

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ГИДРИДНАЯ ИНТЕРКАЛЯЦИЯ ЛИТИЯ В ШПИНЕЛЬ $\text{MgMnO}_3 - \delta$

© 2019 г. Г. А. Бузанов¹, *, К. Ю. Жижин¹, Н. Т. Кузнецов¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

*E-mail: gbuзанov@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.05.2019 г.

После доработки 11.06.2019 г.

Принята к публикации 17.06.2019 г.

Методом интеркаляции в шпинель $\text{MgMnO}_3 - \delta$ с использованием гидрида лития LiH в качестве интеркалирующего агента через стадию механокомпозиатов получены сверхстехиометрические твердые растворы $\text{MgLi}_x\text{MnO}_3 - \delta$ с высоким содержанием лития. Исследованы сопутствующие химические превращения с участием гидрид-иона. Изучены традиционные керамические методы синтеза, а также альтернативные интеркалирующие агенты. Показано, что гидридный способ интеркаляции позволяет получить чистые образцы однофазных шпинелей с высоким содержанием лития ($\text{MgLi}_{0.75}\text{MnO}_3$), втрое превышающим доступное по традиционным керамическим методикам.

Ключевые слова: твердые растворы, механокомпозиаты, твердофазный синтез, гидрид лития

DOI: 10.1134/S0044457X19100027

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых методов синтеза является актуальной задачей для создания новых высокоэффективных материалов или улучшения свойств уже известных систем. Многосторонний интерес исследователей к материалам системы Li–Mg–Mn–O неизменно растет благодаря ряду преимуществ материалов на основе соединений, образующихся в этой системе, среди которых экологическая безопасность, невысокая стоимость, возможность получения из широкого круга доступных прекурсоров, использование множества подходов и методов получения, возможность переработки в востребованные продукты, а также возможность варьировать свойства, используя твердые растворы.

Следует отметить, что изучение этой четырехкомпонентной системы, к сожалению, не имеет системного характера и в настоящее время ограничено узким набором составов твердых растворов: шпинели $\text{LiMg}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ – эффективных катодных материалов для Li-ионных батарей [1–3], шпинели $\text{Mg}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_3 - \delta$ [4], а также фазы $\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x\text{MnO}_8$ со структурой мурдохита (Cu_6PbO_8) [5]. Тем не менее в связи с развитием технологий систем гибридных Li–Mg-электролитов [6, 7] и батарей [7–10], чему способствует близкий радиус ионов Mg^{2+} и Li^+ , а также безопасность анода из металлического магния, интерес к фазам, способным обратимо интеркалировать и деинтеркалировать оба эти элемента, растет. Оксидные многокомпонентные фазы, благодаря вышеупомянутым преимуществам, яв-

ляются хорошей альтернативой, однако до сих пор нерешенной задачей остается синтез эффективных материалов. Для создания такого рода материалов представляет интерес шпинельная фаза $\text{MgMnO}_3 - \delta$, существующая при обычных условиях и легко доступная из различных прекурсоров магния и марганца [11, 12], а также способная образовывать протяженные твердые растворы [13]. Кроме того, высокая обратимая кислородная емкость, обнаруженная для шпинели MgMnO_3 [14] и твердых растворов, делает актуальным изучение способов введения лития для получения катализаторов окислительных процессов [15].

Одним из наиболее перспективных методов синтеза новых веществ и функциональных материалов является интеркаляция [16], которая открывает новые возможности синтеза за счет различий в физикохимии процессов, приводящих к образованию целевого продукта. Ключевым участником синтеза интеркаляцией является матрица с необходимой структурой, в которую при помощи интеркалирующего агента вводят необходимые частицы либо их прекурсоры. Ценными особенностями интеркаляции являются мягкие условия проведения реакций, особенно низкая температура, препятствующая спеканию, а также высокое содержание внедренных частиц. Тем не менее отсутствие подходящих интеркалирующих агентов может существенно ограничивать использование этого метода.

Впервые возможность использования класса гидридов металлов, в частности LiH в качестве ин-

теркалирующего агента, была предложена в синтезе сверхстехиометрических по литию (так называемых литированных) шпинелей $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$ [17]. Кроме синтеза в мягких условиях чистых однофазных литированных шпинелей с заданным составом и рекордно высоким содержанием лития, применение LiH позволило существенно расширить представления о фазовых равновесиях с участием шпинели LiMn_2O_4 — технологически важной области системы Li–Mn–O [17, 18].

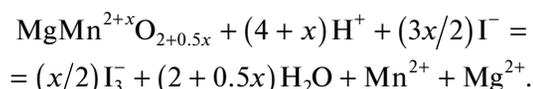
Настоящее исследование посвящено изучению гидридной интеркаляции лития в шпинель-матрицу $\text{MgMnO}_{3-\delta}$ с использованием LiH в качестве интеркалирующего агента по сравнению с обычным интеркалирующим агентом лития — $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также изучению сопряженных физико-химических процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве прекурсоров использовали реактивы высокой чистоты $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-MnO}_2$ с содержанием основного компонента не ниже 99.97%, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с чистотой 99.4%, а также гидрид лития в виде кусочков 2–4 мм с содержанием LiH 96.4%, что было определено методом газовой волюмометрии по объему выделившегося водорода при обработке образцов гидрида водой. MgO получали термолизом основного карбоната магния $n\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ при 923 К (2 ч) в муфельной печи. Полученные препараты хранили в плотно закупоренных пробирках в эксикаторе. Перед термическим синтезом смеси прекурсоров с необходимым соотношением компонентов механически активировали с помощью вибрационной шаровой мельницы Retsch MM400 с размольными шарами (2–5 мм) и сосудами (25 мл) из нержавеющей стали, герметизируемыми тефлоновыми уплотнительными кольцами; время активации — 40 мин при частоте колебаний размольных стаканов 30 Гц и соотношении массы шаров к массе реагентов 25 : 1. Полученные механокомпозиции отжигали в газовой среде с необходимым парциальным давлением кислорода: аргон высокой чистоты ($p(\text{O}_2) \leq 1 \times 10^{-4}$), воздух ($p(\text{O}_2) \approx 0.21$ атм), кислород высокой чистоты ($p(\text{O}_2) \approx 1$ атм). В синтезах с использованием гидрида лития кусочки LiH без дополнительного измельчения вносили в размольный стакан с навеской шпинели и подвергали активации. Синтез на воздухе проводили в алундовых тиглях в муфельной печи Nabertherm L5/11. Для синтеза в аргоне или кислороде — в кварцевой трубке-реакторе ($d = 30$ мм, $l = 800$ мм, $s = 1.5$ мм), герметизируемой от атмосферы воздуха шлифовыми соединениями и обогреваемой снаружи печью сопротивления с контролем Pt/PtRh-термопарой. Для отжига в среде аргона или кислорода, образцы по-

мещали в кварцевые пробирки ($h = 13$ мм, $l = 30$ мм, $s = 1$ мм).

Операции с веществами, чувствительными к влаге и/или кислороду воздуха, проводили в герметичном перчаточном боксе СПЕКС ГБ22М (<10 ppm O_2 , <0.1 ppm H_2O). Рентгенофазовый анализ проводили с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, геометрия на отражение, детектор LYNXEYE) ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Для регистрации дифрактограмм препаратов, чувствительных к компонентам воздуха, использовали фторопластовые кюветы с прижимным кольцом, образцы при этом покрывали рентгеноаморфной полиамидной пленкой Captone (7.6 мкм). Для иодометрического определения содержания кислорода в шпинели к навеске шпинели прибавляли избыток 20%-ного раствора иодида калия и подкисляли 10%-ным раствором уксусной кислоты. Выделившийся йод титровали раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с раствором крахмала в качестве индикатора. Расчет состава проводили по уравнению:



Содержание гидрид-иона определяли волюмометрически с помощью кальциметра с термостатируемой бюреткой (объем 100 мл, рабочая жидкость — вода) путем нахождения объема выделившегося водорода при обработке образцов водой; расчет объема выделившегося газа вели с учетом равновесного давления паров воды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве матрицы для интеркаляции лития использовали дефектную кубическую шпинель $\text{MgMnO}_{3-\delta}$. Ее синтезировали отжигом (воздух, 1123 К, 2 ч) механокомпозиций, полученных при помолу смеси Mn_2O_3 и MgO в мольном соотношении 1 : 2 соответственно в вибрационной мельнице. Полученные таким способом продукты были однофазными (рис. 1). Состав шпинели, определенный обратным иодометрическим титрованием ($\text{MgMnO}_{2.67}$, среднее из пяти определений), находился в хорошем согласии с данными [11].

Отжигом механокомпозиций шпинели $\text{MgMnO}_{3-\delta}$ с $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (923–1073 К, воздух, 2 ч) можно получить твердые растворы шпинелей $\text{MgLi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ вплоть до состава с $x = 0.25$. При увеличении содержания лития на дифрактограммах наблюдается образование рефлексов второй фазы — твердого раствора $\text{Mg}(\text{Li})_6\text{MnO}_{8-\lambda}$, а при $x \geq 0.72$ в равновесии, кроме того, находится третья фаза — моноклинный твердый раствор на основе Li_2MnO_3 (рис. 2). Увеличение температуры отжига образцов с $x \geq 0.25$ до 1373 К не приводит к по-

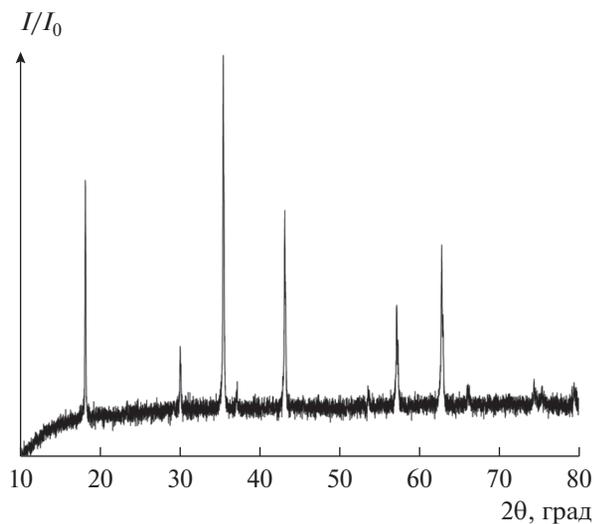


Рис. 1. Дифрактограмма шпинели $\text{MgMnO}_{3-\delta}$, использованной для интеркаляции $a = 0.8435(2)$.

лучению шпинелей $\text{MgLi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ с большим содержанием лития. Кроме интеркаляции в $\text{MgMnO}_{3-\delta}$ с помощью моногидрата гидроксида лития, получение твердых растворов ряда $\text{MgLi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ возможно при отжиге механокомпозигов $\text{MnO}_2 (1/2\text{Mn}_2\text{O}_3) + \text{MgO} + x\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 923–1073 К на воздухе в течение 2 ч.

При отжиге механокомпозигов $\text{MgMnO}_{3-\delta}$ и LiH заметное выделение газа начинается уже при 373–423 К. В случае смесей с низким содержанием лития ($\text{MgMnO}_{3-\delta} : \text{LiH} \geq 1 : 0.25$) получение однофазных шпинелей $\text{MgLi}_x\text{MnO}_3$ возможно при отжиге в среде аргона высокой чистоты при 473–523 К продолжительностью 2 ч (рис. 2). Полученные продукты при обработке водой не образуют газобразных веществ, что свидетельствует о полном отсутствии как гидрид-ионов, так и частиц щелочного металла в образцах. Увеличение температуры отжига (623 К и выше) приводит к образованию продуктов глубокого восстановления шпинели — смеси оксидов $(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Li})\text{O}_{1-\varepsilon}$ (рис. 3), которая, однако, может быть легко регенерирована в гомогенную шпинель отжигом на воздухе или токе кислорода при 673 К и выше. Дальнейшее увеличение содержания LiH в исходных смесях неизбежно приводит к образованию примеси оксидов $(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Li})\text{O}_{1-\varepsilon}$ на стадии отжига в аргоне. При этом дальнейший отжиг при 523–573 К (2–3 ч) в атмосфере с более высоким парциальным давлением кислорода — на воздухе или в токе кислорода — приводит к образованию однофазных образцов шпинелей. Предельный состав гомогенных образцов, которые можно получить таким образом — $\text{MgLi}_{0.75}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0.75\text{LiH} + \text{MgMnO}_{3-\delta}$); эти образцы также не содержат водорода. При большем содержании LiH в исходных смесях и

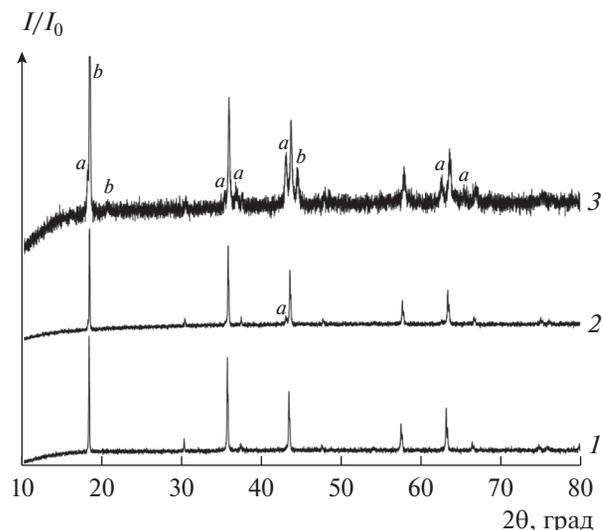


Рис. 2. Дифрактограммы гомогенного твердого раствора $\text{MgLi}_{0.25}\text{MnO}_{3-\delta}$ (1), образцы брутто-состава “ $\text{MgLi}_{0.5}\text{MnO}_3$ ” (2) и “ $\text{MgLi}_{0.8}\text{MnO}_3$ ” (3), a — $\text{ssMg}(\text{Li})_6\text{MnO}_{8-\lambda}$, b — $\text{ssLi}(\text{Mg})_2\text{MnO}_{3-\gamma}$.

отжиге в Ar (473–523 К, 2 ч) неизбежно образуется смесь оксидов, которая, однако, при дальнейшем отжиге на воздухе или O_2 (573 К и выше) не может быть превращена в однофазные твердые растворы-шпинели. Так, смесь $0.75\text{LiH} + \text{MgMnO}_3$, отожженная при 600 К и выше в аргоне (2 ч) представляет собой ряд твердых растворов $(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Li})\text{O}_{1-\varepsilon}$. Отжиг полученных таким образом препаратов на воздухе или в токе кислорода даже при 600 К не приводит к получению однофазных шпинелей. Фазовый состав этих образцов не отличается от такового для препаратов с соответствующим содержанием Li и получаемого отжигом на воздухе механокомпозигов MgO , $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ и $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В ряде модельных гравиметрических экспериментов, в которых определяли потерю массы образца смеси с точно известным массовым содержанием гидрида и отожженного в кварцевой ампуле в условиях, аналогичных синтезу гомогенных образцов $\text{MgLi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ на стадии отжига в аргоне, показано, что основным каналом конверсии H^- является молекулярный водород H_2 (до 72%). Так, при отжиге механокомпозигов смесей $\text{MgMnO}_{3-\delta} + 0.5\text{LiH}$ (523–573 К, Ar) наблюдали уменьшение массы 2.81%, в то время как теоретически рассчитанные значения для конверсии H^- в 100% H_2 и H_2O составляют 0.4037 и 3.608% соответственно. Следует отметить, что уменьшение содержания H^- вследствие механолиза LiH практически не обнаруживалось и не превышало погрешность определения.

Увеличение температуры отжига до 653–703 К приводит к росту доли воды в продуктах конвер-

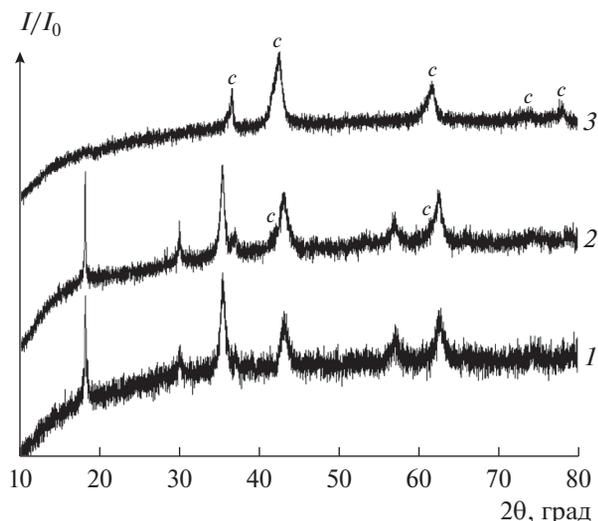


Рис. 3. Дифрактограммы литированной шпинели $\text{MgLi}_{0.75}\text{MnO}_{3-\delta}$, полученной по гидридному способу (1), образца брутто-состава “ $\text{MgLi}_{0.85}\text{MnO}_3$ ” ($\text{MgMnO}_{3-\delta} + 0.85\text{LiH}$): 573 К, 2 ч в Ag (2), 673 К, 2 ч в Ag (3). *c* – кубический твердый раствор $(\text{Mg,Li,Mn})\text{O}_{1-\epsilon}$.

сии гидрид-иона (до 37%), которая может образовываться либо при непосредственном участии иона H^- в восстановлении Mn^{x+} шпинели, либо при вовлечении в этот процесс выделившегося молекулярного H_2 . Оба процесса не противоречат увеличению доли оксидов $(\text{Mg,Mn,Li})\text{O}_{1-\epsilon}$ в продуктах реакции при увеличении температуры отжига.

Прямых указаний на получение твердых растворов $\text{MgLi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, особенно методом интеркаляции, в литературе нет. В качестве альтернативных интеркалирующих (литурующих) агентов лития при получении литированной шпинели $\text{MgLi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, как и в случае LiMn_2O_4 [17, 18], могли бы служить металлоорганические производные лития LiR, например $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ [19, 20] в виде растворов в углеводородах. Тем не менее высокая реакционная способность этих веществ по отношению к влаге и кислороду делает их труднодоступными в чистом виде. Применение растворов затрудняет введение точно известного, заданного количества лития и подразумевает стадию удаления растворителя (фильтрация, сушка и т.д.), что представляет трудности из-за пожароопасности LiR. Использование другого литурующего агента – LiI в виде его растворов в таких органических растворителях, как ацетон [21] или ацетонитрил [22], подразумевает ресурсоемкие стадии сушки и очистки целевого продукта от образующегося I_2 , а также регенерацию растворителей. Другая группа потенциальных литурующих агентов представлена карбоксилатами лития RCOOLi [23], их применение включает пропитку матрицы их водными растворами с сушкой и последующим отжигом. Ин-

теркаляция лития непосредственно с использованием металлического Li в виде порошка, который также труднодоступен в чистом виде и весьма пожароопасен, предъявляет повышенные требования к технологическому оформлению, как и в случае с LiR. Кроме того, отдельной проблемой применения металлического лития является получение однородных смесей последнего с матрицей. Таким образом, использование указанных альтернативных интеркалирующих агентов является многостадийным процессом, сопряженным с целым рядом нетехнологичных операций. Кроме того, весьма вероятно загрязнение целевого продукта, обусловленное как химической природой самих интеркалирующих агентов, вспомогательных веществ, примесей, а также побочных продуктов, что не гарантирует получение продуктов с воспроизводимыми свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для разработанного метода гидридной интеркаляции лития в кубическую шпинель $\text{MgMnO}_{3-\delta}$ можно выделить следующие важные преимущества: прежде всего это высокое содержание вводимого лития, превышающее таковое для традиционного керамического способа в три раза, а также возможность получения чистых веществ с точно известным, заданным составом по литию. Кроме того, данный метод не предполагает использование органических растворителей, которые могут быть источником загрязнения, а также нуждающихся в последующей регенерации или утилизации. Побочные продукты реакции – водород и пары воды – могут быть легко удалены из сферы реакции и в дальнейшем не требуют обезвреживания. Возможность использования LiH в качестве интеркалирующего агента обеспечивается применением механокомпозигов, получаемых при помолу гидрида лития с матрицей. Этому также способствует хрупкость LiH и его стабильность в компактном виде. Совокупность указанных преимуществ делает метод гидридной интеркаляции лития перспективным для синтеза новых материалов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают признательность к. х. н. Нине Николаевне Мальцевой за доброе участие в развитии методологии синтеза с применением механокомпозигов в изучаемых системах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 17-73-10489).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Capsoni D., Bini M., Chiodelli G. et al.* // Solid State Commun. 2003. V. 125. P. 179.
[https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(02\)00769-X](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00769-X)
2. *Singh G., Sil A., Ghosh S.* // Physica B. 2009. V. 404. P. 3807.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.06.148>
3. *Le Cras F., Block D., Anne M. et al.* // Solid State Ionics. 1996. V. 89. P. 203.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00345-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00345-1)
4. *Singh V., Seehra M.S., Manivannan A. et al.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 07E302-07E302-3.
<https://doi.org/10.1063/1.3670504>
5. *Taguchi H., Ohta A., Nagao M. et al.* // J. Solid State Chem. 1996. V. 124. № 2. P. 220.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0229>
6. *Cuan J., Zhou Y., Zhou T. et al.* // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 1. P. 1803533.
<https://doi.org/10.1002/adma.201803533>
7. *Pan B., Feng Z., Sa N. et al.* // Chem. Comm. 2016. V. 52. № 64. P. 9961.
<https://doi.org/10.1039/c6cc04133g>
8. *Sun X., Duffort V., Nazar L.F.* // Advanced Science. 2016. V. 3. № 8. P. 1600044.
<https://doi.org/10.1002/advs.201600044>
9. *Rashad M., Li X., Zhang H.* // CS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 25. P. 21313.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b04139>
10. *Christensen C.K., Bøjesen E.D., Sørensen D.R. et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2018. V. 1. № 9. P. 5071.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01183>
11. *Hwang J.H., Baek J.I., Ryu H.J. et al.* // Fuel. 2018. V. 231. P. 290.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.111>
12. *Seehra M.S., Singh V., Thota S. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. № 11. P. 112507.
<https://doi.org/10.1063/1.3489094>
13. *Saha P., Jampani P.H., Hong D.-H. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2015. V. 202. P. 8.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.08.008>
14. *Kong Z., Wang C., Ding Y. et al.* // J. Fuel Chem. Technol. 2014. V. 42. № 12. P. 1447.
[https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(15\)60002-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(15)60002-0)
15. *Ito T., Lunsford J.H.* // Nature. 1985. V. 314. P. 721.
<https://doi.org/10.1038/314721b0>
16. *Wittingham M.S., Jacobson A.J.* Intercalation Chemistry. New York: Academic press, 1982.
17. *Buzanov G.A., Nipan G.D., Zhizhin K.Yu. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 7. P. 551. [Бузанов Г.А., Нипан Г.Д., Жижин К.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 551.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023617050059>
18. *Buzanov G.A., Nipan G.D., Zhizhin K.Y. et al.* // Dokl. Chem. 2016. V. 471. № 1. P. 330. [Бузанов Г.А., Нипан Г.Д., Жижин К.Ю. и др. // Доклады РАН. Сер. химическая. 2106. Т. 471. № 3. P. 299.]
<https://doi.org/10.1134/S0012500816110082>
19. *Harrison K.L., Bridges C.A., Segre C.U. et al.* // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 12. P. 3849.
<https://doi.org/10.1021/cm501588j>
20. *Peramunage D.* // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. № 4. P. 1131.
<https://doi.org/10.1149/1.1838428>
21. *Zima V., Beneš V., Šišková R. et al.* // Solid State Ionics. 1994. V. 67. № 3–4. P. 277.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90017-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90017-5)
22. *Nagamura N., Ito S., Horiba K. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2014. V. 502. P. 012013.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/502/1/012013>
23. *Bowden W.L., Kallmes A., Wang E.* Пат. ЕС. 1996. EP 0842120.