

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.5-546.7

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ И ОБРАТИМАЯ КИСЛОРОДНАЯ ЕМКОСТЬ  
Li/Mg-СВЕРХСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
НА ОСНОВЕ ШПИНЕЛИ  $MgMnO_{3-\delta}$

© 2019 г. Г. А. Бузанов<sup>1, \*</sup>, Н. П. Симоненко<sup>1</sup>, К. Ю. Жижин<sup>1</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

\*E-mail: gbuzanov@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.04.2019 г.

После доработки 08.05.2019 г.

Принята к публикации 13.05.2019 г.

Методом твердофазного синтеза из механокомпозигов, полученных при помолке смесей высококичестных прекурсоров ( $MgO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$  и  $Li_2CO_3$ ), синтезированы ряды твердых растворов-шпинелей с заданным составом по катионам  $Mg_{1+x}MnO_{3-\delta}$  и впервые  $MgLi_xMnO_{3-\delta}$  — потенциальных материалов каталитических систем окислительных процессов, например, окислительной конверсии метана и сжигания с химическим циклом. Определена область их гомогенности до 1573 К при  $p(O_2) = 0.21$  атм. Для обоих рядов твердых растворов методом ТГ-ДСК изучен процесс синтеза из  $Mn_2O_3$  и  $MnO_2$  на воздухе, определено содержание кислорода в полученных веществах (ТГ-ДСК, титриметрия). Исследованы продукты глубокого восстановления шпинелей  $Mg_{1+x}MnO_{3-\delta}$  и  $MgLi_xMnO_{3-\delta}$  смесью  $Ar + 4.8\% H_2$ , для которых изучены параметры регенерации воздухом в исходные однофазные шпинели. Для полученных материалов в 20 циклах окисления—восстановления показана хорошая воспроизводимость значений обратимой емкости по кислороду.

**Ключевые слова:** механокомпозигов, сжигание с химическим циклом, интеркаляция, катализаторы

**DOI:** 10.1134/S0044457X19110047

## ВВЕДЕНИЕ

Кристаллиты системы  $Mg-Mn-O$  представляют многоплановый интерес в качестве компонентов материалов для катализаторов окислительных процессов [1, 2], в том числе экологически безопасного процесса сжигания разного рода топлива с химическим циклом (англ.: chemical looping combustion, CLC) [3–6], а также катодов магниийонных батарей [7]. Изучение фазовых равновесий в системе  $Mg-Mn-O$  стало предметом ряда исследований [8–10]. Для развития систематического материаловедения этой технологически важной системы и родственных ей систем необходимо получить непротиворечивые данные о фазовых равновесиях. Одной из основных задач является синтез химически чистых соединений с заданным составом, а также изучение областей гомогенности образуемых ими твердых растворов.

Состояние многокомпонентной системы, летучесть компонентов которой значительно различается, зависит от температуры, соотношения компонентов, а также от парциального давления летучих компонентов. В случае систем  $Mg-Mn-O$  и  $Li-Mg-Mn-O$  фазовый состав кристаллитов будет определяться соотношением элементов-металлов, температурой и парциальным давлением

кислорода  $p(O_2)$ . Ввиду высокой обратимой кислородной емкости — способности обратимо отдавать кислород в определенных условиях или в ходе реакций [3] и образовывать протяженные твердые растворы [7] — одним из наиболее интересных соединений системы  $Mg-Mn-O$  с практической точки зрения является кубическая шпинель  $Mg_xMnO_{3-\delta}$  ( $Fd3m$ ) со структурой, аналогичной  $\beta-Mn_3O_4$ , стабильная при обычных условиях. Основные преимущества этого материала — низкая стоимость, возможность синтеза из широкого круга прекурсоров (оксиды, нитраты и др.), их доступность и отсутствие специальных условий получения, экологическая безопасность и возможность переработки. Тройные фазы системы  $Li-Mn-O$ , в частности со структурой шпинели, могут выступать в роли активных компонентов каталитических систем окислительных процессов [11–16], например окислительной конверсии метана в этилен. Принимая это во внимание наряду с высокой обратимой емкостью по кислороду шпинели  $MgMnO_{3-\delta}$ , допирование  $MgMnO_{3-\delta}$  ионами  $Li^+$  с образованием твердых растворов  $MgLi_xMnO_{3-\delta}$  представляет особый интерес для создания новых материалов каталитических систем окислительных процессов. В настоящее время для синтеза шпинели

$\text{MgMnO}_{3-\delta}$  и твердых растворов  $\text{Mg}_{1+x}\text{MnO}_{3-\delta}$  используется несколько подходов, которые отличаются значительными временными затратами или необходимостью применения вспомогательных реагентов (растворители, гелеобразователи и др.). В работе [3], где впервые было предложено использование  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$  в качестве материала-носителя кислорода для процесса CLC, шпинель  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$  была получена методом твердофазного синтеза (прекурсора —  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ , помол 24 ч, отжиг при 1473 К в течение 2 ч на воздухе). Для этих образцов методом иодометрического титрования был определен состав шпинельной фазы ( $\text{MgMnO}_{2.68}$ ), а также изучены превращения этого материала в среде  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  и показана устойчивость материала к циклам восстановления-окисления и отложению углерода при взаимодействии с  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ . Исследование промоторов ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ) для улучшения кинетических характеристик окислительно-восстановительных превращений в композитах с  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$  (помол в этаноле смесей  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$  с промоторами, 24 ч) [4] показало, что при отжиге композитов  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$  с  $\text{MgO}$  даже при 1373 К не происходит растворения последнего в шпинели; положительная роль  $\text{MgO}$  в таких композиционных материалах заключается в препятствовании агломерации частиц  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$ . Для синтеза шпинели  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$  и твердых растворов  $\text{Mg}_{1+x}\text{MnO}_{3-\delta}$  также было предложено использовать золь-гель метод. В работах [17, 18] гель, основным компонентом которого был тетрагидрат смешанного ацетата магния-марганца(II)  $\text{MgMn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , полученный при постепенном добавлении спиртового раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  к раствору эквимольной смеси  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в этаноле, высушивали и отжигали при 923 К на воздухе или в кислороде, при этом образовывались нанокристаллиты (~20 нм) фазы  $\text{MgMnO}_3$ . Состав полученного таким образом продукта, вычисленный по данным ТГ-ДСК, был  $\text{MgMnO}_{2.71}$  [19].

В [20] для образцов  $\text{MgMnO}_3$  (прекурсоры — нитраты  $\text{Mg}$  и  $\text{Mn(II)}$ , восстановитель — лимонная кислота, отжиг продуктов сжигания геля при 623–1023 К на воздухе) была показана высокая фотокаталитическая активность в отношении процесса окисления антибиотиков в водных растворах методом озонирования. Сверхстехиометрические твердые растворы  $\text{Mg}_{1+x}\text{MnO}_{3-\delta}$  в настоящее время изучены только на примере одного состава —  $\text{Mg}_{1.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ , рассматриваемого в качестве перспективного катодного материала магний-ионных батарей. Для получения этого состава твердого раствора был использован гликольцитратный метод синтеза из нитратов  $\text{Mg}$  и  $\text{Mn(II)}$  с последующим отжигом продуктов сжи-

гания геля при 923 К (2 ч) на воздухе. Для полученного таким способом гомогенного твердого раствора были определены структура и электрохимические характеристики [7].

Помимо кубической фазы шпинели методом ионного обмена в гидротермальных условиях (1073 К, 3000 атм, 6 ч) были получены образцы  $\text{MgMnO}_3$  со структурой ильменита  $\text{FeTiO}_3$  [21]. В качестве прекурсоров были использованы  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KClO}_3$ . Роль последнего, по-видимому, заключалась в предотвращении восстановления ионов  $\text{Mn}$  водой. Однако данных о воспроизведении этих результатов в литературе нет. Одновременно с этим для синтеза  $\text{MgMnO}_3$  использовали непосредственно реакцию  $\text{MgO}$  и  $\text{MnO}_2$  при высоком давлении (1173–1273 К, 65 кбар) [21]. Оба подхода, по данным авторов, позволили получить образцы стехиометрического состава  $\text{MgMnO}_3$  со структурой ильменита, претерпевающие разложение с потерей кислорода при 853 К и образованием дефицитной по кислороду кубической фазы состава  $\text{MgMnO}_{2.9}$ . Синтез при атмосферном давлении (прекурсоры —  $\text{MgO}$  и  $\text{MnO}_2$ , 873–1273 К, 1 атм  $\text{O}_2$ ) приводил к получению аналогичной фазы —  $\text{MgMnO}_{2.9}$  [21].

Таким образом, для твердых растворов  $\text{Mg}_{1+x}\text{MnO}_{3-\delta}$  не были разработаны оптимальные методики твердофазного синтеза из высокочистых прекурсоров, что особенно актуально ввиду развития высокопроизводительной техники непрерывной механохимической обработки [22], а также не была установлена область гомогенности и не исследованы продукты их восстановления. Литийсодержащие сверхстехиометрические шпинели  $\text{MgLi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  — потенциальные материалы каталитических систем окислительных процессов — не были получены и исследованы до настоящего времени.

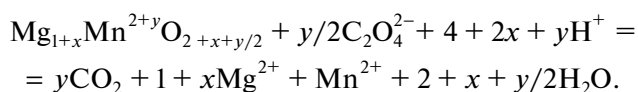
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза в работе использовали прекурсоры особой чистоты:  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с содержанием основного компонента не менее 99.97%. Для получения веществ с точно известным заданным составом прекурсоры подвергали сушке в сушильном шкафу при 483–523 К. В качестве весовой формы магния применяли  $\text{MgO}$ . Ввиду возможных ошибок в приготовлении веществ с заданным составом из-за заметной гигроскопичности  $\text{MgO}$  особое внимание было уделено этому прекурзору.  $\text{MgO}$  получали термоллизом особо чистого гидрата основного карбоната магния  $n\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  при 923 К в кварцевых ампулах со шлифом. По окончании выдержки при 923 К (2 ч) ампулу с  $\text{MgO}$  извлекали из печи при ~673 К, закрывали пришлифованной крышкой и помещали до использования в экс-

каторе над  $\text{CaH}_2$ . Для синтеза использовали только свежеприготовленный  $\text{MgO}$ .

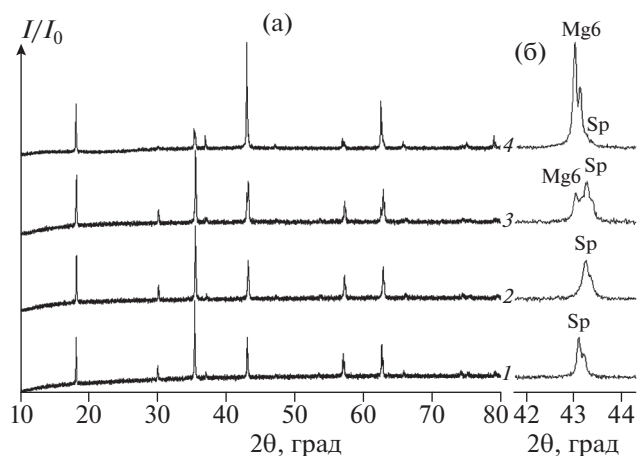
Смеси прекурсоров с необходимым мольным соотношением компонентов-металлов подвергали механохимической активации (МХА), в результате образовывались механокомпози́ты, состоящие из активированных доменов прекурсоров. Далее их отжигали в среде с необходимым содержанием кислорода. Для МХА использовали шаровую вибромельницу Retsch MM400 с размольными стаканами (25 мл) и размольными шарами (2–5 мм) из нержавеющей стали с покрытием из диоксида циркония. Время активации составляло 25–30 мин при частоте колебаний размольных стаканов 30 Гц, отношение массы шаров к массе обрабатываемых реагентов поддерживали на уровне 20–25 : 1. В настоящей работе использовали следующие газовые среды: кислород высокой чистоты ( $p(\text{O}_2) \sim 1$  атм), воздух ( $p(\text{O}_2) \sim 0.21$  атм), аргон высокой чистоты ( $p(\text{O}_2) \leq 1 \times 10^{-4}$  атм) и смесь аргон + 4.8% водорода ( $p(\text{H}_2) \sim 0.048$  атм). Для синтеза на воздухе использовали муфельную печь Nabertherm L 5/11 и алундовые тигли, для синтеза в среде или токе кислорода, аргона или смеси  $\text{H}_2 + \text{Ar}$  – кварцевую трубку-реактор ( $l = 800$  мм,  $d = 35$  мм) с системой подачи и отведения газов, герметизированную шлифовыми соединениями по обоим концам. В этом случае образец помещали в кварцевую лодочку. Ток газа контролировали ротаметром и поддерживали на уровне 70–80 мл мин<sup>-1</sup>, выхлоп газа из системы осуществляли через склянку Тищенко с концентрированной серной кислотой. Снаружи трубку-реактор обогревали трубчатой печью НАКАЛ ПТ 0.25.2/12.5 (Pt/PtRh-термопара). Для глубокого восстановления навеску образца твердого раствора (~400 мг) загружали в кварцевую лодочку известной массы, нагревали в токе смеси  $\text{Ar} + 4.8\% \text{H}_2$  (70–80 мл/мин) до 1123 К со скоростью 34 град/мин и выдерживали при этой температуре в течение 5 мин. Затем ток газа прекращали и оставляли установку остывать. Лодочку с образцом взвешивали для определения убыли кислорода и отбирали пробу образца для исследования методами ТГ-ДСК и РФА. Оставшуюся часть образца подвергали окислению – отжигу на воздухе при 1123 К в кварцевой трубке-реакторе в течение 15 мин. После охлаждения производили взвешивание лодочки с образцом. Количество циклов окисления-восстановления повторяли необходимое количество раз. Значение обратимой кислородной емкости рассчитывали как отношение  $(m_{\text{ox}} - m_{\text{red}})/m_{\text{ox}}$ , где  $m_{\text{ox}}$  – масса полностью окисленного материала-шпинели (исходного или после регенерации), взятого для восстановления  $\text{Ar} + 4.8\% \text{H}_2$ ,  $m_{\text{red}}$  – масса продукта/продуктов после операции восстановления.

Элементный анализ исследуемых образцов проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) на оптическом эмиссионном спектрометре iCAP 6300 Duo. Для перевода проб в раствор использовали 10%-ный раствор  $\text{HCl}$  особой чистоты с добавлением 30%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  особой чистоты. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли в диапазоне углов  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$  с шагом  $0.01023^\circ$  на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE, геометрия на отражение) Центра коллективного пользования ИОНХ РАН. Термические исследования выполняли на синхронном термоанализаторе SDT Q600. Смеси прекурсоров, подвергшиеся МХА, во избежание абсорбции влаги исследовали методом ТГ-ДСК сразу после процедуры активации. Помимо ТГ-ДСК определение состава твердых растворов проводили методом обратного перманганатометрического титрования. По окончании растворения твердой фазы в избытке 0.098 н раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , подкисленной избытком 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , остаток щавелевой кислоты титровали раствором 0.0482 н  $\text{KMnO}_4$ . Расчеты производили по уравнениям, например:



## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение гомогенных твердых растворов-шпинелей  $\text{Mg}_{1+x}\text{MnO}_{3-\delta}$  с  $x \leq 0.2$  возможно при 1073 К, в то время как для растворения большого количества  $\text{MgO}$  требуется отжиг при 1173–1223 К (рис. 1а). Продукты, получаемые при отжиге механически активированных смесей  $\text{MgO}$  как с  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , так и с  $\text{MnO}_2$ , идентичны. Использование механокомпози́тов, получаемых посредством МХА смеси прекурсоров при указанных параметрах, позволило сократить время последующего термического синтеза твердых растворов до 2 ч. Более продолжительные активация ( $\geq 45$  мин) или отжиг (6, 12, 24 ч) не приводили к инструментально детектируемым изменениям фазового состава или содержания кислорода. При увеличении соотношения  $\text{Mg} : \text{Mn} > 1.45 : 1$  в исходной смеси прекурсоров происходит образование второй фазы –  $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$  (рис. 1а, кривая 3). Близость положения рефлексов фазы шпинели и кубической фазы  $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$  создает определенные трудности их идентификации. Наиболее информативной областью дифракционной картины в данном случае является диапазон  $2\theta = 42^\circ - 44^\circ$  (рис. 1б), в котором проявляется основной пик фазы  $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$  (40 0). С ростом содержания магния решетка сужается – с  $a = 0.8435(4)$  нм для  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$  до  $0.8410(3)$  нм для предельного состава твердого

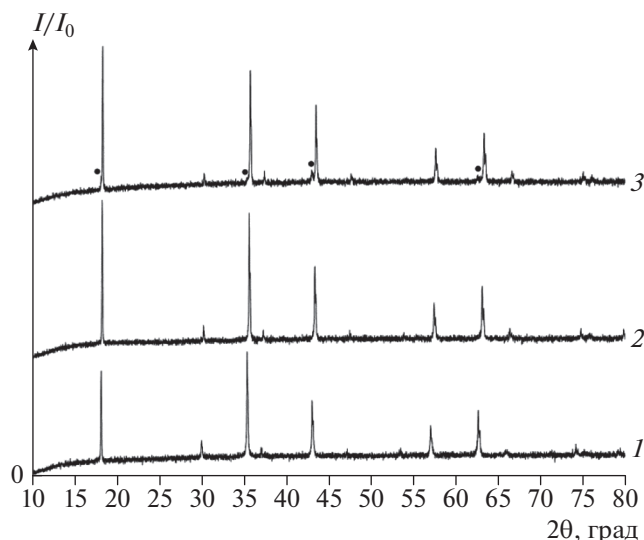


**Рис. 1.** Дифрактограммы: а – шпинели  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$  (1), твердого раствора  $\text{Mg}_{1.45}\text{MnO}_{3-\delta}$  (2), двухфазной смеси  $\text{Mg}_{1.45}\text{MnO}_{3-\delta} + \text{Mg}_{6-x}\text{MnO}_{8-\delta}$  ( $\text{Mg} : \text{Mn} = 1.7 : 1$ ) (3), двухфазной смеси  $\text{Mg}_{1.45}\text{MnO}_{3-\delta} + \text{Mg}_{6-x}\text{MnO}_{8-\delta}$  ( $\text{Mg} : \text{Mn} = 4.5 : 1$ ) (4); б – фрагмент дифрактограммы ( $2\theta = 42^\circ\text{--}44^\circ$ ), Sp – фаза шпинели  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$  или  $\text{Mg}_{1+x}\text{MnO}_{3-\delta}$ , Mg6 – фаза  $\text{Mg}_6\text{MnO}_{8-\delta}$ .

раствора  $\text{Mg}_{1.45}\text{MnO}_{3-\delta}$ . Как видно из рис. 16 (кривые 3, 4), для образцов с соотношениями  $\text{Mg} : \text{Mn} = 1.7 : 1$  и  $5.5 : 1$  наблюдается равновесие краевого состава твердого раствора  $\text{Mg}_{1.45}\text{MnO}_{3-\delta}$  и фазы  $\text{Mg}_{6-x}\text{MnO}_{8-\delta}$ . В случае с рядом литийсодержащих твердых растворов  $\text{MgLi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  образование второй фазы – твердого раствора  $\text{Mg}(\text{Li})_6\text{MnO}_8$  – наступает при меньшей концентрации введенного сверхстехиометрического металла: при содержании лития  $>25$  мол. % ( $\text{MgLi}_{0.25}\text{MnO}_{3-\delta}$ ) материал становится двухфазным (рис. 2). Увеличение температуры отжига не приводит к растворению второй фазы в случае обеих серий твердых растворов. Получение однофазных образцов шпинелей  $\text{MgLi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.25$ ) возможно уже при 1023–1073 К. При введении лития в шпинель также наблюдается сжатие ячейки с  $a = 0.8435(4)$  нм для  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$  до 0.8434(1) и 0.8356(8) нм для  $\text{MgLi}_{0.02}\text{MnO}_{3-\delta}$  и  $\text{MgLi}_{0.25}\text{MnO}_{3-\delta}$  соответственно.

Кроме прямого синтеза из смесей прекурсоров  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  или  $\text{MnO}_2$  (ряд  $\text{Mg}_{1+x}\text{MnO}_{3-\delta}$ ), а также  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (ряд  $\text{MgLi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ) получение обоих рядов аналогичных твердых растворов возможно при отжиге механокомпозигов смесей стехиометрической шпинели  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$  с  $\text{MgO}$  или  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в условиях, аналогичных синтезу (1123–1273 К, 2 ч).

Возможность получения гомогенных твердых растворов  $\text{Mg}_{1+x}\text{MnO}_{3-\delta}$  путем реакции стехиометрической шпинели  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$  с  $\text{MgO}$  противоречит данным [4]. Это было продемонстрировано на



**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов твердых растворов шпинелей  $\text{MgLi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ : 1 –  $\text{MgLi}_{0.02}\text{MnO}_{3-\delta}$ , 2 –  $\text{MgLi}_{0.25}\text{MnO}_{3-\delta}$ , 3 – двухфазная смесь брутто-состава “ $\text{MgLi}_{0.32}\text{MnO}_{3-\delta}$ ”, ● –  $\text{ssMg}(\text{Li})_6\text{MnO}_{8-\delta}$ , ss – твердый раствор. Для фазы  $\text{ssMg}(\text{Li})_6\text{MnO}_{8-\delta}$  маркером ● отмечены только визуально различимые рефлексы.

примере отжига смеси  $\text{MgMnO}_{3-\delta} + 25$  мол. %  $\text{MgO}$  ( $\sim 7.8$  мас. %  $\text{MgO}$ ), когда уже при 1123 К (2 ч) из активированной смеси образовывался твердый раствор  $\text{Mg}_{1.25}\text{MnO}_{3+\delta}$ .

Изучение термического поведения активированных смесей прекурсоров на воздухе показало, что синтез  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$  из  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$  протекает неодинаково. Все вещества, получаемые в ТГ-ДСК экспериментах, были однофазными шпинелями. Для проведения ТГ-ДСК эксперимента отбирали пробы от свежеприготовленных активированных смесей прекурсоров с необходимым мольным соотношением  $\text{Mg} : \text{Mn}$  или  $\text{Mg} : \text{Li} : \text{Mn}$ , оставшуюся же часть смеси отжигали в муфельной печи (1273 К, 2 ч) на воздухе и после остывания исследовали титриметрически.

Результаты определения содержания кислорода в образующихся соединениях по данным ТГ-ДСК и титриметрии приведены в табл. 1. Значения достаточно хорошо согласуются между собой, расхождение при этом может быть обусловлено различием в условиях синтеза, а именно ограниченностью времени для установления равновесия твердое вещество–кислород воздуха в термографических экспериментах. Для ТГ-ДСК экспериментов со смесями  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  состав образующихся соединений рассчитывали для точки окончания поглощения кислорода на стадии, ассоциированной с экзоэффектом, в случае со смесями  $\text{MnO}_2$  – окончанием выделения кислорода. Следует отметить, что отжиг смесей прекурсоров

**Таблица 1.** Состав шпинели  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$  и гомогенных твердых растворов  $\text{Mg}_{1+x}\text{MnO}_{3-\delta}$  и  $\text{MgLi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  на ее основе

Соотношение компонентов-металлов в однофазных продуктах	Прекурсор марганца	Состав, рассчитанный по данным	
		ТГ-ДСК	титриметрии*
$\text{Mg} : \text{Mn} = 1 : 1$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{MgMnO}_{2.58}$	$\text{MgMnO}_{2.65}$
$\text{Mg} : \text{Mn} = 1.252 : 1$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{Mg}_{1.252}\text{MnO}_{2.80}$	$\text{Mg}_{1.252}\text{MnO}_{2.85}$
$\text{Mg} : \text{Mn} = 1 : 1$	$\text{MnO}_2$	$\text{MgMnO}_{2.65}$	$\text{MgMnO}_{2.67}$
$\text{Mg} : \text{Li} : \text{Mn} = 1 : 0.107 : 1$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{MgLi}_{0.107}\text{MnO}_{2.65}$	$\text{MgLi}_{0.107}\text{MnO}_{2.70}$

\* Среднее из трех определений.

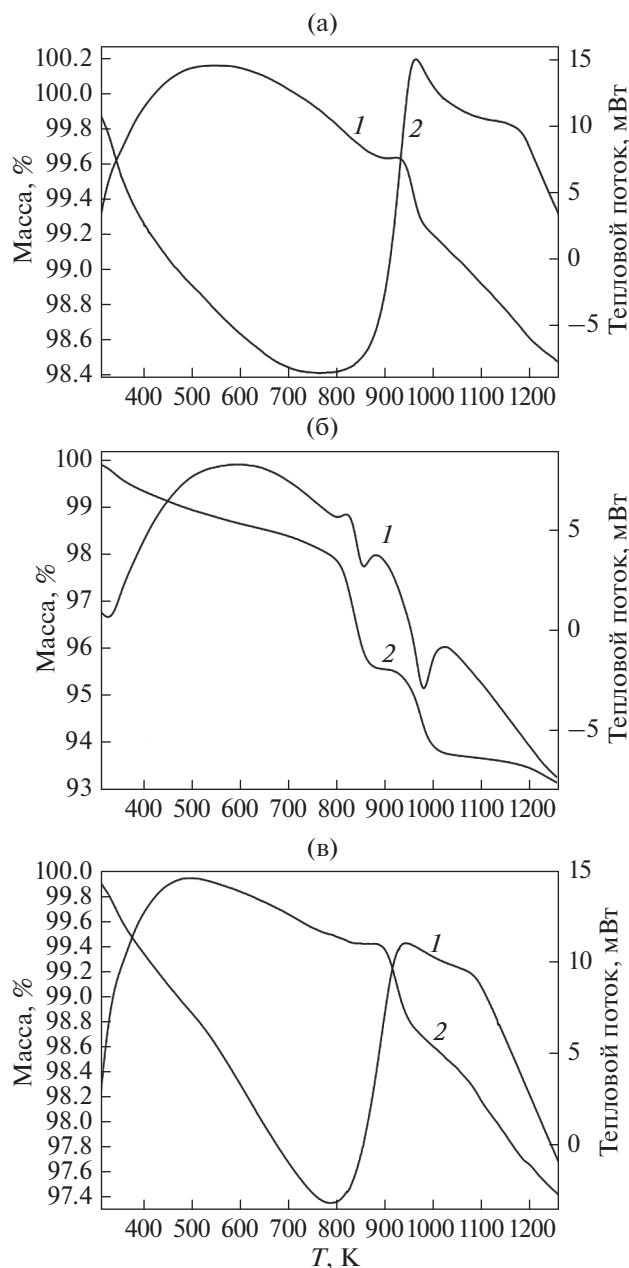
в кислороде не приводит к увеличению содержания последнего в получаемых твердых растворах – определяемые значения находятся в пределах погрешности титриметрического определения.

Изучение термического поведения активированных смесей прекурсоров показало, что в случае смеси  $2\text{MgO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$  (продукт – шпинель  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$ ) синтез начинается в области 873 К и заканчивается при 961 К (рис. 3а), что сопоставимо с условиями синтеза с использованием сжигания геля (823–928 К) [17, 18]. Синтезу предшествует (>773 К) значительный прирост массы за счет присоединения кислорода. Потеря массы, наблюдаемая с начала нагревания (303–763 К), обусловлена выделением кислорода из активированного  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , что не противоречит его содержанию в смеси. Вид дифференциальной кривой и кривой потери массы при нагревании смеси  $2.504\text{MgO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$  (продукт – твердый раствор  $\text{Mg}_{1.252}\text{MnO}_{3-\delta}$ ) сходен с таковым для смеси с эквимольным соотношением  $\text{Mg} : \text{Mn}$ . В этом случае температура начала синтеза равна ~873 К, однако завершается он при несколько более высокой температуре (993 К). При дальнейшем нагревании как шпинели  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$  (выше ~1144 К), так и твердого раствора  $\text{Mg}_{1.252}\text{MnO}_{3-\delta}$  (выше ~1058 К) происходит их разложение, по-видимому, с образованием твердого раствора на основе тетрагональной модификации  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , а также  $\text{MgO}$  [3]. Термическое поведение эквимольной смеси  $\text{MgO} + \text{MnO}_2$  имеет значительные отличия (рис. 3б). Синтез происходит в интервале 799–855 К, при этом образуется шпинель состава  $\text{MgMnO}_{2.65}$ , что сопровождается выделением кислорода (рис. 3б). Синтез твердых растворов  $\text{MgLi}_{1+x}\text{MnO}_{3-\delta}$  протекает в сходных условиях и наблюдается при 793–941 К. Это показано на примере нагревания смеси  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с соотношением компонентов-металлов  $\text{Mg} : \text{Li} : \text{Mn} = 1 : 0.107 : 1$ . Перед синтезом происходит потеря  $\text{CO}_2$  из  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и кислорода из  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Для расчета состава методом ТГ-ДСК необходимо было убедиться, что в условиях механоактивации не происходило раз-

ложение  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Это было показано при измерении объема выделившегося  $\text{CO}_2$  при обработке смесей, прошедших МХА с использованием 5%  $\text{HCl}$ : содержание  $\text{CO}_3^{2-}$  в смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ , подвергшейся МХА, не отличается от рассчитанного для исходной смеси без обработки. Вследствие изоляции исследуемых препаратов от действия воздуха влиянием адсорбированной воды на данные ТГ-ДСК можно пренебречь.

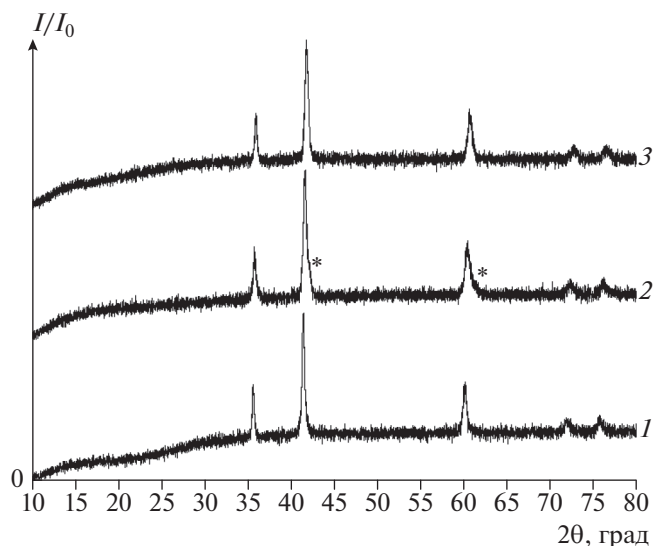
Наибольший интерес для циклических окислительно-восстановительных процессов, связанных с переносом кислорода, представляет стадия, на которой материал-носитель кислорода теряет максимальное количество кислорода. Поэтому в настоящей работе были изучены обратимые превращения продуктов глубокого восстановления твердых растворов  $\text{Mg}_{1+x}\text{MnO}_{3-\delta}$  и  $\text{MgLi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ . О глубине восстановления твердых растворов, полученных при восстановлении в идентичных условиях, можно судить по значению привеса в термогравиметрическом эксперименте на воздухе. Все продукты глубокого восстановления шпинели  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$ , а также твердых растворов  $\text{Mg}_{1+x}\text{MnO}_{3-\delta}$  и  $\text{MgLi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  смесью  $\text{Ar} + 4.8\% \text{H}_2$  представляют собой твердые растворы  $(\text{Mg}, \text{Mn})\text{O}$  и  $(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Li})\text{O}$  (рис. 4). Следует отметить, что при восстановлении шпинели  $\text{Mg}_{1.252}\text{MnO}_{3-\delta}$  обнаруживается образование двух твердых растворов  $(\text{Mg}, \text{Mn})\text{O}$  (рис. 4, кривая 2), близких по составу.

Как было показано методом РФА, во всем диапазоне составов гомогенных твердых растворов – шпинелей  $\text{Mg}_{1+x}\text{MnO}_{3-\delta}$  и  $\text{MgLi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  – продукты различной глубины их восстановления могут быть регенерированы в исходную шпинель. Дифракционные картины получаемых при этом веществ идентичны исходным шпинелям  $\text{Mg}_{1+x}\text{MnO}_{3-\delta}$  и  $\text{MgLi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ , взятым для восстановления смесью аргон–водород. Результаты исследования термического поведения продуктов восстановления  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$ , а также твердых растворов  $\text{Mg}_{1+x}\text{MnO}_{3-\delta}$  и  $\text{MgLi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  приведены на рис. 5. Из диаграмм видно, что окисление



**Рис. 3.** Данные ТГ-ДСК нагревания смесей прекурсоров на воздухе ( $p(O_2) = 0.21$  атм), подвергшихся механохимической обработке:  $2MgO + Mn_2O_3$ , (а),  $MgO + MnO_2$  (б),  $2MgO + 0.107 Li_2CO_3 + Mn_2O_3$  (в); 1 – дифференциальная кривая, 2 – кривая массы.

твердых растворов  $(Mg, Mn)O$  и  $(Mg, Mn, Li)O$  начинается уже при 520–550 К; на дифференциальной кривой можно наблюдать два экзоэффекта: первый в области 673–723 К, второй в интервале 769–808 К. По-видимому, первый экзоэффект связан с окислением твердых растворов  $(Mg, Mn)O$  и  $(Mg, Mn, Li)O$  и образованием твердого раствора на основе тетрагональной модификации  $Mn_3O_4$  [3], второй – с синтезом шпинели

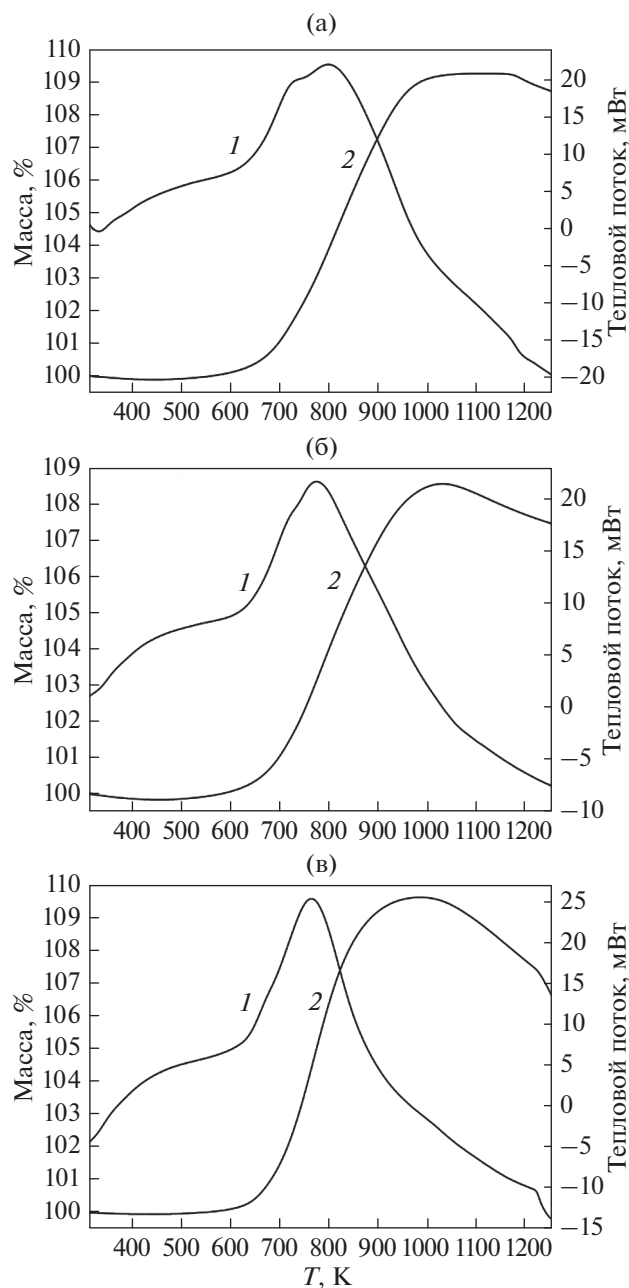


**Рис. 4.** Дифрактограммы продуктов глубокого восстановления смесью  $Ar + 4.8\% H_2$  шпинелей  $MgMnO_{3-\delta}$  (1),  $Mg_{1.252}MnO_{3-\delta}$  (2) и  $MgLi_{0.107}MnO_{3-\delta}$  (3). Знаком \* отмечены двойники рефлексов, относящиеся к фазам  $(Mg, Mn)O$ , близким по составу.

$MgMnO_{3-\delta}$ , непосредственно наблюдаемой на дифрактограммах остатков после ТГ-ДСК. Такое отнесение первого экзоэффекта согласуется с тем, что на термограмме окисления продукта восстановления шпинели  $Mg_{1.252}MnO_{3-\delta}$  (рис. 5б), состоящего из двух близких по составу твердых растворов  $(Mg_xMn_y)O_{1-\alpha}$  (рис. 3, кривая 2), этот эффект выражен слабее по сравнению с окислением однофазного твердого раствора  $MgMnO_{1-\epsilon}$  (рис. 5а). Наименее выражен первый экзоэффект при окислении  $MgLi_{0.107}MnO_{1-\gamma}$ , это связано с более низкой температурой, необходимой для синтеза шпинелей ряда  $MgLi_xMnO_{3-\delta}$  по сравнению с  $MgMnO_{3-\delta}$  и  $Mg_{1+x}MnO_{3-\delta}$ .

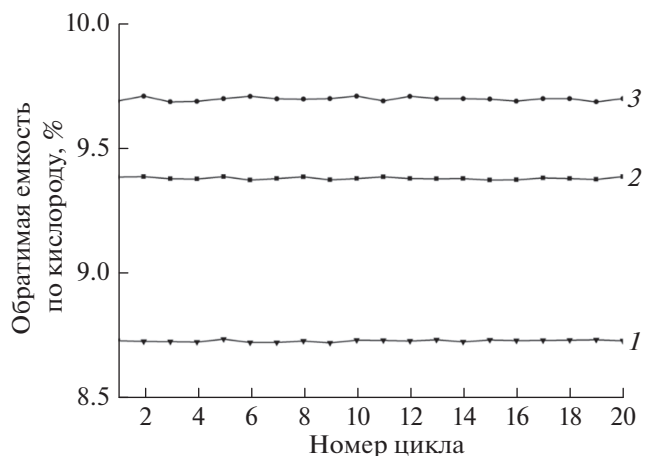
Из кривых массы видно (рис. 5), что реакция с кислородом воздуха продуктов восстановления шпинели  $Mg_{1.252}MnO_{3-\delta}$  сопровождается привесом в 8.73% (рис. 5), это значение на 7% меньше, чем для продукта восстановления  $MgMnO_{3-\delta}$  (9.39%). Однако при окислении  $MgLi_{0.107}MnO_{1-\gamma}$  (продукт восстановления шпинели  $MgLi_{0.107}MnO_{3-\delta}$ ) наблюдается привес в 9.72% за счет присоединения кислорода. При двадцатикратном последовательном повторении восстановления твердых растворов  $Mg_{1+x}MnO_{3-\delta}$  и  $MgLi_xMnO_{3-\delta}$  смесью  $Ar + 4.8\% H_2$  и окислении образующихся продуктов сохраняется исходная структура шпинели, что было продемонстрировано методом РФА. Значения обратимой емкости по кислороду для шпинелей  $MgMnO_{3-\delta}$ ,  $Mg_{1.252}MnO_{3-\delta}$  и  $MgLi_{0.107}MnO_{3-\delta}$  характеризуются хорошей стабильностью и воспроизводимостью (рис. 6). Эти данные находятся





**Рис. 5.** Данные ТГ-ДСК нагревания продуктов глубокого восстановления твердых растворов шпинелей на воздухе ( $p(\text{O}_2) = 0.21$  атм):  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$  (а),  $\text{Mg}_{1.252}\text{MnO}_{3-\delta}$  (б),  $\text{MgLi}_{0.107}\text{MnO}_{3-\delta}$  (в); 1 – дифференциальная кривая, 2 – кривая массы.

в отличном согласии с результатами по изучению окисления методом ТГ-ДСК. Введение сверхстехиометрического лития на примере состава  $\text{MgLi}_{0.107}\text{MnO}_{3-\delta}$  увеличивает обратимую емкость по кислороду на  $\sim 3.5\%$  по сравнению со шпинелью  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$ , а магния, наоборот, снижает на  $\sim 7\%$  для исследованных составов. Следует отметить, что найденные значения для шпине-



**Рис. 6.** Обратимая емкость по кислороду твердых растворов шпинелей (данные гравиметрии): 1 –  $\text{Mg}_{1.252}\text{MnO}_{3-\delta}$ , 2 –  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$ , 3 –  $\text{MgLi}_{0.107}\text{MnO}_{3-\delta}$ .

ли  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$  выше таковых, полученных в работе [3] для смеси с более высоким содержанием  $\text{H}_2$  (15%). Это расхождение может быть вызвано спеканием кристаллитов шпинели, поскольку изучаемые авторами образцы были получены отжигом при 1473 К, в то время как в данной работе температура синтеза исследованных образцов не превышала 1123 К.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез и обратимое глубокое восстановление шпинелей  $\text{Mg}_{1+x}\text{MnO}_{3-\delta}$  и  $\text{MgLi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ , определен предельный состав по литию и магнию, а также содержание кислорода. Показано, что введение лития в шпинель повышает обратимую емкость по кислороду, а магния, наоборот, понижает ее относительно стехиометрической  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$ . Простота получения твердых растворов-шпинелей  $\text{MgLi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  со значительным содержанием лития, обладающих более высокой обратимой емкостью по кислороду по сравнению со шпинелью  $\text{MgMnO}_{3-\delta}$ , и простота их регенерации позволяют использовать эти материалы для каталитических систем окислительных процессов, таких как окислительная конверсия метана или сжигание с химическим циклом.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования методом РФА проводили в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН, поддерживаемого в рамках выполнения госзаданий в области фундаментальных исследований.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yusuf S., Neal L., Bao Z. et al.* // ACS Catal. 2019. V. 9. № 4. P. 3174.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00164>
2. *Yusuf S., Neal L.M., Li F.* // ACS Catalysis. 2017. V. 7. № 8.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02004>
3. *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>
4. *Hwang J.H., Lee K.-T.* // J. Ceram. Process. Res. 2018. V. 19. № 5. P. 372.
5. *Adanez J., Abad A., Garcia-Labiano F. et al.* // Prog. Energy Combust. Sci. 2012. V. 38. № 2. P. 215.  
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.09.001>
6. *Bayham S.C., Tong A., Kathe M. et al.* // WIREs Energy Environ. 2015. V. 5. № 2. P. 216.  
<https://doi.org/10.1002/wene.173>
7. *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>
8. *Dilner D., Pavlyuchkov D., Zienert T. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 4. P. 1661.  
<https://doi.org/10.1111/jace.14686>
9. *Oliveira V., Brett N.* // J. Phys. Colloq. 1986. V. 47 (C1). P. C1-453.  
<https://doi.org/10.1051/jphyscol:1986168>
10. *Panda S.K., Jung I.-H.* // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. № 10. P. 3328.  
<https://doi.org/10.1111/jace.13106>
11. *Lunsford J.H.* // Catal. Today. 2000. V. 63. P. 165.  
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00456-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00456-9)
12. *Fox J.M.* // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1993. V. 35. № 2. P. 169.  
<https://doi.org/10.1080/01614949308014605>
13. *Ito T., Lunsford J.H.* // Nature. 1985. V. 314. P. 7212.  
<https://doi.org/10.1038/314721b0>
14. *Галанов С.И., Галанов А.И., Смирнов М.Ю. и др.* // Изв. Томского политехн. ун-та. 2005. Т. 308. № 1. С. 126.
15. *Nipan G.D., Buzanov G.A., Zhizhin K.Yu. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 14. P. 1689.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023616140035>
16. *Buzanov G.A., Nipan G.D., Zhizhin K.Yu. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 551. [Бузанов Г.А., Нипан Г.Д., Жижин К.Ю. и др. // Журн. неорганич. химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 551.  
<https://doi.org/10.7868/S0044457X17050051>  
<https://doi.org/10.1134/S0036023617050059>
17. *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>
18. *Seehra M.S., Singh V., Thota S.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. № 11. P. 113907.  
<https://doi.org/10.1063/1.3664910>
19. *Thota S., Singh A., Prasad B. et al.* // AIP Advances. 2012. V. 2. P. 032140.  
<https://doi.org/10.1063/1.4747457>
20. *Lua J., Suna J., Chen X. et al.* // Chem. Eng. J. 2019. V. 358. P. 48.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.198>
21. *Chamberland B.L., Sleight A.W., Weiher J.W.* // J. Solid State Chem. 1970. V. 1. P. 512.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90133-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90133-7)
22. *Аввакумов Е.Г., Гусев А.А.* Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья. Новосибирск: Гео, 2009. 155 с.