

УДК 546.06

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Li–Mn–Eu–O

© 2023 г. Г. А. Бузанов^{1,*}, Г. Д. Нипан¹

Представлено академиком РАН Н.Т. Кузнецовым 02.02.2023 г.

Поступило 05.03.2023 г.

После доработки 03.05.2023 г.

Принято к публикации 17.05.2023 г.

Впервые исследованы фазовые равновесия в системе Li–Mn–Eu–O в интервале температур 700–1000°C, и в рамках треугольника Li–Mn–Eu построена концентрационная диаграмма при парциальном давлении кислорода 21 кПа. Разрез LiEuO_2 – Li_2MnO_3 можно представить как квазибинарный, в отличие от разрезов LiEuO_2 – LiMnO_2 и LiEuO_2 – LiMn_2O_4 . Установлено, что для шпинели LiMn_2O_4 ($Fd\bar{3}m$) изоморфное замещение Eu не превышает 2 мол. %, а в случае Li_2MnO_3 ($C2/m$) происходит разрушение однофазности.

Ключевые слова: фазовые равновесия, литий-ионные аккумуляторы, манганиты, оксидные шпинели, твердофазный синтез

DOI: 10.31857/S2686953523700279, EDN: BUUIEO

ВВЕДЕНИЕ

Стремление избавиться от токсичных и дорогостоящих кобальта и никеля в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) привело материаловедов к нестехиометрическим фазам на основе LiMnO_2 ($Pmnm$), LiMn_2O_4 ($Fd\bar{3}m$) и Li_2MnO_3 ($C2/m$), кристаллические структуры которых позволяют обратимо интеркалировать и деинтеркалировать литий [1].

Однако для системы Li–Mn–O характерно разрушение однофазности при незначительных изменениях температуры и парциального давления кислорода, а также склонность к образованию метастабильных состояний [2]. Сохранить гомогенность оксидных фаз, в ряде случаев, позволяют ограниченные твердые растворы, образующиеся при введении добавок, и при использовании оксидов редкоземельных металлов замещение 1–2% марганца не только стабилизирует фазу, но и улучшает характеристики материалов ЛИА. При синтезе образцов $\text{LiMn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$) гидротермальным методом изоморфное замещение Mn на Y со стабилизацией ромбической модификации манганита происходит до $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{0.969}\text{Y}_{0.031}\text{O}_2$ [3], и, например, после 60 циклов заряд-разряд удельная емкость Q_{60}

для $\text{Li}_{0.99}\text{Mn}_{0.979}\text{Y}_{0.021}\text{O}_2$ составляет 226.3 мА ч г^{–1} (ток разряда $I = 50$ мА г^{–1}), что в 3 раза превышает Q_{60} для LiMnO_2 [3]. Применение золь-гель метода для синтеза $\text{LiMn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) не позволяет получить однофазный материал даже при введении 2% La [4], однако, композит с 4% La обеспечивает стабильную циклируемость, и Q_{20} находится на уровне 100 мА ч г^{–1} [4]. В результате темплатного синтеза $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$) образуются композиты, и $\text{LiMn}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_2$ имеет наилучшие характеристики после 30 циклов заряд-разряд [5]. Как и в случае LiMnO_2 , для шпинели LiMn_2O_4 возможно замещение около 1 ат. % Mn на Y. Образцы $\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_{1.93}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_{1.91}\text{Y}_{0.04}\text{O}_4$, приготовленные с помощью реологической фазовой реакции (90–100, 580 и 750°C), продемонстрировали стабильную циклируемость ($I = 1$ мА см^{–2}) с $Q_{65} \sim 94\%$ от Q_1 ($Q_1 \sim 126$ мА ч г^{–1}) для $\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_{1.93}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$ [6]. Твердофазный синтез с использованием в качестве прекурсоров $\text{LiMnC}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})$ и Y_2O_3 (80–100 и 780°C) позволил получить однофазную шпинель $\text{LiMn}_{1.975}\text{Y}_{0.025}\text{O}_4$, для которой емкость снизилась на 34.37% после 60 циклов заряд-разряд ($Q_1 = 128$ мА ч г^{–1}, $I = C/20$), а для композита $\text{LiMn}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_4$ разрядная емкость Q_1 составила 91 мА ч г^{–1} [7]. Поликристаллы $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$), образовавшиеся после выпаривания солей (100°C) с последующим разложением (400°C) и отжигом (650–950°C), оставались однофазными до $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.97}\text{Sc}_{0.03}\text{O}_4$.

¹Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119071 Москва, Россия

*E-mail: gbuzanov@yandex.ru

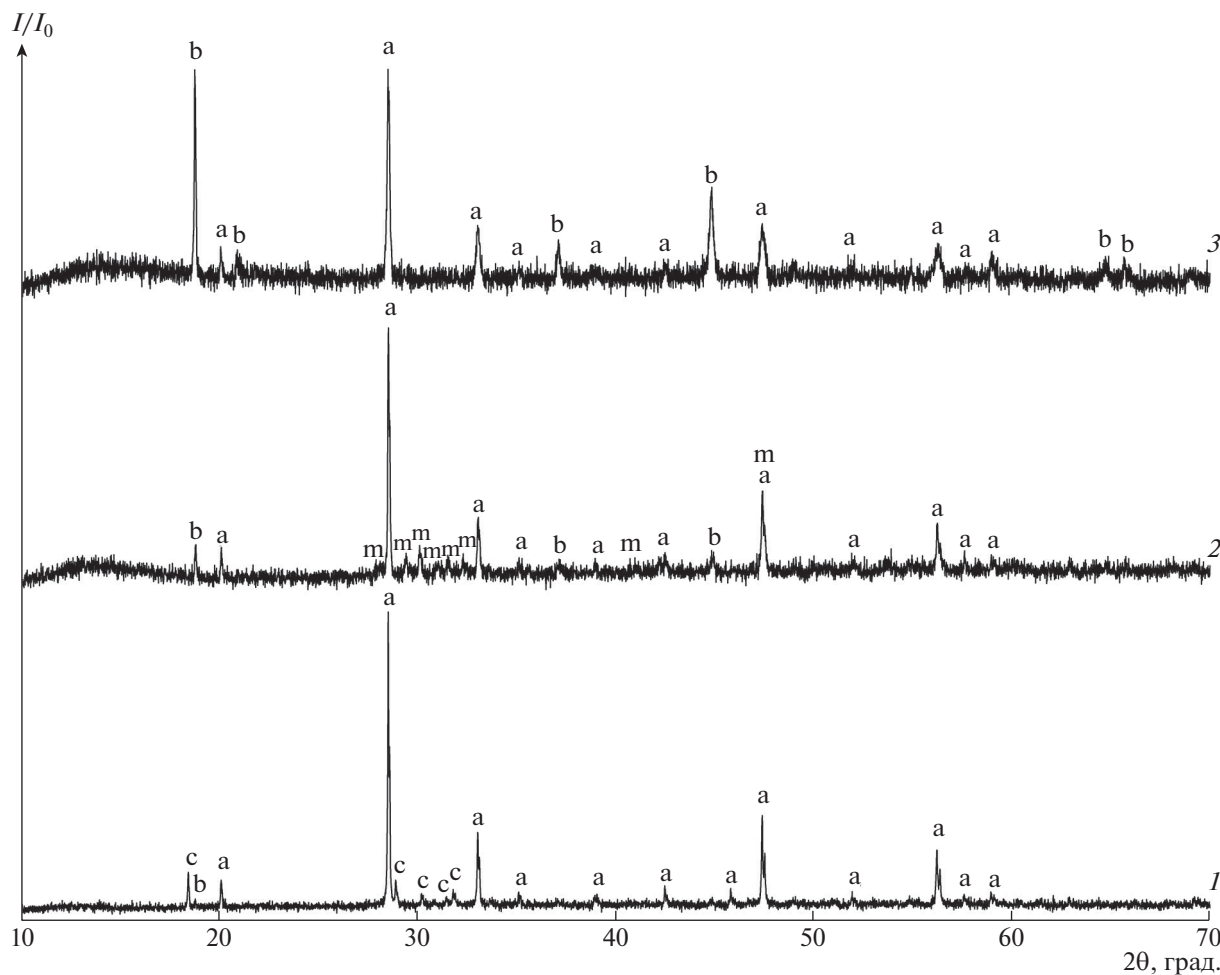


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, принадлежащих разрезу $\text{LiEuO}_2\text{--Li}_2\text{MnO}_3$, синтезированные на воздухе. Брутто-состав по компонентам-металлам (Li : Mn : Eu соответственно): 1.1 : 0.9 : 0.1 (800°C , 2 ч) (1), 1.3 : 0.7 : 0.3 (1100°C , 2 ч) (2), 1.8 : 0.8 : 0.2 (1000°C , 2 ч) (3). Обозначения: a – Eu_2O_3 , b – Li_2MnO_3 , c – LiEuO_2 , m – моноклинная модификация Eu_2O_3 .

Наилучшую разрядную емкость $Q_{30} = 101.2 \text{ мА ч г}^{-1}$ ($Q_1 = 122.7 \text{ мА ч г}^{-1}$, $I = 1 \text{ мА см}^{-2}$) показал образец $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.9}\text{Sc}_{0.01}\text{O}_4$, отожженный при 850°C [8], и при использовании другого редкоземельного металла в $\text{LiMn}_{1.9}\text{RE}_{0.01}\text{O}_4$ (RE = Y, La, Gd) электрохимические показатели снизились в случае Y или резко упали в случае La, Gd [8]. При твердофазном синтезе с предварительной механоактивацией и последующим отжигом (450 и 950°C) образцов $\text{LiMn}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_4$ (RE = La, Ce, Nd, Sm; $x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$) однофазность сохраняется до $x = 0.05$, но не исключено, что область гомогенности может быть большей, так как параметр кубической решетки a ($x = 0.1$) $< a$ ($x = 0.05$), при общей тенденции снижения a и улучшения циклируемости с ростом содержания RE [9]. Величины Q_{100} ($I = 0.5\text{C}$) для $\text{LiMn}_{1.9}\text{RE}_{0.1}\text{O}_4$ сохраняют от начальных значений Q_1 ($99\text{--}100 \text{ мА ч г}^{-1}$): 97% (La), 93% (Ce), 96% (Nd) и 94% (Sm), что значительно превосходит $Q_{100} = 77.8\%$ от Q_1 ($Q_1 \sim 120 \text{ мА ч г}^{-1}$)

для LiMn_2O_4 [9]. Снижение конечной температуры отжига ($450, 650$ и 750°C) при твердофазном синтезе заметно ограничивает возможность изоморфного замещения до $x < 0.01$ для серии $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ ($x = 0\text{--}0.03$), однако наилучшими электрохимическими характеристиками обладает композит $\text{LiMn}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_4$ ($Q_1 = 119.6 \text{ мА ч г}^{-1}$ и $Q_{50} = 108.5 \text{ мА ч г}^{-1}$, $I = 0.55 \text{ мА см}^{-2}$) [10]. Использование золь-гель методики синтеза с отжигом на воздухе или в азоте, а затем на воздухе ($150, 300$ и 700°C) не приводит к гомогенному замещению в образцах $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03$), но после 150 циклов заряд-разряд ($I = 1\text{C}$) потеря емкости составляет 4–8% [11]. Метод соосаждения с последующим синтезом при 600 и 850°C для $\text{LiMn}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$ ($x = 0.02$ и 0.05) позволил получить гомогенный образец $\text{LiMn}_{1.98}\text{Sm}_{0.02}\text{O}_4$, который не обладал заметным электрохимическим преимуществом по сравнению с LiMn_2O_4 [12]. Элементарная ячейка шпинели $\text{LiMn}_{2-x}\text{Tb}_x\text{O}_4$

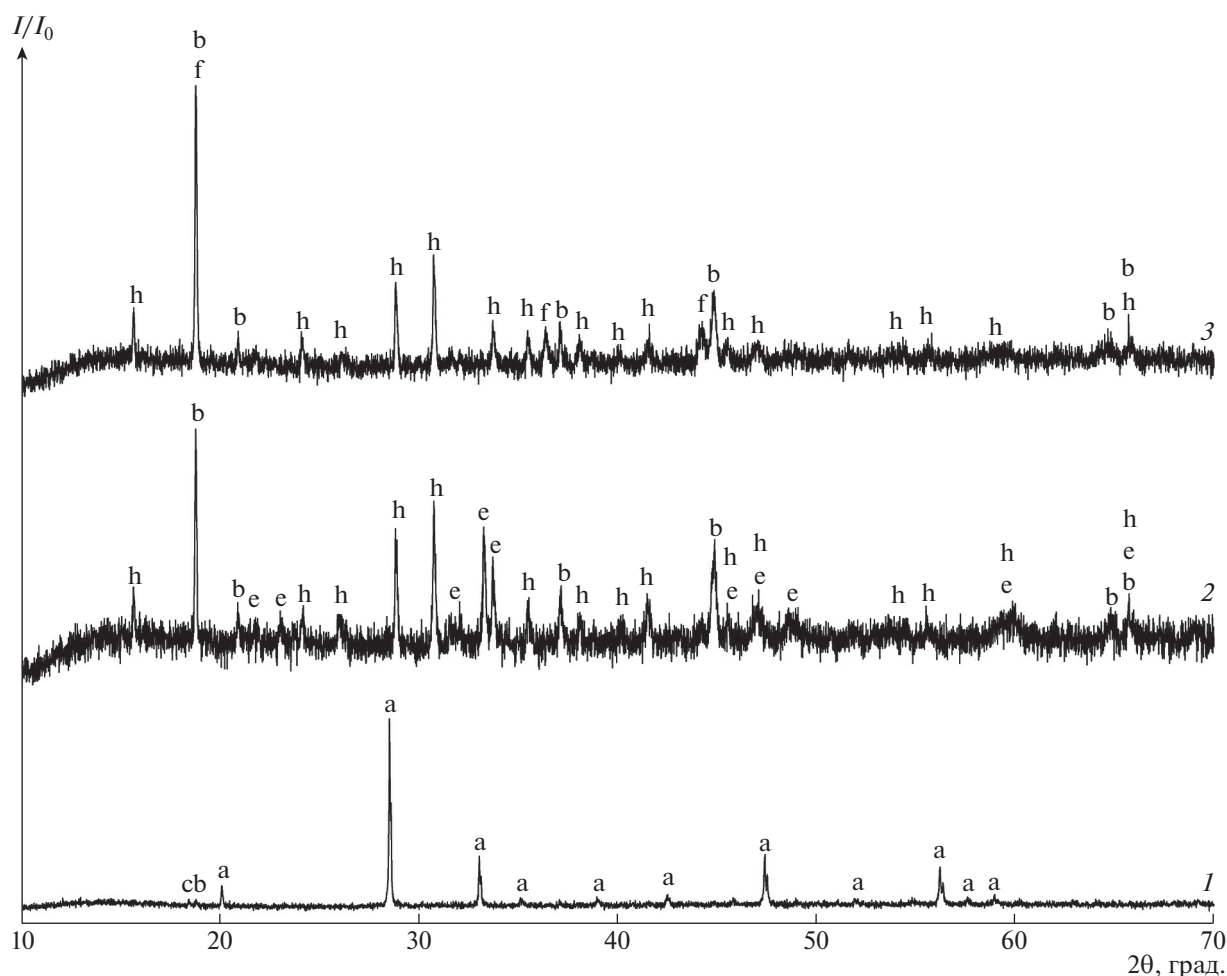


Рис. 2. Дифрактограммы образцов разреза LiEuO_2 – LiMnO_2 . Брутто-состав (Li : Mn : Eu соответственно): 1 : 0.1 : 0.9 (1000°C , 2 ч) (1), 1 : 0.8 : 0.2 (1000°C , 2 ч) (2), 1 : 0.9 : 0.1 (1000°C , 2 ч) (3). Обозначения: а – Eu_2O_3 , б – Li_2MnO_3 , с – LiEuO_2 , е – EuMnO_3 , ф – LiMn_2O_4 , h – EuMn_2O_5 .

($x = 0.01$ и 0.02) увеличилась в результате твердофазного синтеза [13]. По методике, описанной в работе [6], синтезированы ограниченные твердые растворы $\text{LiMn}_{2-x}\text{Er}_x\text{O}_4$ ($x \leq 0.02$), и шпинель $\text{LiMn}_{1.98}\text{Er}_{0.02}\text{O}_4$ показала лучшую циклируемость ($Q_1 = 126.1 \text{ мА ч г}^{-1}$ и $Q_{50} = 118.03 \text{ мА ч г}^{-1}$, $I = 0.2 \text{ C}$) [14]. Попытка замещения в $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_3$ ($x = 0.2, 0.5, 0.8$; RE = Nd, Yb, Ce) при твердофазном синтезе (550 и 950°C) привела к изменению исходной структуры $C2/m$ и, начиная с $x = 0.2$, к значительной потере Li в полученных образцах: $\text{Li}_3\text{Mn}_3\text{Nd}(\text{Yb})_2\text{O}_9$ и $\text{LiMn}_2\text{CeO}_5$ [15].

В настоящей работе исследованы фазовые равновесия в системе Li–Mn–Eu–O и оценена возможность изоморфного замещения Mn на Eu в фазах, образующихся на разрезах, соединяющих идеализированные стехиометрические соединения LiEuO_2 ($Pbnm$), Li_2MnO_3 ($C2/m$), LiMn_2O_4 ($Fd3m$) и LiMnO_2 ($Pnmm$).

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве прекурсоров для получения поликристаллов системы Li–Mn–Eu–O использовались Li_2CO_3 , Eu_2O_3 и Mn_2O_3 с содержанием основного компонента не ниже 99.98%. Перед отжигом исходные смеси с заданным соотношением компонентов подвергали механохимической активации (МХА) в течение 30 мин при частоте колебаний размольных стаканов 30 Гц в вибрационной мельнице Retsch MM-400 (материалы размольных стаканов и шаров – нержавеющая сталь, объем размольных стаканов 25 мл, диаметр размольных шаров $d = 5 \text{ мм}$, соотношение масс шаров и прекурсоров $\sim 20 : 1$). Содержание компонентов материала размольного сосуда и мелющих тел в получаемых механокомпозитах не превышало экспериментальной ошибки используемых методов химического анализа [2]. Отжиг проводили в течение 2–3 ч, увеличение продолжительности синтеза не приводило к изменению фазового со-

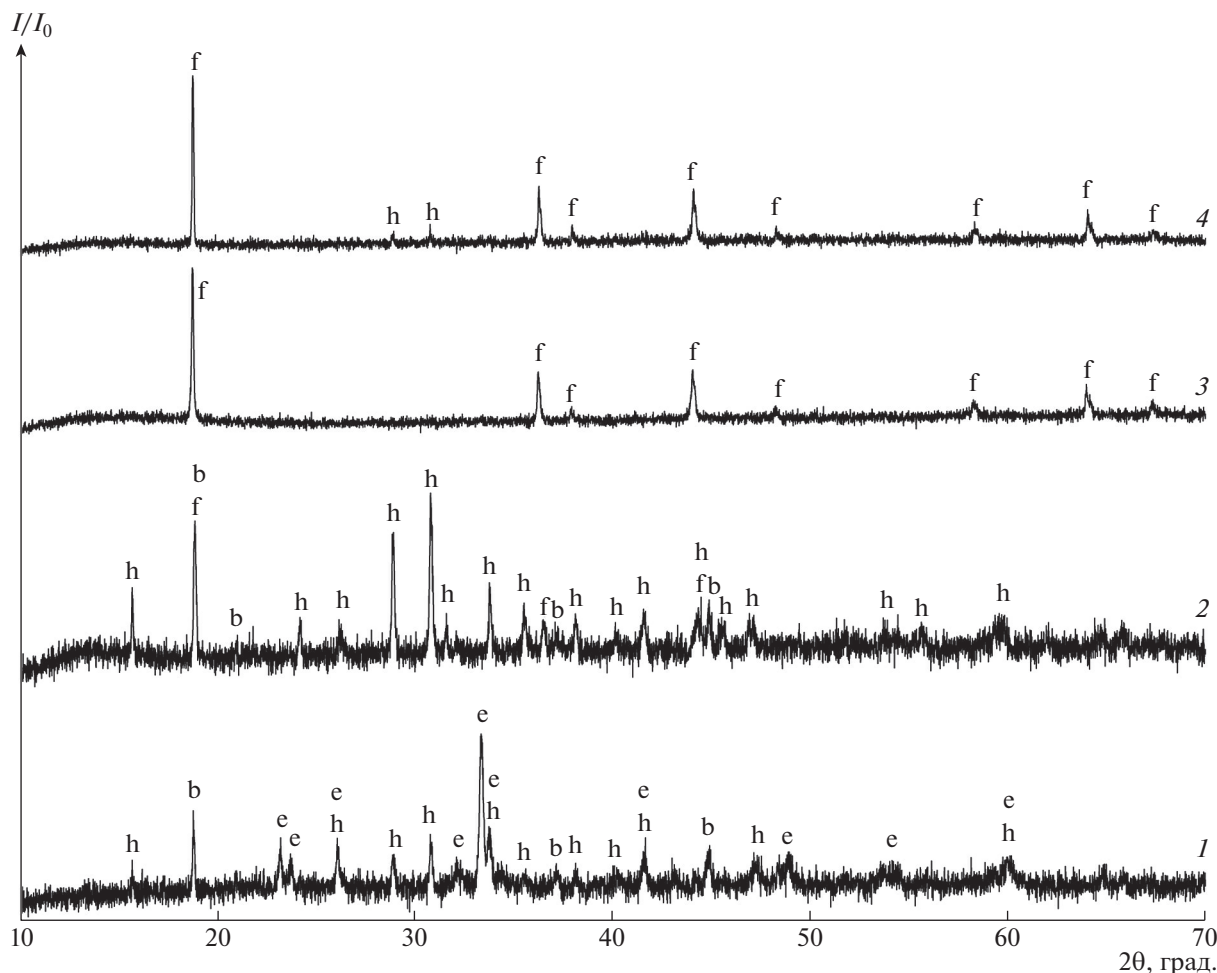


Рис. 3. Дифрактограммы образцов разреза $\text{LiEuO}_2\text{--LiMn}_2\text{O}_4$. Брутто-состав (Li : Mn : Eu соответственно): 1 : 1 : 0.5 (900°C , 2 ч) (1), 1 : 1.4 : 0.3 (900°C , 2 ч) (2), 1 : 0.98 : 0.02 (1000°C , 2 ч) (3), 1 : 0.95 : 0.05 (1000°C , 2 ч) (4). Обозначения: a – Eu_2O_3 , b – Li_2MnO_3 , e – EuMnO_3 , f – LiMn_2O_4 , h – EuMn_2O_5 .

става. Для синтеза на воздухе использовали муфельную печь Nabertherm L5/11. В качестве реакционных сосудов использовали алундовые тигли, предварительно прокаленные с Li_2CO_3 при $600\text{--}650^\circ\text{C}$. РФА продуктов осуществляли на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (CuK_α , Ni-фильтр, детектор LYNXEYE, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ и шагом не более 0.01023° в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного монокристаллического кремния. Определение содержания металлов проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo. Пробоподготовку осуществляли растворением исследуемого образца в соляной кислоте особой чистоты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дифрактограммы образцов серии $x\text{LiEuO}_2\text{--}(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$, шаг $x = 0.1$) синтезиро-

ванных при парциальном давлении кислорода 21 кПа из Li_2CO_3 , а также сесквиоксидов Mn и Eu представлены на рис. 1. На этом разрезе основными кристаллическими фазами являются твердый раствор на основе кубического Eu_2O_3 и Li_2MnO_3 . Для состава с $x = 0.1$ при 800°C , наряду с Eu_2O_3 и Li_2MnO_3 , в равновесии обнаружена фаза LiEuO_2 . Нагревание выше 1100°C приводит к образованию твердого раствора на основе моноклинной модификации Eu_2O_3 .

На рис. 2 представлены дифрактограммы для разреза $x\text{LiEuO}_2\text{--}(1-x)\text{LiMnO}_2$ ($0 \leq x \leq 1$, шаг x равен 0.1), полученные при отжиге на воздухе. Твердый раствор Li_2O в Eu_2O_3 находится в равновесии с Li_2MnO_3 вплоть до брутто-состава Li : Mn : Eu = 1 : 0.6 : 0.4 ($800\text{--}1100^\circ\text{C}$). Далее с ростом содержания Mn, наряду с Li_2MnO_3 , последовательно кристаллизуются EuMnO_3 , EuMn_2O_5 , а затем твердый раствор на основе шпинели $\text{LiMn}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$. EuMn_2O_5 в образцах, полученных выше 1000°C , не обнаружен.

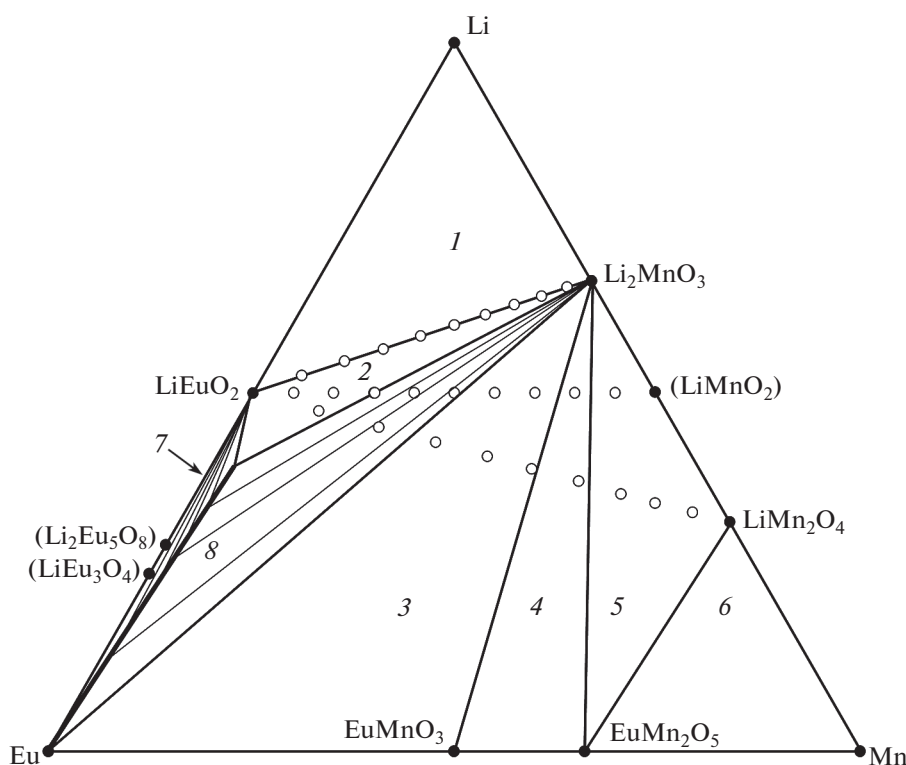


Рис. 4. x – y –Проекция субсолидусных фазовых равновесий системы Li–Mn–Eu–O. Знаки “о” отображают экспериментальные составы на соответствующих разрезах.

Картина фазовых равновесий для серии образцов $x\text{LiEuO}_2 - (1 - x)\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$, шаг x равен 0.1), сходна с равновесиями для разреза $\text{LiEuO}_2 - \text{LiMnO}_2$, а основные отличия связаны с изменением соотношения Mn : Eu (рис. 3). В частности, образование фазы EuMnO_3 происходит уже при 700°C по достижению брутто состава Li : Mn : Eu = 1 : 0.8 : 0.6 ($x = 0.3$), а при $x = 0.4$ ($\geq 900^\circ\text{C}$) твердый раствор на основе Eu_2O_3 отсутствует. Увеличение содержания марганца ($x = 0.5$, 800°C) приводит к образованию фазы EuMn_2O_5 , которая существует до $x = 0.9$. С ростом температуры до 1100°C область существования фазы сужается до $x = 0.7 - 0.9$. Рефлексы, соответствующие Li_2MnO_3 , присутствуют на дифракционных картинах до $x = 0.8$ ($700 - 900^\circ\text{C}$), 0.7 (900°C) и 0.6 (1100°C). Было установлено, что изоморфное замещение Mn на Eu в шпинельной фазе не превышает 2 мол. % (900°C), а при более высоком содержании европия наблюдается образование примесной фазы EuMn_2O_5 (рис. 3, дифрактограммы 3, 4).

На основе проведенных экспериментов построена концентрационная диаграмма системы Li–Mn–Eu–O в рамках изобарно-изотермического ($700^\circ\text{C} \leq T \leq 1100^\circ\text{C}$, $P(\text{O}_2) \sim 21$ кПа) треугольника Li–Mn–Eu (рис. 4). В данных условиях синтеза не образуются LiMnO_2 [2], $\text{Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$ и

LiEu_3O_4 . Цифрами на рис. 4 отмечены области трехфазных равновесий: $\text{Li}_2\text{O} - \text{LiEuO}_2 - \text{Li}_2\text{MnO}_3$ (1), $\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{LiEuO}_2 - \text{Li}_2\text{MnO}_3$ (2), $\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{EuMnO}_3$ (3), $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{EuMnO}_3 - \text{EuMn}_2\text{O}_5$ (4), $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{EuMn}_2\text{O}_5 - \text{LiMn}_2\text{O}_4$ (5), $\text{EuMn}_2\text{O}_5 - \text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{Mn}_2\text{O}_3$ (6) и двухфазных равновесий с участием твердого раствора на основе Eu_2O_3 : $\text{LiEuO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ (7) и $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ (8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые построена изобарно-изотермическая фазовая диаграмма системы Li–Mn–Eu–O. Установлена возможность замещения 2% Mn на Eu в LiMn_2O_4 (900°C), дальнейшее увеличение содержания европия приводит к образованию примесной фазы. Показано, что только разрез $\text{LiEuO}_2 - \text{Li}_2\text{MnO}_3$ может быть представлен как квазибинарный, в отличие от разрезов $\text{LiEuO}_2 - \text{LiMnO}_2$ и $\text{LiEuO}_2 - \text{LiMn}_2\text{O}_4$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ методом ИСП–МС проводился с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования “Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ “Курчатовский институт”. Рентгенофазовый анализ выполнен в Центре

коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00576).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mosa J., Aparacio M. Handbook of sol-gel science and technology. Cham. Springer. 2017. 36 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7_108-1
2. Buzanov G.A., Nipan G.D., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 551–557. <https://doi.org/10.1134/s0036023617050059>
3. Su Z., Xu M.-W., Ye S.-H., Wang Y.-L. // Acta Phys.-Chim. Sin. 2009. V. 25. № 6. P. 1232–1238. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB20090629>
4. Zhao G., He J., Zhang C., Pan K., Zhou J. // Rare Metal Mat. Eng. 2008. V. 37. № 4. P. 709–712. (in Chin.)
5. Zhou Z.-H., Mei T.-Q. // Modern Chem. Ind. 2009. V. 29. P. № 9. 246–248. (in Chin.)
6. Feng C., Tang H., Zhang K., Sun J. // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 80. № 3. P. 573–576. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(03\)00115-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(03)00115-9)
7. Elsabawy K.M., Abou-Sekkina M.M., Elmetwaly E.C. // Solid State Sci. 2011. V. 13. № 3. P. 601–606. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.12.033>
8. Xie Y., Xu Y., Yan L., Yang Z., Yang R. // Solid State Ion. 2005. V. 176. № 35–36. P. 2563–2569. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.06.022>
9. Sun H., Chen Y., Xu C., Zhu D., Huang L. // J. Solid State Electrochem. 2012. V. 16. № 3. P. 1247–1254. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1514-5>
10. Zhang H.-L., Ren R., An J. // Mater. Sci. Forum. 2011. V. 686. P. 716–719. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.686.716>
11. Michalska M., Ziolkowska D.A., Jasiński J.B., Lee P.-H., Ławniczak P., Andrzejewski B., Ostrowski A., Bednarski W., Wu S.-H., Lin J.-Y. // Electrochim. Acta. 2018. V. 276. P. 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.165>
12. Khedr A.M., Abou-Sekkina M.M., El-Metwaly F.G. // J. Electronic. Mater. 2013. V. 42. № 6. 1275–1281. <https://doi.org/10.1007/s11664-013-2588-x>
13. Abou-Sekkina M.M., Khedr A.M., El-Metwaly F.G. // Chem. Mater. Res. 2013. V. 3. № 4. P. 15–25.
14. Liu H.W., Zhang K.L. // Mater. Lett. 2004. V. 58. P. 3049–3051. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.05.040>
15. Yuzer A., Ozkendir O.M. // J. Electronic Mater. 2016. V. 45. № 2. P. 989–998. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-4256-9>

PHASE EQUILIBRIA IN THE Li–Mn–Eu–O SYSTEM

G. A. Buzanov^{a,*} and G. D. Nipan^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 119071 Moscow, Russian Federation

*E-mail: gbuzanov@yandex.ru

Represented by Academician of the RAS N.T. Kuznetsov on 02.02.2023

Phase equilibria in the Li–Mn–Eu–O system were studied for the first time in the temperature range 700–1000°C, and a concentration diagram was plotted within the Li–Mn–Eu triangle at an oxygen partial pressure of 21 kPa. It is shown that the LiEuO₂–Li₂MnO₃ system is quasi-binary, unlike the sections LiEuO₂–LiMnO₂ and LiEuO₂–LiMn₂O₄. It has been established that, for spinel LiMn₂O₄ (*Fd3m*), a homogeneous introduction of 2 mol % Eu is possible, while in the case of Li₂MnO₃ (*C2/m*), the single-phase state decays.

Keywords: phase equilibria, lithium-ion batteries, manganites, oxide spinels, solid-phase synthesis