm độ bền vật liệu, dẫn đến mất dung lượng qua các chu kỳ phóng-sạc. Vật liệu  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  (hay  $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$  với sự thay thế Mn bằng Li lớn nhất ( $x = 0,33$ ), có cấu trúc lập phương tâm khối, thuộc nhóm không gian Fd3m, theo vị trí

Wyckoff, ion  $\text{Li}^+$  nằm ở vị trí 8a tứ diện và 1 phần ở vị trí 16d của mặt bát diện, các ion mangan ở vị trí 16d mặt bát diện, do đó hạn chế ảnh hưởng của hiệu ứng Jahn-Teller tỉ số c/a sau khi biến dạng chỉ là 1,106, nhỏ hơn so với trường hợp của  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  là 1,163.



Hình 1. Cấu trúc của vật liệu  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$



$\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  được tổng hợp bằng phương pháp pha rắn, phương pháp sol-gel, thủy nhiệt [3], [7], [8], [10]. Nhiệt độ để thực hiện phản ứng cao, thời gian phản ứng nhanh, vật liệu tạo thành khó đạt hệ số tỉ lượng, cấu trúc hoàn hảo như mong muốn do vật liệu  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  kém ổn định nhiệt.

Phương pháp thủy nhiệt có thể dùng để tổng hợp vật liệu ở nhiệt độ thấp hơn nhiều so với các phương pháp nung thông thường, thích hợp để tổng hợp vật liệu  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ . Nhóm tác giả Zhang, Y.

<sup>(\*)</sup> Trường Đại học Đồng Tháp.

tổng hợp thành công vật liệu  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  [10] với tỉ lệ Li/Mn là 0,796 và hóa trị trung bình của Mn là 3,96 khi thủy nhiệt ở  $110^\circ\text{C}$  trong 144 giờ. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp thành công vật liệu spinel  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  bằng phương pháp thủy nhiệt và quá trình thiêu kết sản phẩm để tối ưu cấu trúc, thành phần vật liệu.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Hóa chất - Thiết bị và dụng cụ

- Hóa chất:  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Sigma, 98%),  $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Kanto, 99,3%),  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (Merck),  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Merck, 99,5%),  $\text{KMnO}_4$  (Trung Quốc),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% (Trung Quốc).

- Thiết bị và dụng cụ: autoclave Teflon 190 ml, máy khuấy từ IKA (Đức), lò nung Nabertherm (Đức), tủ sấy Memmert (Đức), dụng cụ thủy tinh các loại.

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

Quá trình tổng hợp gồm 2 giai đoạn chính [3], [10]. Các hóa chất sử dụng đều có độ tinh khiết phân tích; hệ thủy nhiệt có dung tích khoảng ~ 200 ml.

*Giai đoạn 1.* Nhỏ từng giọt dung dịch  $\text{LiOH}$  0,6 M/ $\text{H}_2\text{O}_2$  3% vào dung dịch  $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2$  0,3 M với khuấy từ 1000 vòng/phút trong thời gian 30 phút, để yên 24 giờ, lọc rửa 3 lần với nước khử ion (500 ml/lần) thu được chất trung gian Li-birnessite. Lượng  $\text{Li}^+$  nằm giữa các lớp trong birnessite góp phần hình thành vật liệu  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  dễ dàng hơn so với việc đưa toàn bộ  $\text{Li}^+$  từ ngoài vào oxide mangan bằng phương pháp thủy nhiệt. Theo nghiên cứu của nhóm tác giả Feng, Q., vật liệu thu được đạt tỉ lệ Li:Mn ~ 0,8 sau 25 ngày thủy nhiệt ở  $170^\circ\text{C}$  [4].

*Giai đoạn 2.* Cho thêm một lượng  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  vào sản phẩm trung gian (tỉ lệ  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{Mn} = 5:3$ ) và làm đầy 50% thể tích Teflon với nước khử ion, khuấy đều hỗn hợp trong 15 phút. Đem hệ thủy nhiệt đặt vào lò, ổn định nhiệt độ  $120^\circ\text{C}$  trong 216 giờ. Để nguội tự nhiên hệ đến nhiệt độ phòng. Ly tâm, rửa 3 lần với nước khử ion. Lấy mẫu sấy  $80^\circ\text{C}$  trong 12 giờ, tiếp tục thiêu kết mẫu ở  $500^\circ\text{C}$  trong 6 giờ, tốc độ gia nhiệt 10 K/phút. Để nguội mẫu tự nhiên trong lò về nhiệt độ phòng.

Trên đây là điều kiện tối ưu xác định được sau khảo sát nhiều yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  như thời gian thủy nhiệt, nhiệt độ thủy nhiệt, tỉ lệ mol Li:Mn, nhiệt độ thiêu kết...

### 2.3. Phương pháp nghiên cứu

Các đặc trưng của vật liệu  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét trên thiết bị FE SEM S4800 Hitachi - Nhật Bản, kính hiển vi điện tử truyền qua TEM H-7100 Hitachi - Nhật Bản, nhiễu xạ tia X điện cực đối  $\text{CuK}_\alpha$  trên thiết bị D8 Advance, Bruker - Đức với  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ;  $2\theta = 10-70^\circ$ ; tốc độ quét 0,25 %/s.

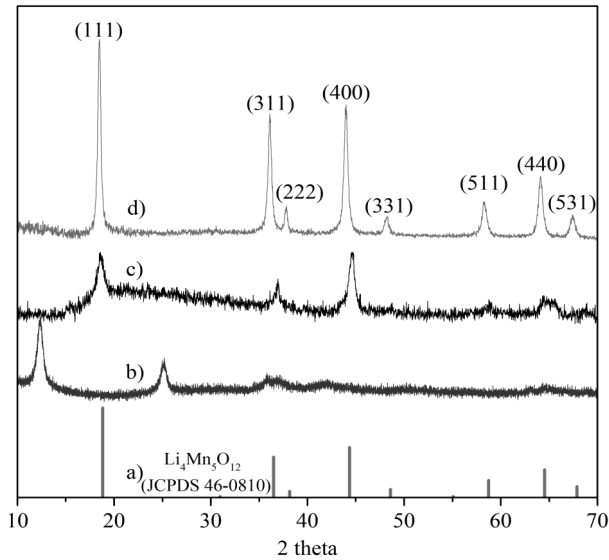
Sự loại bỏ gốc  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  được xác nhận bằng phổ hồng ngoại FT-IR trên thiết bị Tensor 27 - Bruker và phương pháp xác định tổng carbon trên thiết bị TOC1030S - OI Analytical.

Thành phần nguyên tố và số oxy hóa của chúng được xác định bằng kỹ thuật hấp thụ nguyên tử ngọn lửa acetylen/không khí trên thiết bị AA240FS - Agilent, bước sóng/khe đo lần lượt cho Li và Mn là 670,8 nm/0,1 nm và 279,5 nm/0,2 nm; chuẩn độ oxy khử để xác định số oxy hóa của mangan [9]. Kết hợp các kết quả thu được, lập được công thức thực nghiệm của vật liệu.

Tính chất điện hóa của vật liệu được đánh giá dựa vào kỹ thuật quét thế vòng tuần hoàn với hệ 3 điện cực (điện cực đối là lưới Ti, điện cực so sánh  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  bão hòa, điện cực làm việc là Pt phủ hỗn hợp  $\text{C}_{\text{vulcan}}:\text{PVDF}:\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12} = 1:1:8$  trong dung môi NMP, chất điện giải  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  1 M.

### 3. Kết quả và thảo luận

Giải đồ nhiễu xạ tia X của sản phẩm trung gian (Hình 2b) có các pic ở vị trí  $2\theta \sim 12,6^\circ$  (001),  $25,5^\circ$  (002) đặc trưng cho cấu trúc birnessite  $\text{Li}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  (JCPDS 50-009). Birnessite có cấu trúc lớp, nhóm không gian C2/m, mặt (001) có khoảng cách  $d \sim 7 \text{ \AA}$ , khoảng cách giữa các lớp khá rộng, có thể chứa sẵn nhiều ion  $\text{Li}^+$ . Lượng  $\text{Li}^+$  có trong cấu trúc sẽ tiếp tục tham gia vào quá trình thủy nhiệt, giúp lượng  $\text{Li}^+$  đan cài trong cấu trúc oxide mangan tăng dễ dàng hơn nếu đưa trực tiếp từ ngoài vào, khả năng hình thành vật liệu  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  tốt hơn.



**Hình 2. Giảm độ nhiễu xạ tia X**

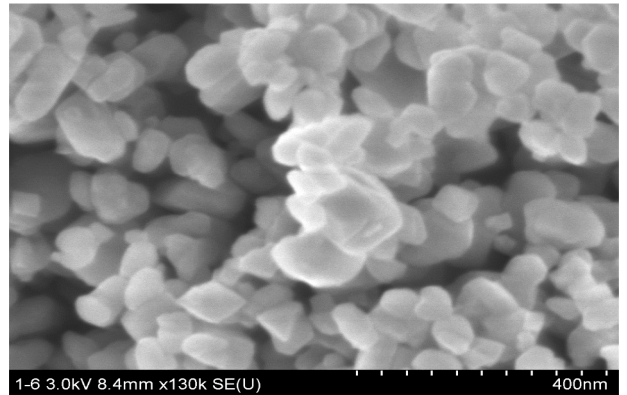
Ghi chú:

- a) Mũi nhiễu xạ tia X của  $Li_4Mn_5O_{12}$  chuẩn
- b) Tiền chất trung gian Li-birnessite
- c) Sản phẩm sau thủy nhiệt 120°C, 216 giờ
- d) Mẫu c) đem nung 500°C, 6 giờ (LM5006)

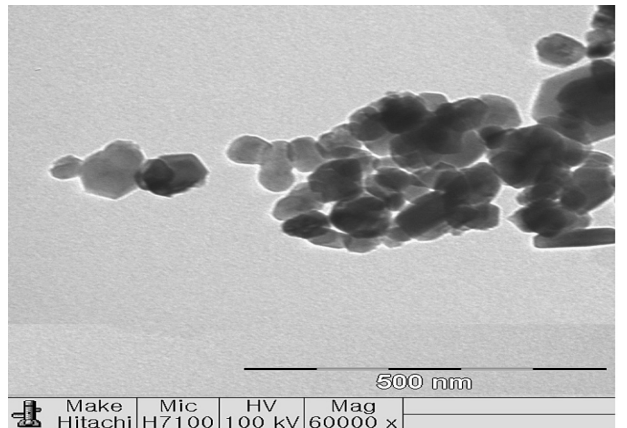
Mẫu sau thủy nhiệt 120°C trong 216 giờ cho giảm độ nhiễu xạ tia X như Hình 2c, các pic đặc trưng của Li-birnessite biến mất hoàn toàn, các pic đặc trưng cho pha spinel xuất hiện ở góc nhiễu xạ  $2\theta \sim 18^\circ, 36^\circ, 44^\circ, 58^\circ, 64^\circ$  với cường độ thấp, vẫn còn thiếu một số pic của pha spinel. Vật liệu lithi mangan oxide hình thành sau thủy nhiệt chưa có được cấu trúc spinel hoàn chỉnh.

Mẫu sau thủy nhiệt được thiêu kết ở nhiệt độ 500°C trong 6 giờ (LM5006) cho giảm độ nhiễu xạ tia X (như Hình 2d) với các pic đặc trưng cho pha spinel, giá trị góc nhiễu của các pic lần lượt  $2\theta \sim 18^\circ, 36^\circ, 38^\circ, 44^\circ, 48^\circ, 58^\circ, 64^\circ, 67^\circ$  phù hợp với dữ liệu phổ chuẩn của  $Li_4Mn_5O_{12}$  (JCPDS 46-0810) (Hình 2a). Cường độ pic cao, cân đối cho thấy vật liệu kết tinh tốt, bề rộng chân pic rộng, vật liệu có kích thước hạt bé, kích thước nano.

Kết quả tính kích thước hạt của mẫu LM5006 bằng phương trình Debye - Scherrer dựa vào dữ liệu nhiễu xạ tia X [2], hạt có kích thước  $\sim 31,9$  nm, khá phù hợp với kết quả xác định đặc trưng hình thái của vật liệu bằng hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM).



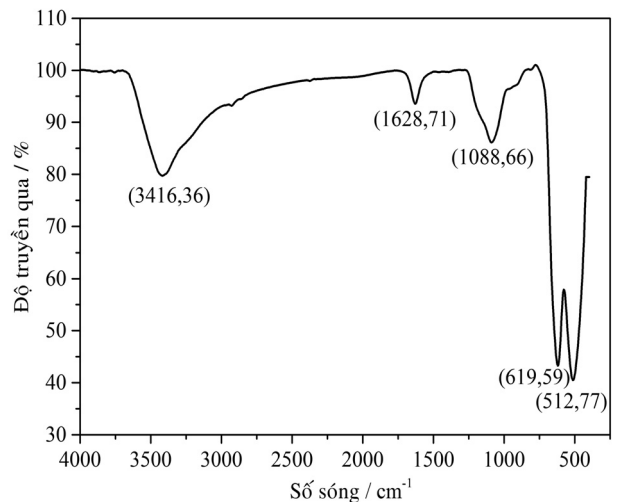
**Hình 3. Ảnh SEM của mẫu LM5006**



**Hình 4. Ảnh TEM của mẫu LM5006**

Qua ảnh SEM, TEM cho thấy vật liệu spinel thu được sau thiêu kết có kích thước hạt khá đồng đều, khoảng 40 - 60 nm.

Phổ hồng ngoại của mẫu LM5006 được trình bày trong Hình 5.



**Hình 5. Phổ hồng ngoại của mẫu LM5006**

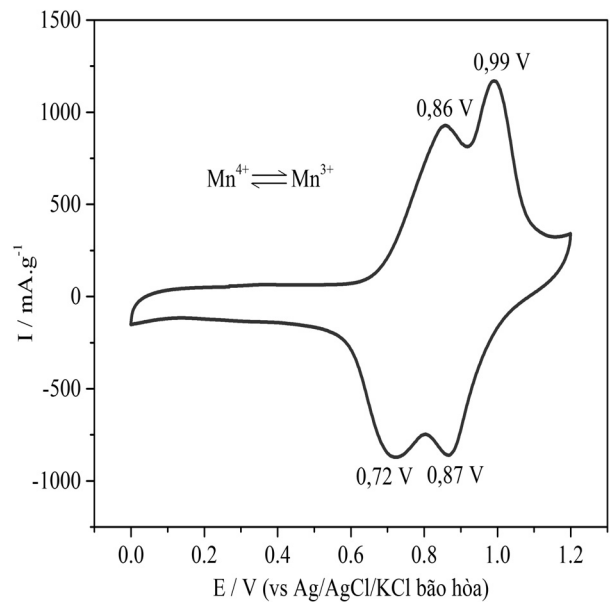
Kết quả FT-IR của mẫu LM5006 cho thấy vật liệu sau khi nung đã loại bỏ được tiền chất acetate. Trên hình cho các đỉnh hấp thụ ở 3416, 1628, 1088, 619, 512  $\text{cm}^{-1}$ . Vùng 3416  $\text{cm}^{-1}$  có thể quy cho dao động của nhóm O-H (stretch). Vùng hấp thụ 1628, 1088  $\text{cm}^{-1}$  được quy cho dao động của nhóm O-H (bend). Các nhóm OH này là nhóm OH của nước được hấp thụ trên bề mặt. Vùng 619, 512  $\text{cm}^{-1}$  là dao động của liên kết Mn-O (stretch). Tiền chất ban đầu được sử dụng là  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , nước khử ion. Sau khi thủy nhiệt, lọc rửa, ngâm acid acetic, rửa lại bằng nước DI. Sau quy trình tổng hợp, rửa, sấy, nung, mẫu thu được không quan sát thấy dao động của các liên kết C-H, C-O, C-C, C=O, chứng tỏ mẫu đã loại được các gốc hữu cơ tiền chất và lượng acid dư khi rửa. Kết quả xác định hàm lượng carbon tính được  $\sim 0,0\%$ , cho thấy không phát hiện sự hiện diện của carbon trong mẫu sau thiêu kết.

Phân tích thành phần nguyên tố Li, Mn bằng phổ hấp thụ nguyên tử dùng ngọn lửa acetylene/không khí (F-AAS) thu được tỉ lệ Li:Mn  $\sim 0,798$ , phần  $\text{Li}^+$  còn lại phân tán trong thể tích dung dịch; kết hợp với chuẩn độ ngược Mn trong vật liệu với  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [6], số oxy hóa trung bình của Mn được xác định là  $+3,98 \pm 0,02$ . Số oxy hóa của Mn trong vật liệu cao hơn sản phẩm trung gian, điều này do trong hệ thủy nhiệt vẫn còn 50% không khí, góp phần làm tăng số oxy hóa của mangan trong quá trình thủy nhiệt [3]. Công thức thực nghiệm thu được của vật liệu là  $\text{Li}_{3,99}\text{Mn}_5\text{O}_{11,95}$ , khá phù hợp với công thức lý thuyết dự kiến ban đầu là  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ .

Khảo sát tính chất đán cài-phóng thích ion  $\text{Li}^+$  của vật liệu nano spinel  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  trong dung dịch  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  1 M, tốc độ quét thế 1 mV/s. Đường cong quét thế vòng tuần hoàn thu được như Hình 6. Cường độ dòng khá cao, cho thấy ion  $\text{Li}^+$  có khả năng di chuyển dễ dàng trong cấu trúc đường hầm của vật liệu. Vật liệu tạo thành có cấu trúc spinel khá hoàn hảo.

#### Tài liệu tham khảo

- [1]. Lâm Thị Xuân Bình, Lê Mỹ Loan Phụng, Nguyễn Thị Phương Thoa (2009), “Bước đầu điều chế và khảo sát vật liệu Spinel Liti-Mangan-Oxit làm cực dương cho pin sạc Liti-Ion”, *Tạp chí Phát triển Khoa học & Công nghệ - Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh*, Tập 12 (Số 10), tr. 64-71.
- [2]. Burton, A. W., Ong, K., Rea, T., Chan, I. Y. (2009), “On the estimation of average crystallite



**Hình 6. Đường cong quét thế vòng tuần hoàn của vật liệu LM5006 trong  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  1 M, tốc độ quét thế 1 mV/s**

Trên đường cong quét thế vòng tuần hoàn của mẫu LM5006, cặp pic oxy hóa - khử ở 0,86 V/0,99 V và 0,87 V/0,72 V đặc trưng cho cặp oxy hóa khử  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ . Cặp pic xuất hiện khá rõ cho thấy quá trình đán cài-phóng thích ion  $\text{Li}^+$  ở mặt tứ diện 8a và mặt bát diện 16d diễn ra thuận nghịch tốt.

#### 4. Kết luận

Vật liệu spinel  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Điều kiện tổng hợp được xác định là  $120^\circ\text{C}$  trong 216 giờ với tỉ lệ mol tiền chất Li:Mn = 5:3, thiêu kết ở  $500^\circ\text{C}$  6 giờ. Vật liệu có độ kết tinh tốt, kích thước hạt khoảng 40-60 nm. Vật liệu  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  đán cài thuận nghịch  $\text{Li}^+$  với cặp pic oxy hóa khử đặc trưng của  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ , vật liệu có tiềm năng ứng dụng làm vật liệu cathod cho nguồn điện Li-ion.

**Lời cảm ơn:** Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi Trường Đại học Đồng Tháp với đề tài mã số CS2015.01.02.

size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 117 (1-2), p. 75-90.

[3]. Feng, Q., Higashimoto, Y., Kajiyoshi, K., Yanagisawa, K. (2001), “Synthesis of lithium manganese oxides from layered manganese oxides by hydrothermal soft chemical process”, *Journal of Materials Science Letters*, 20 (3), p. 269-271.

[4]. Feng, Q., Kanoh, H., Miyai, Y., Ooi, K. (1995), “Hydrothermal Synthesis of Lithium and Sodium Manganese Oxides and Their Metal Ion Extraction/Insertion Reactions”, *Chemistry of Materials*, 7 (6), p. 1226-1232.

[5]. Fu, Y., Jiang, H., Hu, Y., Zhang, L., Li, C. (2014), “Hierarchical porous  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  nano/micro structure as superior cathode materials for Li-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, (261), p. 306-310.

[6]. Hon, Y. M., Lin, S. P., Fung, K. Z., Hon, M. H. (2002), “Synthesis and characterization of nano- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  powder by tartaric acid gel process”, *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (5), p. 653-660.

[7]. Takada, T., Hayakawa, H., Akiba, E. (1995), “Preparation and Crystal Structure Refinement of  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  by the Rietveld Method”, *Journal of Solid State Chemistry*, 115 (2), p. 420-426.

[8]. Thackeray, M. M., de Picciotto, L. A., de Kock, A., Johnson, P. J., Nicholas, V. A., Adendorff, K. T. (1987), “Spinel electrodes for lithium batteries — A review”, *Journal of Power Sources*, 21 (1), p. 1-8.

[9]. Wu, H. M., Tu, J. P., Yuan, Y. F., Chen, X. T., Xiang, J. Y., Zhao, X. B., Cao, G. S. (2006), “One-step synthesis  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode by a hydrothermal method”, *Journal of Power Sources*, 161 (2), p. 1260-1263.

[10]. Zhang, Y., Wang, H., Wang, B., Yan, H., Ahniyaz, A., Yoshimura, M. (2002), “Low temperature synthesis of nanocrystalline  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  by a hydrothermal method”, *Materials Research Bulletin*, 37 (8), p. 1411-1417.

## NANO SPINEL $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ MATERIAL SYNTHESIZED BY HYDROTHERMAL METHOD

### Summary

$\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  material has been successfully synthesized by hydrothermal method. Synthesis conditions are: Li:Mn molar ratio 5:3, temperature at 120°C, 216 hours, calcinating at 500°C for 6 hours. The obtained material was analysed its components, characterized by X-ray diffraction (XRD), flame atomic adsorption spectrometry (F-AAS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Total Carbon (TC), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Cyclic Voltammetry technique (CV). The obtained  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  material has spinel structure (Fd3m), crystal size in 40-60 nm, Li:Mn ratio ~ 0,798, average valence of Mn in product is  $3.98 \pm 0.02$ . Li-ions can reversibly insert-extract in  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  material in well.

Keywords:  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ , nano, spinel, hydrothermal method.

Ngày nhận bài: 11/10/2016; Ngày nhận lại: 09/11/2016; Ngày duyệt đăng: 08/12/2016.