

УДК 546.623.34-66.040.2549.669.712.7

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЕНТААЛЮМИНАТА ЛИТИЯ ИЗ КАРБОНАТА ЛИТИЯ И БЕМИТА

© 2020 г. Н. В. Еремина¹, *, В. П. Исупов¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия

*e-mail: eremina@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 04.06.2019 г.

После доработки 16.10.2019 г.

Принята к публикации 20.11.2019 г.

Показано, что при механической активации смеси бемита и карбоната лития с атомным отношением $Al : Li = 5 : 1$ в планетарном активаторе АГО-2 при центробежном ускорении 40g и времени процесса 1–10 мин с последующей термической обработкой активированной смеси в течение 2 ч при 900°C образуется высокодисперсный однофазный пентаалюминат лития с величиной удельной поверхности от 15 до 25 м²/г. Рассмотрена схема процессов, происходящих при механически стимулированном термическом синтезе пентаалюмината лития.

Ключевые слова: оксид-гидроксид алюминия, бемит, карбонат лития, механическая активация, термическое взаимодействие, пентаалюминат лития

DOI: 10.31857/S0002337X20050024

ВВЕДЕНИЕ

Высокодисперсный пентаалюминат лития $LiAl_5O_8$ находит применение в катализе, в частности в качестве носителей катализаторов Фишера–Тропша [1, 2]. Допированный ионами металлов (Fe, Mn, Cu и др.) он используется при производстве люминофоров [3–5], а также может применяться в электрохимической энергетике [6, 7].

Традиционные керамический и золь–гель-методы синтеза этого соединения обладают рядом недостатков. Так, керамический метод, основанный на прокаливании смеси карбоната лития и оксида алюминия, требует высокой температуры (1100°C) и длительного (более 10 ч) времени [8]. Золь–гель-метод, включающий в себя смешивание и гидролиз водой смеси изопропилата алюминия и нитрата лития с последующими высушиванием геля и его термической обработкой на воздухе при 800°C, связан с использованием дорогого изопропилата алюминия [9]. Кроме того, в результате синтеза образуются вредные продукты (изопропиловая кислота, оксиды азота), которые необходимо утилизировать.

Среди нетрадиционных методов синтеза этих соединений интерес представляет механохимический метод, основанный на термической обработке предварительно активированной смеси гиббсита и карбоната лития. В работе [10] показано, что термическая обработка на воздухе при 900°C механически активированной в планетарном активаторе АГО-2 смеси гиббсита и карбоната лития

позволяет получить высокодисперсный $LiAl_5O_8$ с удельной поверхностью на уровне 25 м²/г. Такой метод прост в реализации и позволяет использовать достаточно доступные реагенты. Однако исходный гиббсит, как правило, содержит значительную примесь натрия, достигающую 0.5 мас. %, которая загрязняет пентаалюминат лития и является нежелательной для ряда его применений. Поэтому представляет интерес исследование возможности механохимического синтеза пентаалюмината лития из бемита, который может быть получен при гидротермальной обработке гиббсита и обладает более высокой чистотой по натрию. Исследования по механохимическому синтезу пентаалюмината лития из бемита и карбоната лития ранее не проводились.

Целью настоящей работы явилось исследование возможности и условий механически стимулированного термического синтеза пентаалюмината лития из бемита и карбоната лития.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали карбонат лития квалификации “х. ч.”, а также бемит, синтезированный при гидротермальной обработке гиббсита в стальном автоклаве с тефлоновыми вкладышами при 200°C в течение 6 ч. Согласно данным рентгенофазового анализа, полученный образец бемита был

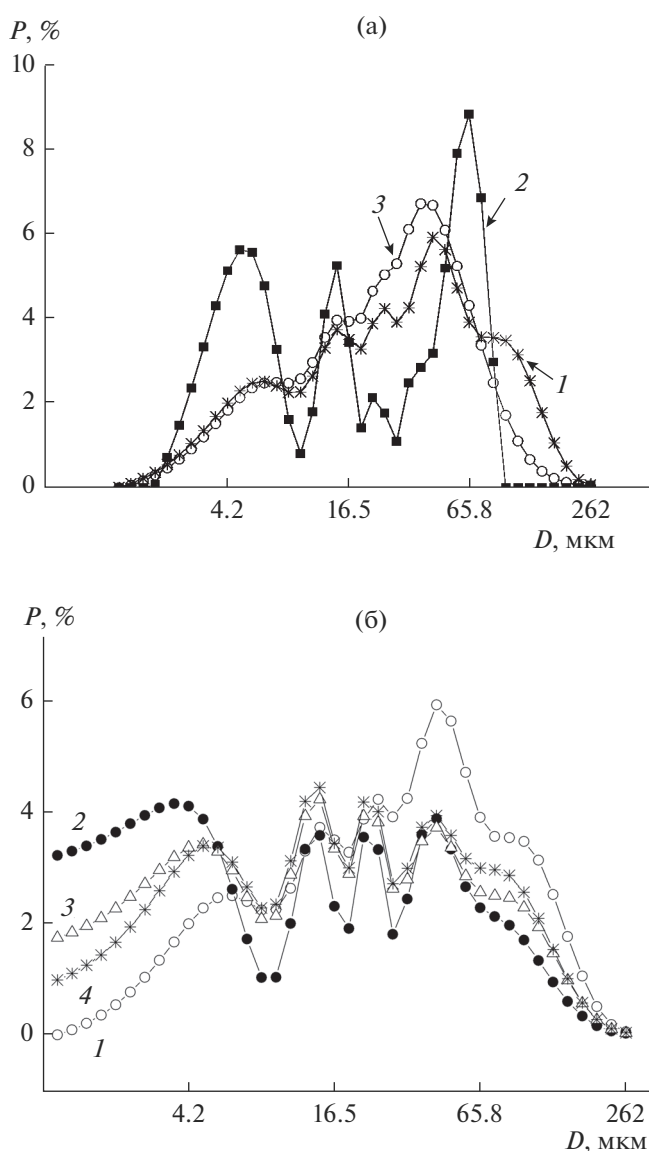


Рис. 1. Гранулометрический состав карбоната лития (1), бемита (2) и их смеси (3) (а); механически активированной смеси бемита и карбоната лития при времени активации 0 (1), 1 (2), 5 (3), 10 мин (4) (б).

хорошо окристаллизован и имел параметры: $a = 2.8675(1) \text{ \AA}$, $b = 12.2199(6) \text{ \AA}$, $c = 3.6983(1) \text{ \AA}$ и размеры кристаллитов около 200 нм.

Исходные реагенты смешивали в соотношении, необходимом для получения LiAl_5O_8 . Механическую активацию смеси проводили в планетарной центробежной мельнице АГО-2 на воздухе в стальных барабанах объемом 100 мл при ускорении 40g в течение 1, 5 и 10 мин. Для активации использовали стальные шары диаметром 5 мм, соотношение массы вещества к массе шаровой загрузки составляло 1 : 20.

Исходную и активированную смеси, а также продукты их термической обработки исследовали

методами РФА, РФА *in situ*, ТГ, измерения удельной поверхности, гранулометрии. Для рентгенофазового анализа применяли дифрактометр D8 Advance (Bruker, Германия, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, диапазон съемки $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ с шагом 0.02° , время накопления 35 с). РФА *in situ* проводили на дифрактометре D8 Advance, нагрев образца осуществляли в камере НТК 1200N (Anton Paar, Австрия) в корундовой кювете на воздухе ступенчато, скорость нагрева $12^\circ\text{C}/\text{мин}$. При достижении 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900°C нагрев прекращали и проводили регистрацию рентгенограмм. Фазовый состав продуктов синтеза анализировали с использованием порошковой базы данных PDF-4 (2011 г.).

Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Э. Эрдей на воздухе в температурном интервале $20 - 850^\circ\text{C}$ с использованием корундовых тиглей при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Кроме того, термическую обработку исходной и механически активированной смесей проводили на воздухе в лабораторной печи SNOI при температуре 900°C в течение 2 ч. Удельную поверхность измеряли путем десорбции аргона с использованием стандартного образца. Для измерения дисперсности использовали лазерный измеритель дисперсности частиц "Микросайзер-201А", дисперсионной средой служил этиловый спирт. Степень аморфизации (A) бемита после механической активации была рассчитана по выражению $A (\%) = \{(S_0 - S_i)/S_0\} \times 100\%$. В этом выражении S_i – интегральная интенсивность рефлексов бемита после активации смеси, S_0 – интегральная интенсивность рефлексов бемита для исходной смеси.

Средний размер D частиц смеси и пентаалюмината лития рассчитывали по формуле $D = 6/\rho S$, где ρ – средняя плотность смеси ($2.89 \text{ г}/\text{см}^3$) или пентаалюмината лития ($3.6 \text{ г}/\text{см}^3$), S – удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Механическая активация смеси бемита и карбоната лития. Сравнение дисперсного состава исходных карбоната лития, бемита и их смеси (рис. 1а) свидетельствует о том, что максимум при 40 мкм на кривой распределения смеси относится к бемиту, а плечо в области 70–100 мкм – к карбонату лития. Максимумы на кривой дисперсного состава смеси при 28, 14 и 6 мкм могут быть отнесены как к бемиту, так и к карбонату лития.

Механическая активация в течение 1 мин приводит к уменьшению содержания частиц карбоната лития (70 мкм) и бемита (40 мкм), а также к существенному возрастанию доли частиц с размерами менее 10 мкм (рис. 1б). Последующее увеличение времени активации приводит к уменьшению доли

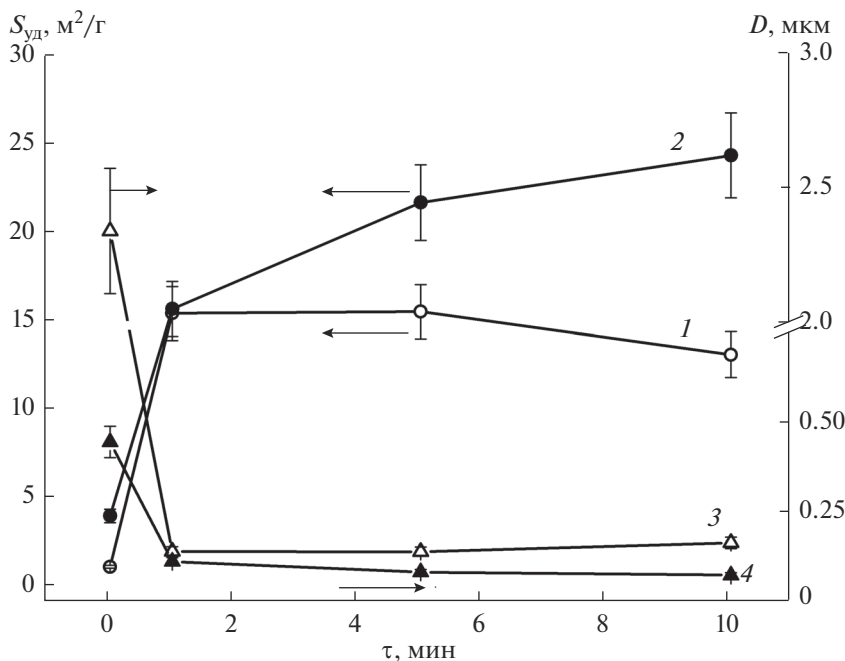


Рис. 2. Зависимости удельной поверхности (1, 2) и размера частиц (3, 4) смеси бемита и карбоната лития (1, 3) и продуктов ее термической обработки (2, 4) от времени механической активации (условия термической обработки: 900°C, 2 ч).

частиц с размерами менее 10 мкм и увеличению доли частиц с размерами более 60 мкм, что свидетельствует о процессах агрегирования микронных частиц карбоната лития и бемита.

Механическая активация в течение 1 мин приводит к увеличению удельной поверхности смеси в 15 раз (рис. 2) и изменению среднего размера частиц с 2.4 мкм (исходная смесь) до 0.13 мкм. Последующее увеличение времени активации слабо влияет на удельную поверхность и средний размер частиц смеси (рис. 2).

Механическая активация приводит не только к изменению дисперсного состава и удельной поверхности, но и к уменьшению интегральной интенсивности рефлексов бемита и карбоната лития (рис. 3), что свидетельствует об их аморфизации. Степень аморфизации бемита зависит от индекса Миллера рефлексов и монотонно увеличивается с увеличением времени механической активации (рис. 4). Уширение рефлексов при активации свидетельствует об уменьшении размера кристаллитов и накоплении микродеформаций при механической активации. Рефлексы новых фаз на рентгенограммах смесей после механической активации отсутствуют.

Термическая обработка исходной и механически активированной смеси бемита с карбонатом лития. На ТГ-кривой исходной смеси имеются два участка изменения массы (рис. 5). Первый участок начинается выше 400°C и заканчивается в районе 600°C. Изменение массы на этом участке

составляет 14%, и оно связано с разложением бемита и образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, рефлексы которого регистрируются с помощью РФА *in situ* (рис. 6). Второй участок начинается в районе 600°C и заканчивается при 800–850°C. Изменение массы на этом участке составляет около 6.5% и связано с взаимодействием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с карбонатом лития и образованием алюминатов лития. После охлаждения образца от 900°C до комнатной температуры

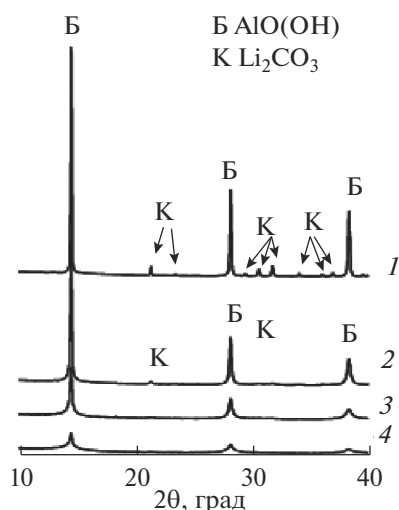


Рис. 3. Дифрактограммы смеси бемита и карбоната лития в зависимости от времени механической активации: 0 (1), 1 (2), 5 (3), 10 мин (4).

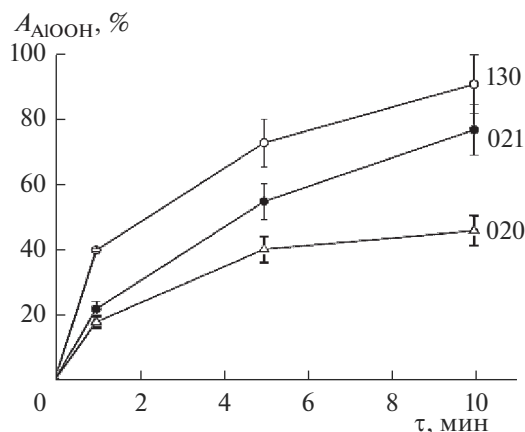


Рис. 4. Зависимости степени аморфизации берита от времени механической активации смеси $\text{Al(OH)}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$.

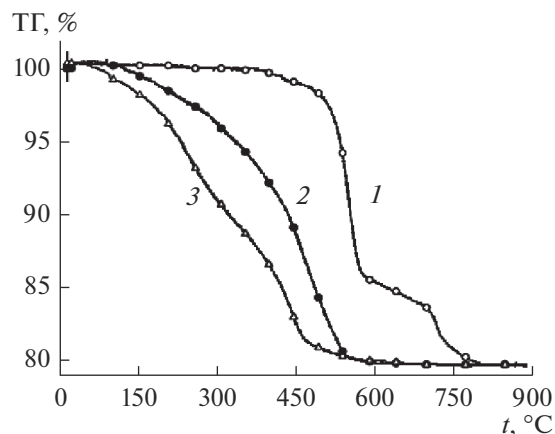


Рис. 5. ТГ-кривые смесей берита и карбоната лития: неактивированной (1) и активированных в течение 1 (2) и 10 мин (3).

методом РФА *in situ* регистрируются рефлексы $\alpha\text{-LiAlO}_2$, $\gamma\text{-LiAlO}_2$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

При нагреве смеси, активированной в течение 1 мин, процесс дегидратации берита начинается при 120–150°C. Выход ТГ-кривой на плато происходит при 600°C. В температурном интервале 300–500°C появляются рефлексы ($2\theta = 27.4^\circ$, 44.1° , 47.15°), которые нельзя отнести к известным алюминатам лития (рис. 7). При достижении температуры 500°C на рентгенограмме смеси фиксируются рефлексы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-LiAlO}_2$, которые сохраняются и при высоких температурах –

до 900°C. Рефлексы пентаалюмината лития на рентгенограммах отсутствуют.

При нагреве смеси, механически активированной при более значительном времени (10 мин), ТГ-кривая сдвигается в область более низких температур. Рефлексы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ появляются при температуре 300°C (рис. 8). При температуре 500°C практически исчезают рефлексы всех исходных компонентов с возникновением рефлексов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, дальнейшее повышение температуры до 600°C наряду с рефлексами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к появлению рефлексов α -алюмината лития.

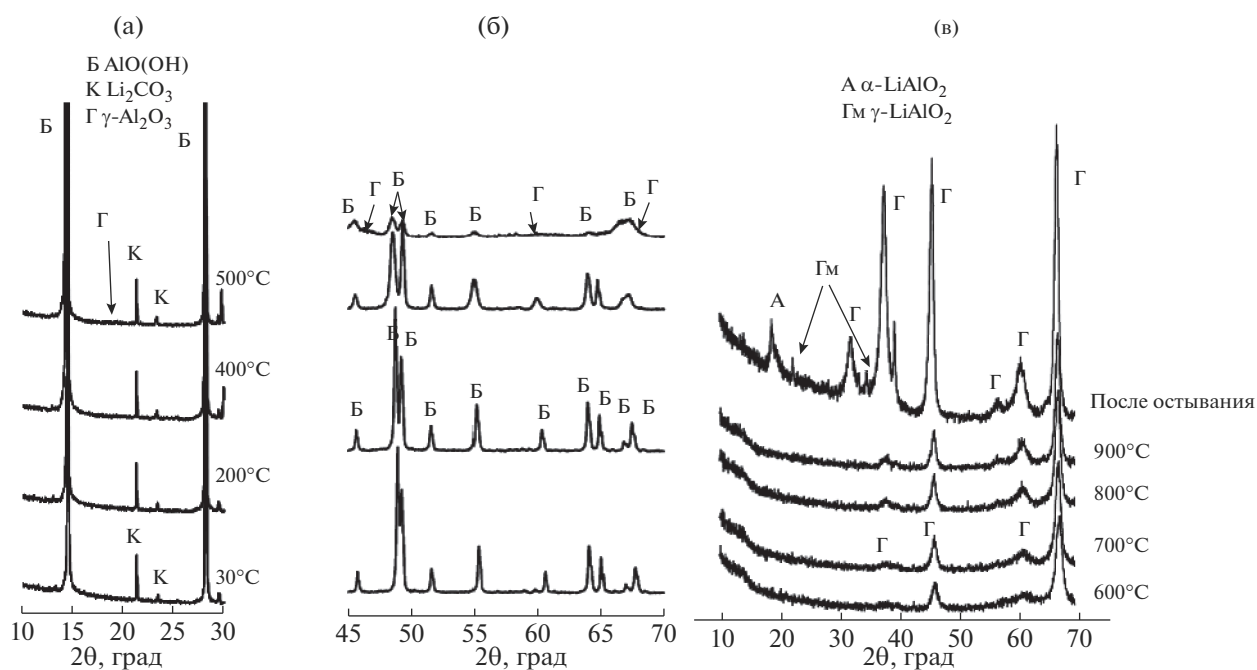


Рис. 6. РФА *in situ* неактивированной смеси.

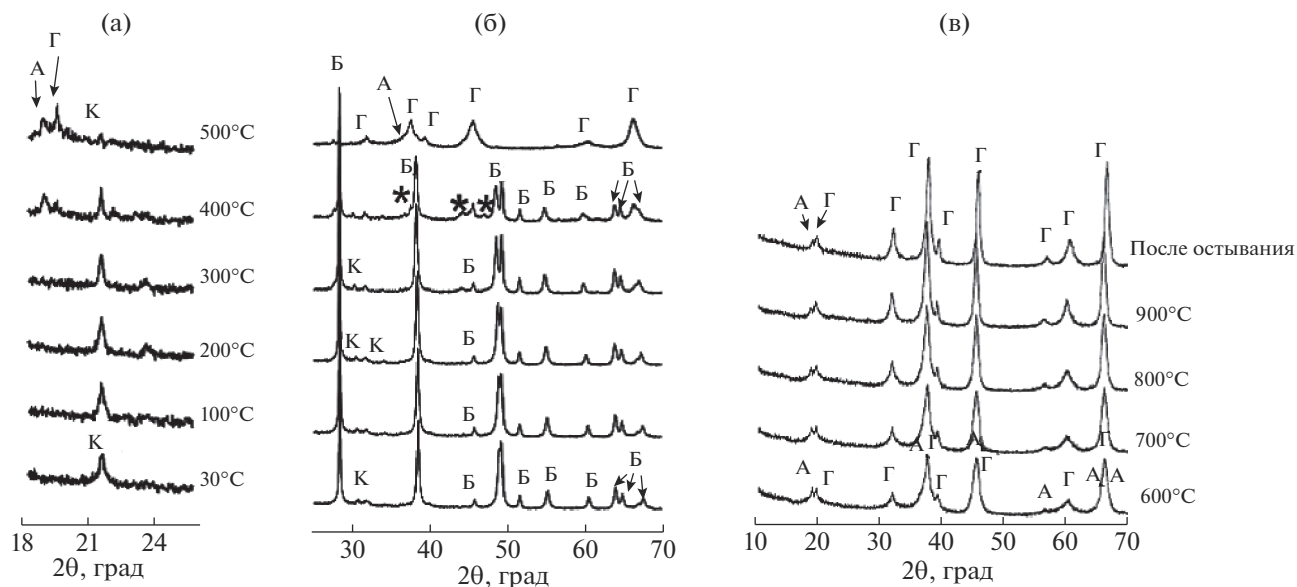


Рис. 7. РФА *in situ* активированной в течение 1 мин смеси бемита и карбоната лития (обозначения см. на рис. 6; звездочкой отмечены рефлексы неидентифицированной фазы X).

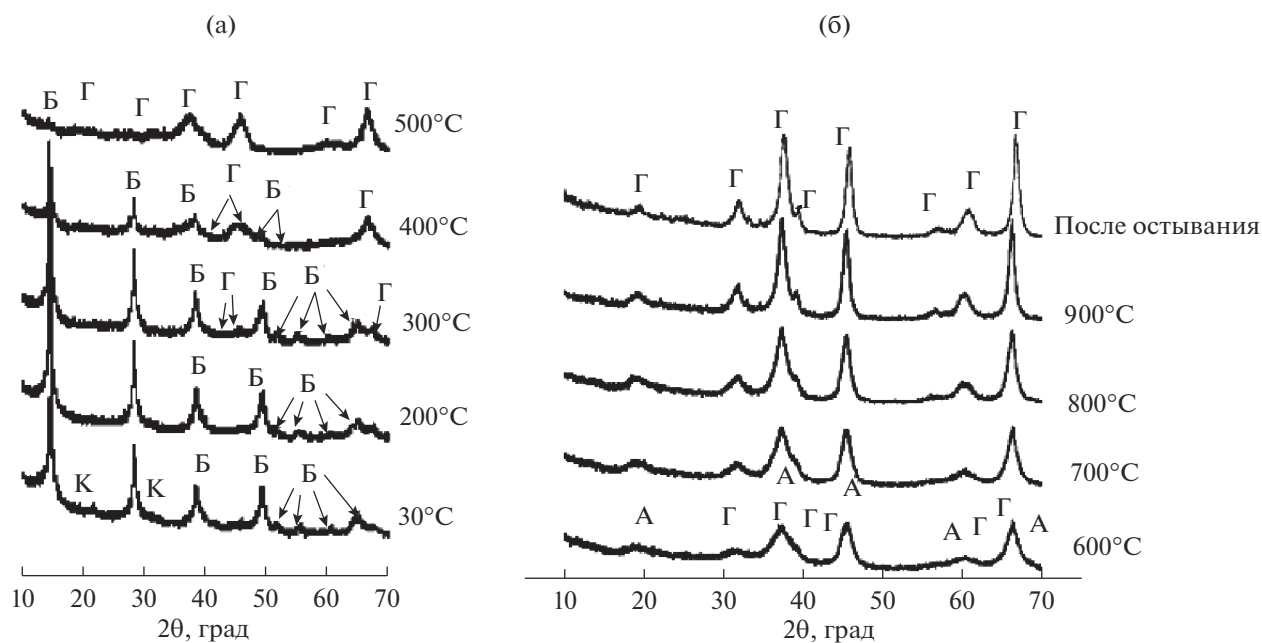


Рис. 8. РФА *in situ* активированной в течение 10 мин смеси бемита и карбоната лития (обозначения см. на рис. 6).

Так как в экспериментах *in situ* не наблюдается образования пентаалюмината лития, были выполнены эксперименты по термической обработке образцов исходной и механически активированной смеси при температуре 900°C в течение 2 ч (рис. 9). Термическая обработка исходной смеси позволяет получить пентаалюминат лития с удельной поверхностью около 5 м²/г и приме-

стью α-LiAlO₂ и γ-LiAlO₂ (рис. 2, 9). Термическая обработка механически активированных образцов позволяет получить однофазный пентаалюминат лития с удельной поверхностью, варьирующейся от 15 до 20 м²/г, возрастающей при увеличении времени активации. Высокая удельная поверхность LiAl₅O₈ свидетельствует о том, что он состоит из субмикронных частиц, образу-

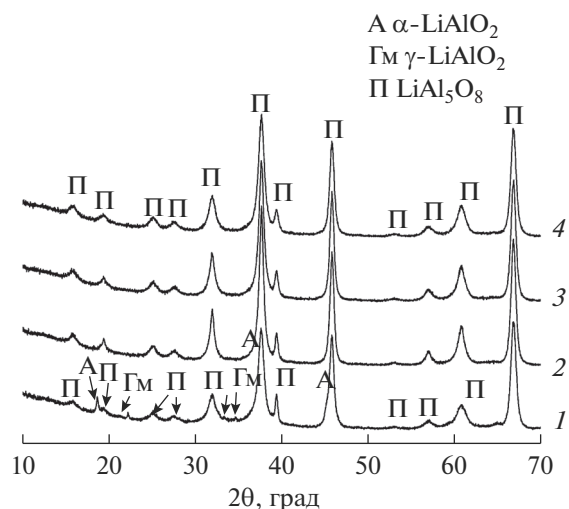


Рис. 9. Дифрактограммы неактивированной (1) и активированных в течение 1 (2), 5 (3) и 10 мин (4) смесей бемита и карбоната лития после термической обработки при 900°C.

щих агрегаты с размерами от единиц до 100 и более микрометров (рис. 10).

Образование пентаалюмината лития подтверждается данными инфракрасной спектроскопии, согласно которым полосы, наблюдающиеся в низкочастотной области (530, 561, 610, 647, 681, 721 и 770 см⁻¹), совпадают с данными [11] для этого соединения.

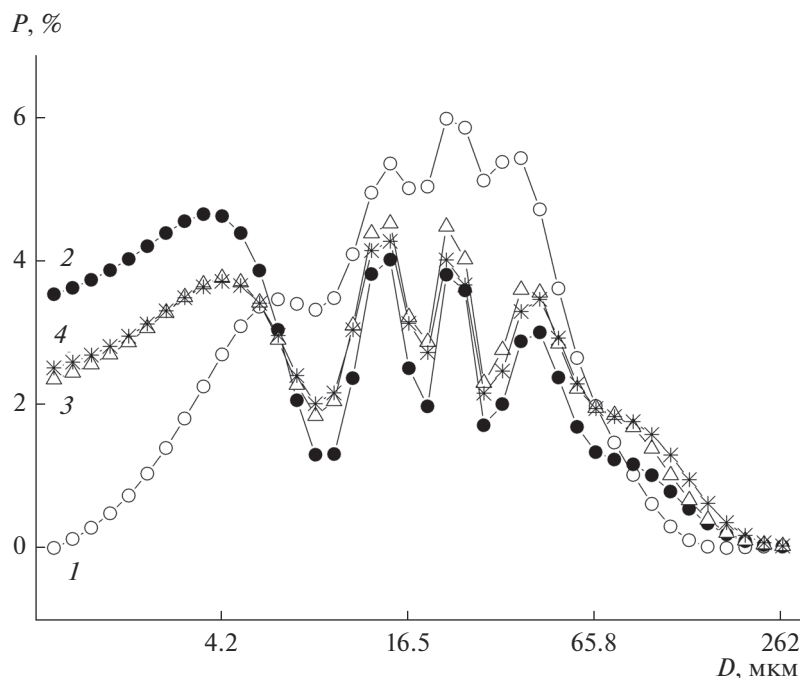
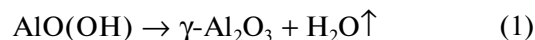


Рис. 10. Гранулометрический состав пентаалюмината лития, синтезированного из исходной смеси (1); смеси, активированной в течение 1 (2), 5 (3) и 10 мин (4).

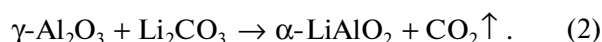
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходная смесь бемита и карбоната лития состоит из достаточно крупных агрегатов бемита с размерами до 40 мкм и карбоната лития с размерами до 70 мкм, образованных микронными частицами этих соединений. При нагревании смеси при температурах в интервале от 400 до 600°C происходит дегидратация бемита по реакции

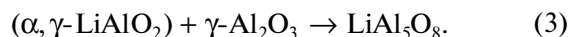


с образованием псевдоморфозы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по кристаллам исходного бемита.

При температуре выше 600°C происходит взаимодействие между $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и карбонатом лития с образованием $\alpha\text{-LiAlO}_2$ по реакции:



При температуре выше 700°C начинается процесс фазового перехода $\alpha\text{-LiAlO}_2$ в $\gamma\text{-LiAlO}_2$. При более высокой температуре происходит взаимодействие моноалюминатов лития с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с образованием LiAl_5O_8 по реакции



Так как образованные моноалюминаты лития имеют достаточно крупные (микронные) размеры, то даже при высокотемпературной обработке (900°C, 2 ч) их взаимодействие с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ протекает не полностью и образующийся LiAl_5O_8 содержит примесь $\alpha\text{-LiAlO}_2$ и $\gamma\text{-LiAlO}_2$.

Механическая активация смеси бемита и карбоната лития приводит к образованию их субмикронных (0.1–0.2 мкм) частиц. Из субмикронных частиц бемита при термической обработке образуются субмикронные частицы γ - Al_2O_3 , а также в интервале 300–500°C образуется X -фаза алюмината лития неизвестной структуры при взаимодействии бемита и карбоната лития [12]. При нагревании выше 500°C X -фаза превращается в α - LiAlO_2 . Из-за небольших размеров частиц моноалюмината лития, а также γ - Al_2O_3 их взаимодействие друг с другом при изотермической обработке протекает с большой скоростью и приводит к образованию пентаалюмината лития без примесей других алюминатов. Дисперсный состав LiAl_5O_8 качественно воспроизводит дисперсный состав исходной и механически активированной смесей реагентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механическая активация смеси бемита и карбоната лития в планетарном активаторе при величине центробежного ускорения 40g и временах механической обработки от 1 до 10 мин с последующей термической обработкой при температуре 900°C, в отличие от неактивированной смеси, позволяет получить высокодисперсный пентаалюминат лития без примеси других фаз алюминатов лития с удельной поверхностью более 15 м²/г. Ключевым моментом, позволяющим достичь такой результат, является образование субмикронных частиц бемита и карбоната лития при механической активации даже при небольших (1 мин) временах. Предполагается возможность применения механической активации при небольших величинах центробежного ускорения и, как следствие, возможность применения активаторов другого типа, включая шаровые мельницы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Н.В. Булину, В.Р. Хуснутдинова, А.А. Жданок за проведение рентгенофазового анализа, измерение удельной поверхности и определение размера частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № АААА-А17-117030310278-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ge Y., Dong Y., Wang S., Zhao Y., Lv J., Ma X. Influence of Crystalline Phase of Li-Al-O Oxides on the Activity

of Wacker-type Catalysts in Dimethyl Carbonate Synthesis // Front. Chem. Sci. Eng. 2012. V. 6. № 4. P. 415–422.

<https://doi.org/10.1007/s11705-012-1214-4>

2. Pat. US. 6184416 (2000). Lithium Aluminate as a Catalyst Support for Hydrogenation of Aromatic Amines.

3. Silva A.J.S., de Freitas S.M., Nascimento P.A.M., da S. Carvalho I., Freire R., Paschoal C.W.A., Silva R.S., dos S. Rezende M.V. Non-Stoichiometric Ce-Doped LiAl_5O_8 Phosphors: Synthesis, Structural and Optical Properties // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 15. P. 18994–19001. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.140>

4. Hashimoto S., Hattori K., Nakahashi K.A., Honda S., Iwamoto Y. Self-Flux Synthesis and Photoluminescent Properties of LiAl_5O_8 // Mater. Res. Bull. 2009. V. 44. № 1. P. 70–73. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.04.003>

5. Singh V., Chakradhar R.P.S., Rao J.L., Dong-Kuk Kim. EPR and Luminescence Properties of Combustion Synthesized LiAl_5O_8 : Mn Phosphors // Mater. Chem. Phys. 2008. V. 110. № 1. P. 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.01.011>

6. Mo S., Zhang B., Zhang K., Li S. Pan F. LiAl_5O_8 as a Potential Coating Material in Lithium-Ion Batteries: A First Principles Study // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. № 25. P. 13758–13765. <https://doi.org/10.1039/c9cp02650a>

7. Yang F., Lin S., Guo Z., Shao Y., Zhang B., Zhang X., Yan S., Volinsky A.A. Suppressed Voltage Decay and Improved Electrochemical Performance by Coating LiAl_5O_8 on the Surface of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ // J. Alloys Compd. 2019. V. 805. P. 1034–1043. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.208>

8. Famery R., Queyroux F., Gilles J.-C., Herpin P. Etude Structurale de la Forme Ordonnée de LiAl_5O_8 // J. Solid State Chem. 1979. V. 30. № 2. P. 257–263. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90107-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90107-5)

9. Aoyama M., Amano Y., Inoue K., Honda S., Hashimoto S., Iwamoto Y. Synthesis and Characterization of Mn-Activated Lithium Aluminate Red Phosphors // J. Lumin. 2013. V. 135. P. 211–215. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.12.012>

10. Исупов В.П., Еремина Н.В., Бородулина И.А. Механически стимулированный термический синтез пентаалюмината лития из карбоната лития и гидроксида алюминия // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 10. С. 1303–1308.

11. Tarte P. Infra-Red Spectra of Inorganic Aluminates and Characteristic Vibrational Frequencies of AlO_4 Tetrahedra and AlO_6 Octahedra // Spectrochim. Acta. Part A. 1967. V. 23. № 7. P. 2127–2143. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80100-4](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80100-4)

12. Исупов В.П., Бородулина И.А., Герасимов К.Б., Булина Н.В. Влияние механической активации на взаимодействие бемита с карбонатом лития // Неорг. материалы. 2020. Т. 56. № 1. С. 59–64.