

УДК 546.623.34–66.040.2549.669.712.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА МОНОАЛЮМИНАТОВ ЛИТИЯ ИЗ СМЕСИ $\text{AlO}(\text{OH}) + \text{Li}_2\text{CO}_3$

© 2021 г. Н. В. Еремина¹, *, И. А. Бородулина¹

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 15.12.2020 г.

После доработки 04.03.2021 г.

Принята к публикации 09.03.2021 г.

Исследована возможность механохимически стимулированного термического синтеза моноалюминатов лития из смеси бемит + карбонат лития с использованием полупромышленной шаровой мельницы. Методами ТГ, РФА *in situ*, РФА, измерения удельной поверхности и распределения частиц по размерам исследовано влияние предварительной механической обработки смеси бемита с карбонатом лития на их твердофазное взаимодействие. Показано, что предварительная механическая обработка указанной смеси с атомным отношением $\text{Al} : \text{Li} = 1 : 1$ в полупромышленной шаровой мельнице при скорости вращения барабана 120 об./мин и времени процесса 58 ч с последующей термической обработкой на воздухе в течение 4 ч при 950°C позволяет получить однофазный гамма-алюминат лития.

Ключевые слова: бемит, карбонат лития, механическая обработка, термическое взаимодействие, α - и γ -моноалюминат лития

DOI: 10.31857/S0002337X2107006X

ВВЕДЕНИЕ

Однофазные алюминаты лития (α - LiAlO_2 , γ - LiAlO_2) находят широкое применение в качестве материала матричного электролита в топливных элементах с карбонатным расплавленным электролитом [1], для модифицирования проводимости литий-полимерных электролитов [2], в тепловых литиевых батареях [3], для получения керамических мембран для литий-ионных батарей [4], в ядерной энергетике [5]. Наиболее распространенными методами их синтеза считаются керамический [6] и золь–гель-метод [7]. Механохимический синтез обладает определенными преимуществами по сравнению с традиционными методами. Проведенные ранее исследования [8, 9] позволили обобщить сведения о возможности и условиях механохимического синтеза α - LiAlO_2 и γ - LiAlO_2 из смесей гиббсит + карбонат лития и бемит + карбонат лития. В исследованиях учитывали энергонапряженность мельницы-активатора, время механической активации, время и температура последующей термической обработки. В работе [9] авторы показали возможность синтеза однофазного высокодисперсного α - LiAlO_2 из смеси гиббсит + карбонат лития, предварительно

обработанной в шаровой мельнице 2–4 ч с последующей 4-часовой термической обработкой при 650°C. Однако, несмотря на привлекательность использования гиббсита для синтеза моноалюминатов, он, как правило, содержит значительную примесь натрия (0.2–0.4 мас. %) [10], которая загрязняет синтезированный моноалюминат лития [11]. Поэтому для синтеза алюминатов лития представляет интерес использование бемита, который может быть получен при гидротермальной обработке гиббсита и обладает более высокой чистотой по натрию.

Целью настоящей работы является исследование возможности и условий механически стимулированного термического синтеза моноалюминатов лития из смеси бемита и карбоната лития с использованием полупромышленной шаровой мельницы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления смесей в работе использовали кристаллический карбонат лития квалификации “х. ч.” (ТУ 6-09-3728-83) и бемит, синтезированный путем гидротермальной обработки гиббсита квалификации “ч. д. а.” (ГОСТ 118441-76) в

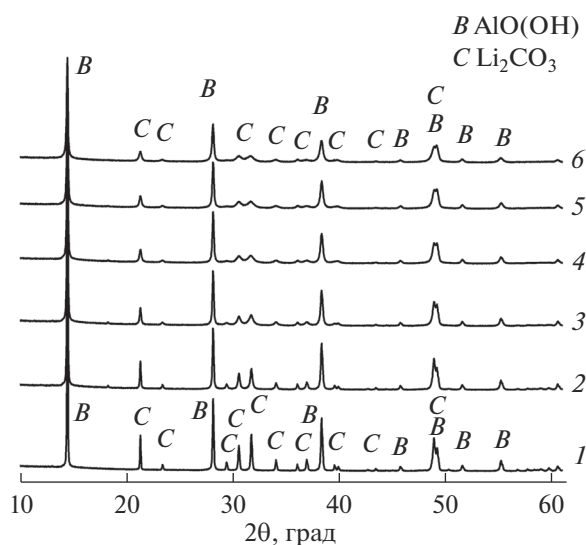


Рис. 1. Рентгенограммы смесей берита с карбонатом лития после механической обработки в шаровой мельнице в течение 0 (1), 6 (2), 12 (3), 24 (4), 32 (5), 58 ч (6).

стальном автоклаве с тефлоновыми вкладышами при 200°C в течение 6 ч. Согласно данным рентгенофазового анализа, полученный образец берита хорошо окристаллизован и имеет параметры элементарной ячейки: $a = 2.8675(1) \text{ \AA}$, $b = 12.2199(6) \text{ \AA}$, $c = 3.6983(1) \text{ \AA}$ и размеры кристаллитов около 200 нм.

Исходные реагенты смешивали в соотношении, необходимом для получения моноалюмината лития. Полученные смеси подвергали механической обработке в шаровой мельнице на воздухе в фарфоровом барабане объемом 1000 мл с фарфоровыми шарами диаметром 15 мм при вращении барабана со скоростью 120 об./мин в течение 6–58 ч. Соотношение массы вещества к массе шаровой загрузки составляло 1 : 10. Исходные смеси и продукты их термической обработки исследовали методами РФА, РФА *in situ*, термогравиметрического анализа (ТГ), измерения удельной поверхности ($S_{уд}$) и гранулометрии.

Для РФА применяли дифрактометр D8 Advance (Bruker, Германия, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) с шагом съемки 0.02° и временем накопления 35 с. РФА *in situ* проводили на дифрактометре D8 Advance, ступенчатый нагрев образца осуществляли в камере НТК 1200N (Anton Paar, Австрия) в корундовой кювете на воздухе, скорость нагрева 12°C/мин. При достижении необходимой температуры нагрев прекращали и проводили регистрацию рентгенограмм. Фазовый состав продуктов синтеза анализировали с использованием порошковой базы данных PDF-4 (2011 г.). ТГ проводили на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Э. Эрдей на воздухе с использованием корундовых тиглей при скорости нагрева

10°C/мин и массе навесок 100 мг. Термическую обработку смесей осуществляли на воздухе в лабораторной печи SNOL 7.2/1100 со скоростью нагрева 10°C/мин.

Удельную поверхность измеряли на приборе “Сорбтометр-М”, используя многоточечный метод БЭТ и азот в качестве газа-адсорбата. Дисперсность оценивали на лазерном измерителе дисперсности частиц “Микросайзер-201А” в этиловом спирте, насыщенном Li_2CO_3 .

Степень аморфизации берита (A , %) после механической обработки рассчитывали по выражению: $A = \{(S_0 - S_t)/S_0\} \times 100\%$, где S_0 – интенсивность его рефлексов 130 и 021 для исходной смеси, S_t – интегральная интенсивность этих же рефлексов после обработки смеси в шаровой мельнице. Средний размер частиц D исходной и механически обработанных смесей был рассчитан по формуле $D = 6/(\rho S_{уд})$, где ρ смеси берит + карбонат лития (2.7 г/см³) рассчитана из плотностей компонентов (для $\text{AlO}(\text{OH})$ – 3.0 г/см³, для Li_2CO_3 – 2.1 г/см³) и уравнения реакции: $2\text{AlO}(\text{OH}) + \text{Li}_2\text{CO}_3 = 2\text{LiAlO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Механическая обработка смеси берита и карбоната лития. На рентгенограммах смесей, подвергнутых механической обработке в шаровой мельнице, присутствуют только рефлексы исходных реагентов (рис. 1), химического взаимодействия между ними не происходит. Механическая обработка приводит к снижению интегральных интенсивностей рефлексов исходных компонентов смесей, а также к увеличению их полуширины. Степень аморфизации берита зависит от индекса Миллера рефлексов [12] и монотонно увеличивается, достигая 25% при времени механической обработки 58 ч (рис. 2).

Величина удельной поверхности смесей (рис. 3) возрастает в процессе механической обработки до 16 м²/г. Одновременно в течение первых 6 ч существенно снижается средний размер частиц смеси берита с карбонатом лития, дальнейшее его изменение невелико (рис. 3).

По данным гранулометрического анализа (рис. 4), размер частиц смеси изменяется в очень широком диапазоне. Большую часть исходной смеси составляют крупные частицы (65–260 мкм). Механическая обработка смесей в течение 12 ч приводит к заметному уменьшению содержания крупных частиц и появлению большого количества частиц с размерами менее 5 мкм. Возникает полидисперсное распределение частиц по размерам с максимумами кривых распределения при 50, 15 и 7 мкм. Увеличение времени механической обработки с 12 до 32 ч ведет к возрастанию содержания частиц

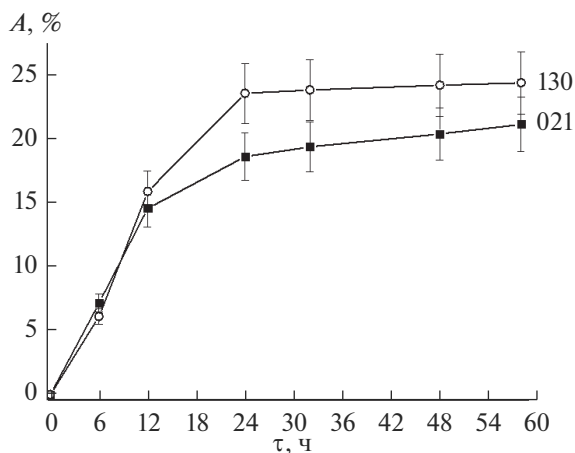


Рис. 2. Степень аморфизации бемита в зависимости от времени механической обработки смеси $\text{AlO}(\text{OH}) + \text{Li}_2\text{CO}_3$ в шаровой мельнице.

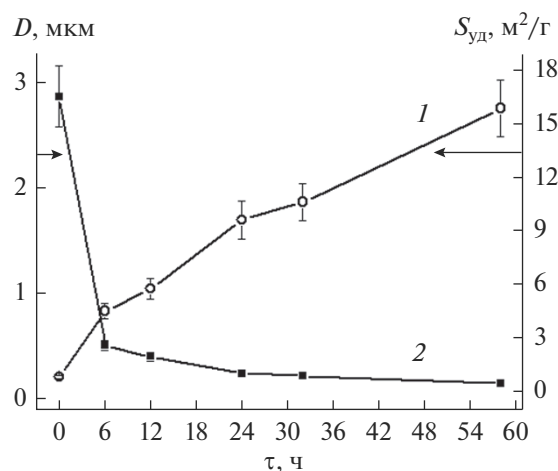


Рис. 3. Изменение удельной поверхности (1) и среднего размера частиц (2) смеси $\text{AlO}(\text{OH}) + \text{Li}_2\text{CO}_3$ в процессе механической обработки.

с размерами менее 10 мкм и к началу процессов агрегирования, усиливающих к 58 ч. Об этом свидетельствуют увеличение содержания частиц с размерами более 40 мкм и появление агрегатов с максимумом около 100 мкм.

Термическая обработка исходной и механически обработанных в шаровой мельнице смесей бемита с карбонатом лития. В соответствии с данными РФА *in situ* (рис. 5а) при нагревании исходной смеси $\text{AlO}(\text{OH}) + \text{Li}_2\text{CO}_3$ при температуре выше 400°C происходит разложение бемита и образование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Об этом свидетельствуют уменьшение интегральной интенсивности пиков бемита, которые практически исчезают при 600°C, и появление уширенных рефлексов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 37.6^\circ, 45.5^\circ, 66.6^\circ$) при сохранении рефлексов карбоната лития (рис. 5).

При температуре выше 600°C происходит взаимодействие Li_2CO_3 с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, образуется $\alpha\text{-LiAlO}_2$. На это указывают уменьшение интегральной интенсивности рефлексов Li_2CO_3 и появление уширенных рефлексов $\alpha\text{-LiAlO}_2$ при $2\theta = 18.7^\circ, 37.4^\circ, 45.4^\circ, 66.3^\circ$, часть из которых ($37.4^\circ, 45.4^\circ, 66.3^\circ$) перекрывается с уширенными рефлексами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Дальнейшее нагревание смеси до 800°C и далее до 900°C приводит к появлению на рентгенограмме, наряду со слабыми рефлексами $\alpha\text{-LiAlO}_2$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, интенсивных рефлексов $\gamma\text{-LiAlO}_2$.

При нагревании смеси, обработанной в шаровой мельнице в течение 6 ч (рис. 6), до 400°C наблюдается появление рефлексов при $2\theta = 14.7^\circ, 27.4^\circ, 44.1^\circ, 47.1^\circ, 61.7^\circ, 66.3^\circ$, которые с большой долей вероятности можно отнести к X-фазе, представляющей собой метастабильный алюминат лития, что было показано ранее [8]. Увеличение температуры до 500°C и далее до 600°C приводит к увеличению интенсивности рефлексов

X-фазы при одновременном уменьшении интенсивности рефлексов $\text{AlO}(\text{OH})$ и Li_2CO_3 . Одновременно с этим нагрев до 500°C сопровождается появлением рефлексов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 19.2^\circ, 31.7^\circ, 37.4^\circ, 45.4^\circ$). Повышение температуры до 600°C приводит к практически полному исчезновению рефлексов бемита и снижению интегральной интенсивности рефлексов Li_2CO_3 . Увеличение температуры до 700°C приводит к увеличению интенсивности рефлексов $\alpha\text{-LiAlO}_2$ ($2\theta = 18.7^\circ, 37.4^\circ, 45.1^\circ$), а также к снижению интенсивности рефлексов X-фазы. Наконец, при повышении температуры до 800°C возрастает интенсивность ре-

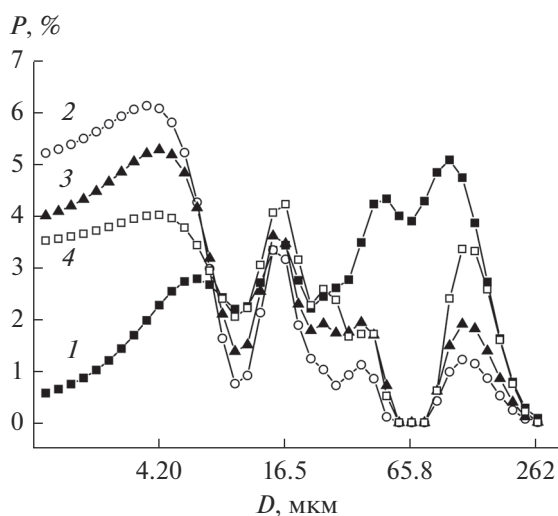


Рис. 4. Гранулометрический состав смеси $\text{AlO}(\text{OH}) + \text{Li}_2\text{CO}_3$ в зависимости от времени механической обработки в шаровой мельнице: 1 – 0, 2 – 12, 3 – 32, 4 – 58 ч.

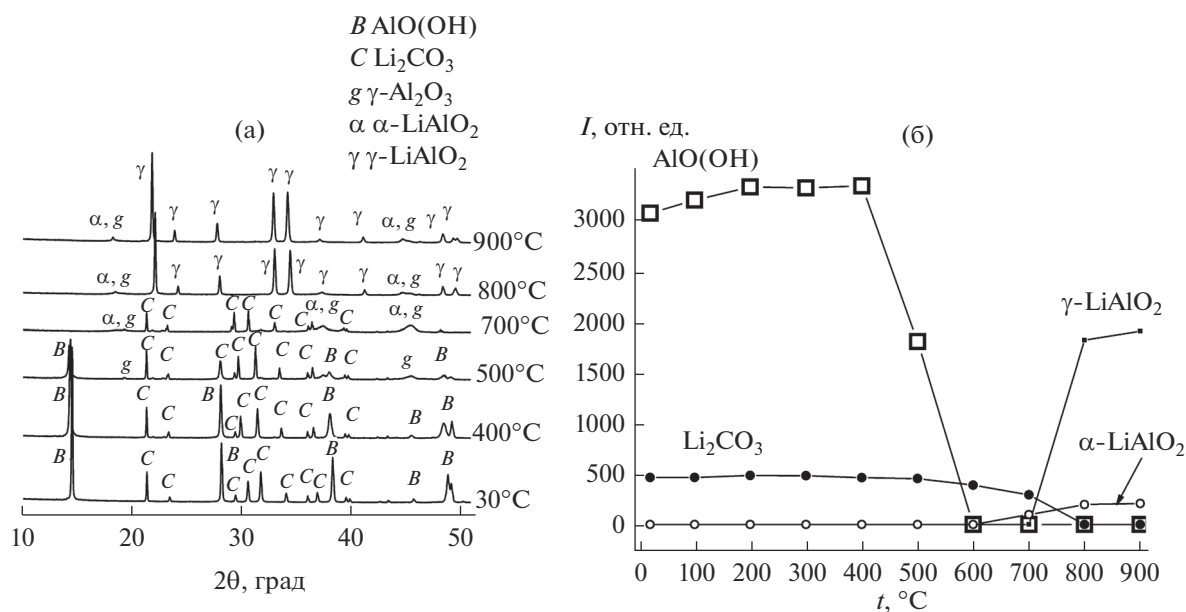


Рис. 5. Результаты РФА *in situ* смеси AlO(OH) + Li₂CO₃ (а); зависимости интегральной интенсивности рефлексов основных фаз от температуры термической обработки (б).

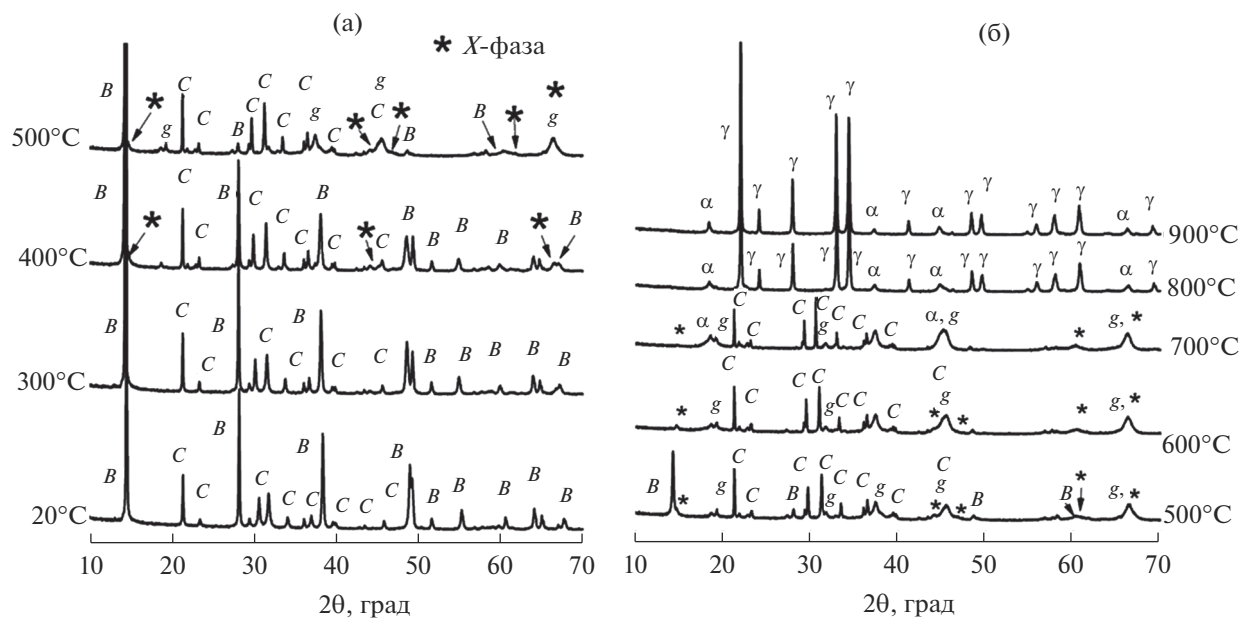


Рис. 6. Результаты РФА *in situ* смеси AlO(OH) + Li₂CO₃, обработанной в шаровой мельнице в течение 6 ч.

флексов γ -LiAlO₂ и сохраняются слабые рефлексы α -LiAlO₂. При 900°C происходит дальнейшая кристаллизация фаз γ -LiAlO₂ и α -LiAlO₂.

Увеличение времени механической обработки смеси бемит + карбонат до 12 ч практически не меняет картины фазовых превращений, однако X-фаза образуется при более низкой температуре (300°C) и отсутствует в продуктах после термической обработки при 700°C. Интенсивность ре-

флексов X-фазы, максимальное содержание которой наблюдается при 600°C, существенно выше (рис. 7). Возрастает также содержание α -LiAlO₂.

При дальнейшем увеличении времени механической обработки до 24 ч, затем до 32 ч и далее до 58 ч (рис. 8) картина фазовых превращений качественно не меняется за исключением некоторого снижения содержания α -LiAlO₂ после 24 ч механической обработки смеси.

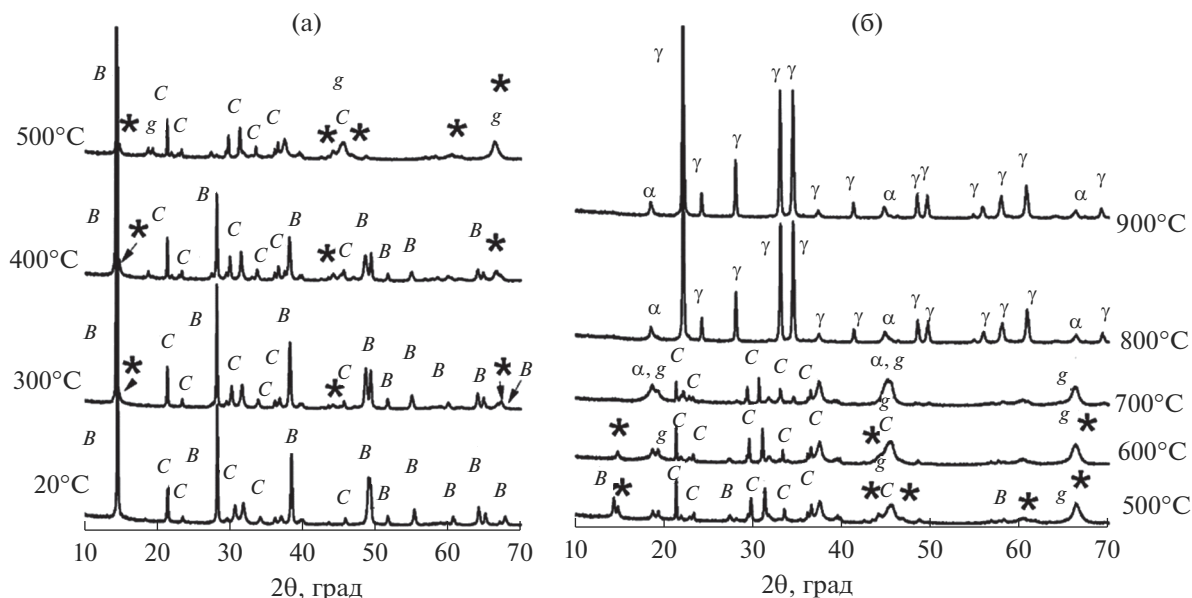


Рис. 7. Результаты РФА *in situ* смеси AlO(OH) + Li₂CO₃, обработанной в шаровой мельнице в течение 12 ч.

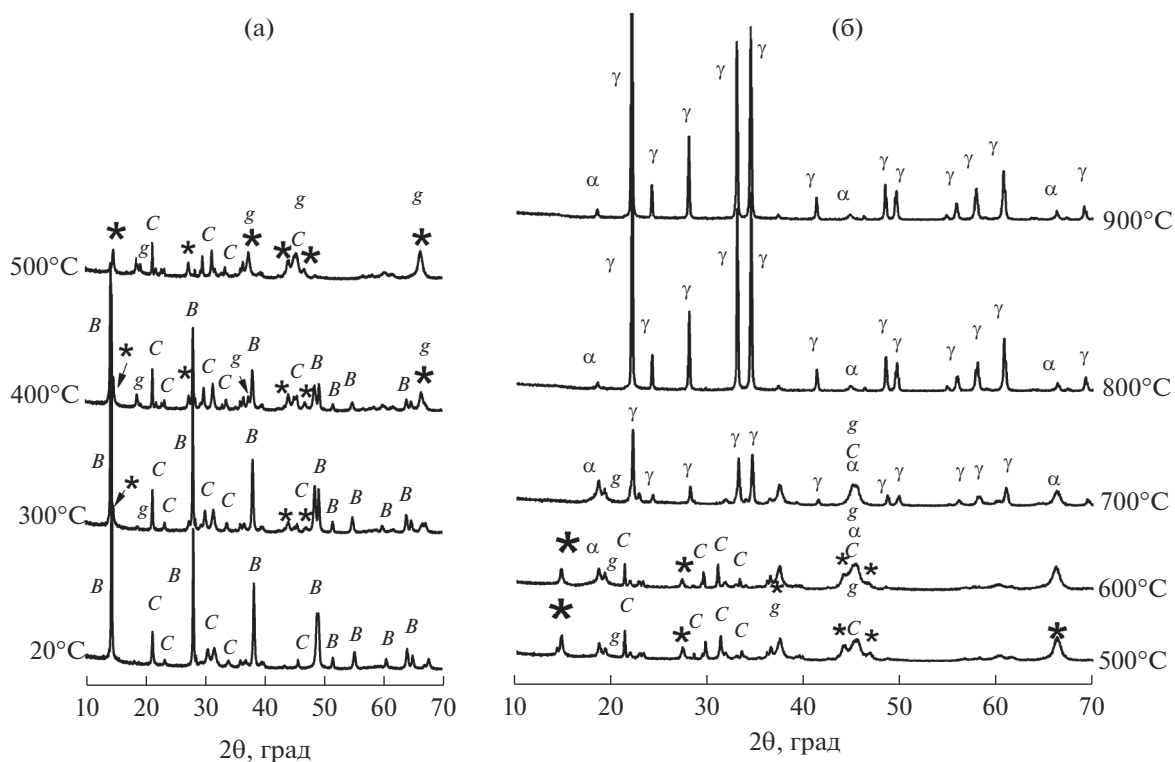


Рис. 8. Результаты РФА *in situ* смеси AlO(OH) + Li₂CO₃, обработанной в шаровой мельнице в течение 58 ч.

Данные РФА *in situ* согласуются с данными ТГ-анализа. На ТГ-кривой смеси до механической обработки наблюдаются три области изменения массы (рис. 9). Первая область при 350–550 (600)°С, где происходят разложение бемита и об-

разование γ-Al₂O₃, характеризуется изменением массы около 9%. Для второй области (600–750°С) изменение массы составляет около 4–5% и связано со взаимодействием γ-Al₂O₃ с карбонатом лития и образованием α-LiAlO₂. Третья область

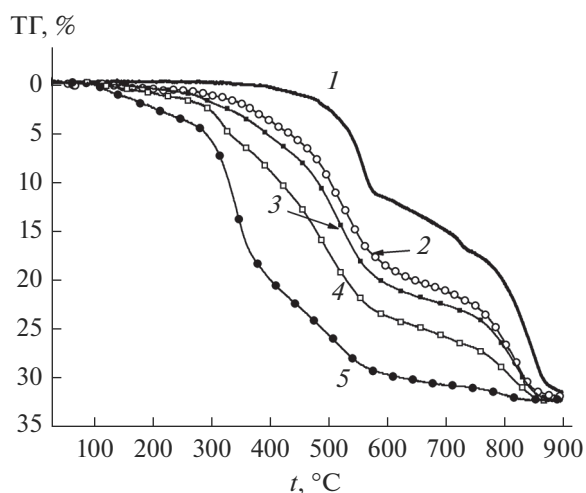


Рис. 9. ТГ-кривые смесей $\text{AlO}(\text{OH}) + \text{Li}_2\text{CO}_3$ до (1) и после механической обработки в шаровой мельнице в течение 6 (2), 12 (3), 32 (4), 58 ч (5).

(750–900°C) характеризуется изменением массы около 16–17%, что связано с образованием $\alpha\text{-LiAlO}_2$ и затем $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Выхода кривой ТГ на плато не наблюдается, взаимодействие между реагентами не завершено полностью, на рентгенограммах продуктов реакции сохраняются рефлексы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 5).

Механическая обработка смесей в течение 6–58 ч в шаровой мельнице приводит к снижению температуры, при которой начинается потеря массы, примерно на 300°C (рис. 9). ТГ-кривые механически обработанных смесей сдвигаются в область более низких температур по мере увеличения времени механической обработки. При температуре

от 300 до 500°C происходит образование X-фазы, интенсивность рефлексов которой возрастает по мере увеличения времени механической обработки. При достижении температуры нагрева 850–900°C для всех механически обработанных смесей ТГ-кривые выходят на плато, что свидетельствует об окончании реакции образования алюминатов лития. В соответствии с данными рентгенофазового анализа (рис. 10) в продуктах вплоть до 900°C сохраняется смесь $\alpha\text{-LiAlO}_2$ и $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Термическая обработка смесей при 950°C позволяет получить однофазный $\gamma\text{-LiAlO}_2$ только в случае механической обработки в течение не менее 58 ч.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из результатов рентгенофазового анализа и распределения частиц по размерам видно, что на начальных этапах механической обработки в шаровой мельнице происходят измельчение и диспергирование компонентов смеси. Увеличение времени механической обработки приводит к снижению интегральной интенсивности рефлексов компонентов смесей (рис. 1), что свидетельствует об аморфизации, а также к увеличению их полужирности, что является следствием уменьшения размера частиц и накопления микродеформаций. При механической обработке в шаровой мельнице, наряду с диспергированием и измельчением реагентов с образованием субмикронных частиц, происходит образование агрегатов микронных и более размеров.

Исходная смесь бемита и карбоната лития состоит из достаточно крупных частиц. При нагревании смеси в интервале температур от 400 до 600°C происходит дегидратация бемита с образо-

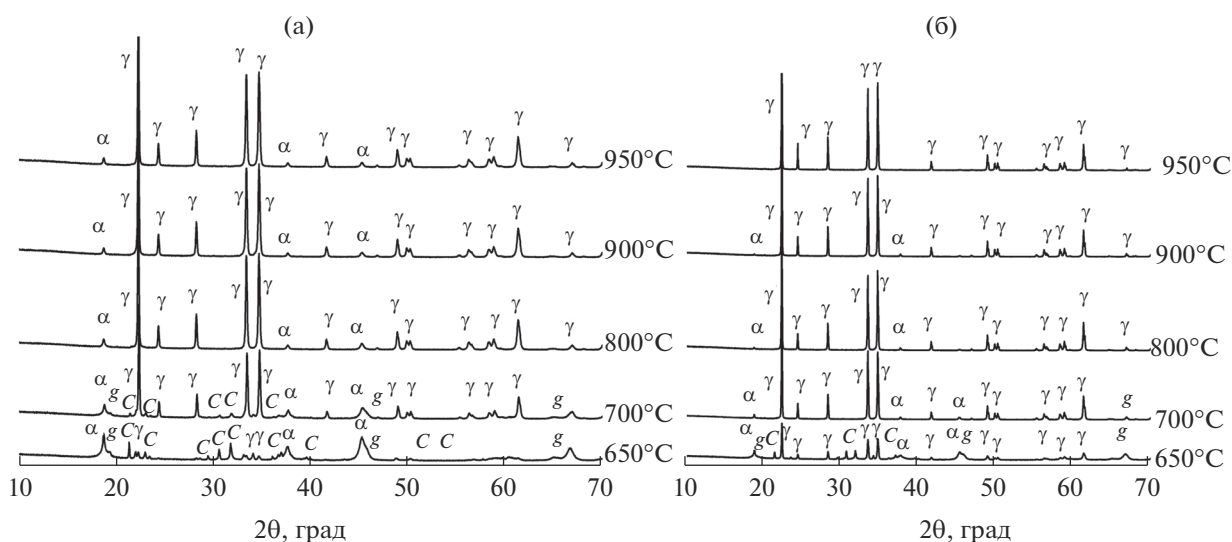


Рис. 10. Рентгенограммы продуктов термической обработки смесей $\text{AlO}(\text{OH}) + \text{Li}_2\text{CO}_3$ до (а) и после обработки в шаровой мельнице в течение 58 ч (б) (время термической обработки 4 ч).

ванием псевдоморфозы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по кристаллам исходного бемита. При увеличении температуры выше 600°C $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ взаимодействует с карбонатом лития, образуя $\alpha\text{-LiAlO}_2$, который при температуре более 700°C переходит в $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Образованные из крупных частиц исходной смеси моноалюминаты лития имеют микронные размеры, поэтому даже при высокотемпературной обработке (950°C , 4 ч) их взаимодействие с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ протекает не полностью и в продуктах синтеза сохраняется смесь фаз $\alpha\text{-LiAlO}_2$ и $\gamma\text{-LiAlO}_2$.

В процессе механической обработки смеси бемита и карбоната лития в шаровой мельнице происходят диспергирование, измельчение и перемешивание компонентов, в результате чего образуются субмикронные (0.1–0.2 мкм) частицы бемита и карбоната лития. При дальнейшей термической обработке образуются субмикронные частицы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также, в интервале $300\text{--}500^\circ\text{C}$, X-фазы алюмината лития неизвестной структуры, формирующейся при взаимодействии бемита и карбоната лития. Указанная фаза, представляющая собой метастабильный алюминат лития [8], при нагревании выше 500°C переходит в $\alpha\text{-LiAlO}_2$. Небольшие размеры частиц образовавшегося $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обеспечивают высокую скорость взаимодействия с карбонатом лития при термической обработке, что приводит к образованию $\gamma\text{-LiAlO}_2$ без примесей других алюминатов. Однако для реализации такого механизма при использовании шаровой мельницы помимо измельчения необходимо достичь определенной величины степени аморфизации бемита, которая должна быть не менее 25–30%, что обеспечит образование рентгеноаморфного Al_2O_3 при разложении бемита в процессе дальнейшей термической обработки смеси и его взаимодействие с карбонатом лития при повышении температуры более 800°C .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования возможности синтеза моноалюминатов лития из смеси бемита с карбонатом лития, предварительно подвергнутой механической обработке в полупромышленной шаровой мельнице, показано, что механическая обработка указанной смеси в течение не менее 58 ч при дальнейшей термической обработке в интервале температур от 900 до 950°C в течение 4 ч на воздухе позволяет синтезировать однофазный высокодисперсный $\gamma\text{-LiAlO}_2$. При этом в процессе предварительной механической обработки смеси помимо измельчения и диспергирования компонентов должна быть достигнута степень аморфизации бемита не менее 25–30%. Присутствие в продуктах термической обработки промежуточной X-фазы вплоть до $600\text{--}700^\circ\text{C}$ не позволяет получить однофазный альфа-алюминат лития из сме-

си бемита и карбоната лития при всех исследованных временах предварительной механической обработки смесей.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Molten Carbonate Fuel Cells // From Fuel Cell Handbook, 7th ed. Morgantown, 2004.
2. Morita M., Fujisaki T., Yoshimoto N., Ishikawa M. Ionic Conductance Behavior of Polymeric Composite Solid Electrolytes Containing Lithium Aluminate // *Electrochim. Acta*. 2001. V. 46. № 10–11. P. 1565–1569. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00754-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00754-4)
3. Storage Battery Electrolyte: Patent USA. № 3663295. 1972.
4. Raja M., Sanjeev G., Kumar T.P., Stephan A.M. Lithium Aluminate-Based Ceramic Membranes as Separators for Lithium-Ion Batteries // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 2. Part B. P. 3045–3050. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.142>
5. Johnson C.E., Kummerer K.R., Roth E. Ceramic breeder material // *J. Nucl. Mater.* 1988. V. 155–157. P. 188–201. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(88\)90240-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(88)90240-1)
6. Hummel F.A. Thermal Expansion Properties of Some Synthetic Lithia Minerals // *J. Am. Ceram. Soc.* 1951. № 34. P. 235–240. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1951.tb11646.x>
7. Hirano S., Hayahi T., Kageyama T. Synthesis of LiAlO_2 Powder by Hydrolysis of Metal Alkoxides // *J. Am. Ceram. Soc.* 1987. V. 70. № 3. P. 171–174. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04953.x>
8. Isupov V.P., Borodulina I.A., Gerasimov K.B., Bulina N.V. Effect of Mechanical Activation on Reaction between Boehmite and Lithium Carbonate // *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. № 1. P. 56–60. <https://doi.org/10.1134/S0020168520010045>
9. Isupov V.P., Borodulina I.A., Khusnutdinov V.R., Gerasimov K.B. Mechanically Stimulated Thermal Synthesis of Highly Dispersed $\alpha\text{-LiAlO}_2$ from Gibbsite and Lithium Carbonate // *Chem. Sustainable Development*. 2019. V. 27. № 2. P. 147–153. <https://doi.org/10.15372/CSD2019122>
10. Троицкий И.А., Железнов В.А. *Металлургия алюминия*. М.: *Металлургия*, 1984.
11. Казанцева Е.Л., Толчев А.В., Ефанов П.В. О возможности применения технического гиббсита для получения корундовой керамики с низким содержанием примесей // *Перспективные материалы*. 2008. № 6. Ч. 2. С. 109–111.
12. Eremina N.V., Isupov V.P. Mechanochemical Synthesis of Lithium Pentaaluminum from Lithium Carbonate and Boehmite // *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. № 5. P. 466–472. <https://doi.org/10.1134/S0020168520050027>