

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.5-546.7

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ЛИТИЙЗАМЕЩЕННЫХ
ШПИНЕЛЕЙ $Mg_{1-x}Li_xMnO_{3-\delta}$

© 2019 г. Г. А. Бузанов^{1, *}, Н. П. Симоненко¹, 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: gbuzanov yandex.ru

Поступила в редакцию 25.05.2019 г.

После доработки 04.06.2019 г.

Принята к публикации 17.06.2019 г.

Методом твердофазного синтеза при отжиге на воздухе механокомпозитов, полученных механоактивацией в шаровой вибрационной мельнице смесей высокочистых прекурсоров – оксидов MgO , Mn_2O_3 и MnO_2 , а также Li_2CO_3 и $LiOH \cdot H_2O$, синтезированы твердые растворы на основе $MgMnO_{3-\delta}$ с частичным замещением магния на литий. Показано, что при использовании моногидрата гидроксида лития увеличивается степень замещения магния на литий при одновременном снижении температуры синтеза по сравнению с использованием карбоната лития.

Ключевые слова: механокомпозиты, твердые растворы, катализаторы

DOI: 10.1134/S0044457X19120043

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллиты со структурой шпинели, а также родственные фазы с высоким содержанием лития являются перспективными материалами для создания эффективных катодов литий-ионных и гибридных батарей [1, 2], а также компонентов каталитических систем окислительных процессов, таких как окислительная конверсия метана [3–12], и дожига нитрозных газов [13]. Для процесса восстановления нитрозных газов с использованием NH_3 обнаружена устойчивость к отравлению SO_2 и авторегенерация [13] катализатора после действия каталитического яда.

Впервые литийзамещенные твердые растворы-шпинели $Mg_{1-x}Li_xMnO_{3-\delta}$ на примере состава $Mg_{0.5}Li_{0.5}MnO_3$ были получены с использованием золь-гель процесса [14]. В качестве прекурсоров авторы использовали нитраты Li, Mg, Mn(II), а также лимонную кислоту и этиленгликоль; продукт, полученный сжиганием геля, отжигали на воздухе при 873 К (2 ч). Размер кристаллитов в конечных образцах $Mg_{0.5}Li_{0.5}MnO_3$ составлял ~20 нм [14]. Для полученного твердого раствора методом рентгеновской дифракции была установлена структура, а также определены магнитные свойства. Другие подходы к синтезу шпинелей этого ряда не применялись. Однако, несмотря на привлекательные возможности золь-гель метода, основным его ограничением является ресурсоемкость и чувствительность к классу используемых прекурсоров, к тому же проведе-

ние продолжительных нетехнологичных операций требует значительного количества вспомогательных веществ соответствующей чистоты – гелеобразователей, растворителей и др.

При изучении перспективных материалов для катодов Mg-ионных батарей, характеризующихся высокой теоретической емкостью и более безопасным анодом из металлического магния [15, 16], особое внимание уделялось исследованию свойств шпинелей ряда $MgMnO_{3-\delta}$ на примере сверхстехиометрического твердого раствора $Mg_{1.5}MnO_{3-\delta}$ [17], в то время как для литийзамещенных шпинелей $Mg_{1-x}Li_xMnO_3$ такие исследования не проводились. Интерес к ним вызван созданием материалов и активным развитием технологий для гибридных Li-Mg-ионных батарей [18–20].

Цель настоящей работы – изучение возможности синтеза литийзамещенных твердых растворов на основе шпинели $MgMnO_{3-\delta}$ из высокочистых прекурсоров по твердофазным методикам через стадию получения механокомпозитов с использованием различных прекурсоров Li и Mn, а также изучение термического поведения полученных веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали прекурсоры: Li_2CO_3 , $\beta-MnO_2$, $\beta-Mn_2O_3$ (марки “особо чистый”, не менее 99.97% основного вещества), $LiOH \cdot H_2O$

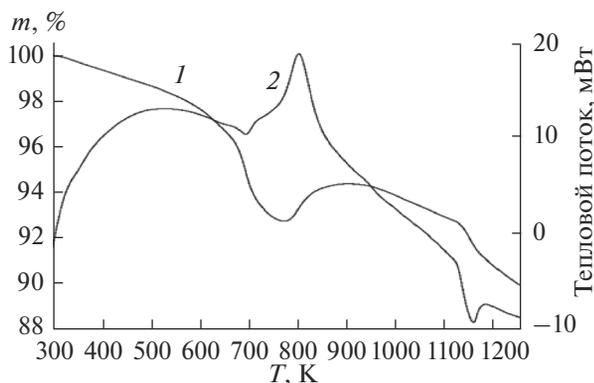


Рис. 1. Кривые ТГ-ДСК активированной смеси (механокомпозиата) $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{MgO}$ на воздухе: 1 – кривая массы, 2 – дифференциальная кривая.

(99.43%, по ацидиметрическому титрованию), $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.1%), а также MgO , полученный термоллизом $n\text{MgCO}_3 \cdot m\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot t\text{H}_2\text{O}$ (ос. ч.) при 923 К в течение 2 ч. Во избежание ошибок при приготовлении смесей прекурсоров с заданным составом, вызванных заметной гигроскопичностью оксида магния, для синтеза использовали только свежеприготовленные препараты MgO , которые хранили в плотно закрытых сосудах в эксикаторе. Для смешения реагентов между собой перед стадией отжига смеси прекурсоров с необходимым мольным соотношением $\text{Mg} : \text{Li} : \text{Mn}$ подвергали механохимической активации с использованием шаровой вибромельницы Retsch MM400. Для активации использовали размольные шары (2–5 мм) и размольные стаканы (25 мл) из нержавеющей стали. Оптимальным режимом активации смесей прекурсоров является обработка в течение 25–30 мин при частоте колебания размольных стаканов 30 Гц. Отношение массы размольных шаров к массе смеси обрабатываемых реагентов поддерживали на уровне 20–25 : 1. Механокомпозиаты, полученные таким образом, отжигали на воздухе в алундовых тиглях в муфельной печи НАКАЛ ПЛ 10/12.5.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исследуемых веществ проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, никелевый фильтр, геометрия на отражение, детектор LYNXEYE) Центра коллективного пользования физическими методами исследования ИОНХ РАН, поддерживаемого в рамках выполнения госзадания. Термические свойства изучали с помощью синхронного термоанализатора SDT Q600 в алундовых тиглях в атмосфере воздуха или аргона высокой чистоты ($p(\text{O}_2) \approx 10^{-4}$ атм). Элементный анализ исследуемых веществ выполнен П.А. Волковым методом ICP MS на спектрометре iCAP 6300 Duo Аналитического испытательного центра НИЦ “Курчатовский институт”–ИРЕА.

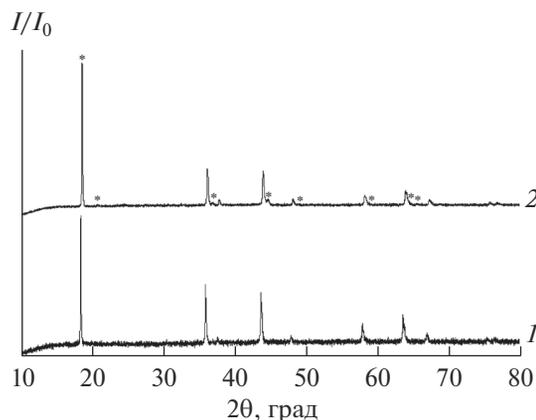


Рис. 2. Дифрактограммы: 1 – шпинель $\text{Mg}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ (синтез при 973 К, воздух), 2 – образец брутто-состава “ $\text{Mg}_{0.75}\text{Li}_{0.25}\text{MnO}_3$ ” (синтез при 1023 К, воздух), звездочкой отмечены рефлексы твердого раствора на основе фазы Li_2MnO_3 .

Для перевода исследуемых препаратов в раствор их обрабатывали 5 М раствором HCl с добавкой H_2O_2 ; оба реагента – высокой чистоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее удобным в препаративном отношении прекурсором лития для получения керамических материалов является Li_2CO_3 ввиду отсутствия необходимости обращения в специальных условиях, а также его строго стехиометрического состава. Изучение термического поведения механокомпозиатов смеси $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{MgO}$ (брутто-состав конечной однофазной шпинели – $\text{Mg}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$) показало, что синтез шпинели протекает в интервале 773–903 К (рис. 1). Для получения образцов $\text{Mg}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ с использованием Li_2CO_3 механокомпозиаты прекурсоров отжигали при 973–1023 К на воздухе в течение 2 ч, при этом продукты представляли собой однофазные шпинели (рис. 2, кривая 1). По данным РФА, получение гомогенных образцов возможно вплоть до $x = 0.55$. При увеличении содержания лития в образцах обнаруживается примесь второй фазы – моноклинного твердого раствора на основе $\text{Li}_2\text{MnO}_{3-\gamma}$ (рис. 2, кривая 2), что особенно заметно по появлению рефлекса при $2\theta \approx 44.7^\circ$ (104), при этом основной пик $\text{ssLi}_2\text{MnO}_{3-\gamma}$ при $2\theta \approx 18.7^\circ$ (003) перекрывается с рефлексом (111) шпинели. Увеличение температуры отжига до 1373 К не приводит к получению однофазных препаратов. В качестве прекурсора марганца также может быть использован MnO_2 , при этом получаемые шпинели идентичны таковым при синтезе из Mn_2O_3 .

Термическое поведение полученных шпинелей было изучено на примере состава, близкого к

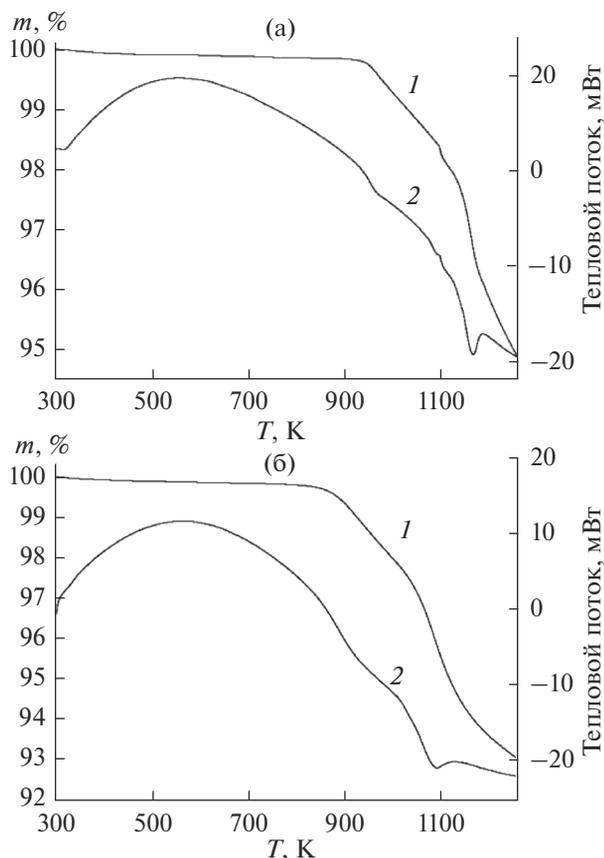


Рис. 3. Кривые ТГ-ДСК шпинели $\text{Mg}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$: а – на воздухе, б – в аргоне высокой чистоты: 1 – кривая массы, 2 – дифференциальная кривая.

максимально доступному по данной твердофазной методике – $\text{Mg}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$. Так, исследуемая шпинель устойчива до 924 К на воздухе (рис. 3а) и до 833 К в аргоне с $p(\text{O}_2) \approx 10^{-4}$ атм (рис. 3б), затем претерпевает разложение с образованием твердых растворов – тетрагонального $\text{Mn}(\text{Mg}, \text{Li})_3\text{O}_{4-\epsilon}$ и кубического $\text{Mg}(\text{Mn}, \text{Li})\text{O}_{1-\lambda}$, обнаруженных в остатке образца после процедуры ТГ-ДСК анализа в аргоне (рис. 4). Начало разложения (~ 936 К) шпинели изучаемого состава также заметно на кривых нагревания смеси прекурсоров (рис. 1). Эндотермический эффект при 1120 К (рис. 3а) (1011 К в Аг, рис. 3б), по-видимому, связан с полиморфным переходом тетрагональной модификации $\text{ssMn}(\text{Mg}, \text{Li})_3\text{O}_{4-\epsilon}$ в кубическую, что не противоречит данным РФА о составе остатка после термографирования $\text{Mg}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ в токе аргона и остывания образца в инертной атмосфере. Дифракционная картина препарата, подвергнутого исследованию методом ТГ-ДСК на воздухе и прошедшего остывание на воздухе, идентична таковой для исходной шпинели $\text{Mg}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$, что свидетельствует о легкости регенерации обра-

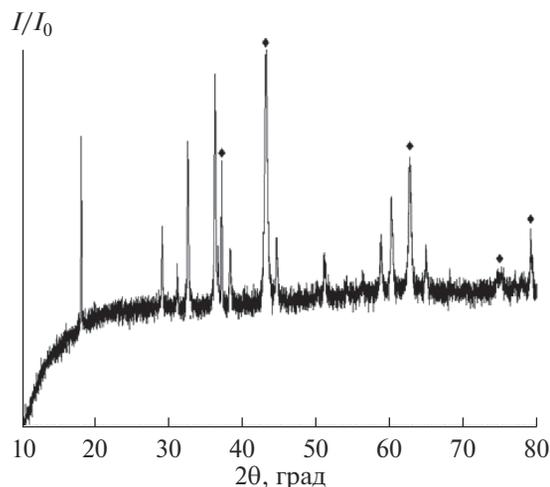


Рис. 4. Дифрактограмма остатка образца шпинели $\text{Mg}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ после исследования методом ТГ-ДСК в аргоне. \blacklozenge – ssMgO .

зующей смеси $\text{ssMn}_3\text{O}_4 + \text{ssMgO}$ в исходную шпинель. Такое поведение характерно также для шпинели $\text{MgMnO}_{3-\delta}$ [5, 21] и твердых растворов на ее основе – $\text{MgLi}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ и $\text{Mg}_{1+x}\text{MnO}_{3-\delta}$ [21] – перспективных материалов каталитических систем окислительных процессов и процесса сжигания с химическим циклом (англ.: chemical looping combustion). Следует отметить, что при синтезе из Li_2CO_3 в используемых условиях активации он подвергается механолизу (для ряда образцов выше 30%), что было показано при измерении кальциметром (рабочая жидкость – ртуть) объема газа, образующегося при обработке механокомпози́тов прекурсоров избытком $2\text{M H}_2\text{SO}_4$.

Применение в качестве источника лития $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ позволяет проводить синтез при более низких температурах – 773–823 К (2 ч, воздух) с получением однофазных продуктов. Кроме того, для образцов шпинелей с $x = 0.6$ примесная фаза не обнаруживается. Исследование всех полученных твердых растворов шпинелей $\text{Mg}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ методом элементного анализа показало, что соотношение элементов сохраняется в пределах погрешности определения при использовании как Li_2CO_3 , так и $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в качестве прекурсоров лития.

Использование для синтеза $\text{Mg}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ в качестве прекурсора лития $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ оказывается практически невозможным уже при малых концентрациях вводимого лития ($x \approx 0.15$). Низкая температура плавления тригидрата нитрата лития (303.1 К [22]) приводит к образованию расплава в процессе помолы в выбранных условиях. При этом результирующие механокомпози́ты, по данным РФА, обладали значительной неоднород-

родностью – содержание компонентов, отобранных из одной зоны размольного сосуда, варьировалось в пределах 20%. Криогенное измельчение смеси исходных веществ после полного охлаждения размольных сосудов в жидком N₂ позволяет решить эту проблему. Однако при последующем отжиге (973 К, 2 ч, воздух) значительная часть LiNO₃ · 3H₂O, плавясь, покидает сферу реакции, а в продуктах обнаруживается смесь Mn₂O₃ и твердых растворов на основе LiMn₂O₄ и MgO.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Систематическое изучение фазовых равновесий, включающее разработку методов синтеза, обеспечивающих получение веществ с заданным составом и воспроизводимыми свойствами, позволяет рассчитывать на развитие систематического прикладного материаловедения системы Li–Mg–Mn–O и создание эффективных материалов – катализаторов и электродных материалов. Принимая во внимание постоянное совершенствование и внедрение в производство высокопроизводительных активаторов, в том числе устройств непрерывного действия, разработка методик синтеза фаз изучаемой системы с применением механокомпозигов – прекурсоров для последующего термического синтеза в среде с необходимым парциальным давлением компонента, ответственного за фазообразование, представляет значительный интерес.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thackeray M.M., Rossouw M.H., Gummow R.J. et al.* // *Electrochim. Acta.* 1993. V. 38. № 9. P. 1259.
2. *Yi X., Wang X., Ju B. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 134. P. 143.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.148>
3. *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)
4. *Fox J.M.* // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1993. V. 35. № 2. P. 169.
<https://doi.org/10.1080/01614949308014605>
5. *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>
6. *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)
7. *Ghozza A.M.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2004. V. 75. P. 135.
<https://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000017336.64718.c9>
8. *Luo L., Jin Y., Pan H. et al.* // *J. Catal.* 2017. V. 346. P. 57.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.11.034>
9. *Richter N.A., Stavale F., Levchenko S.V. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 91. № 19. P. 195305.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.195305>
10. *Aritani H., Yamada H., Nishio T. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. № 44. P. 10133.
<https://doi.org/10.1021/jp000291y>
11. *Dai G.H., Yan Q.J., Wang Y. et al.* // *Chem. Phys.* 1991. V. 155. № 2. P. 275.
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(91\)87027-S](https://doi.org/10.1016/0301-0104(91)87027-S)
12. *Choudhary V.R., Chaudhari S.T., Pandit M.Y.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991. V. 17. P. 1158.
<https://doi.org/10.1039/C39910001158>
13. *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)
14. *Singh V., Seehra M.S., Manivannan A. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. № 7. P. 07E302.
<https://doi.org/10.1063/1.3670504>
15. *Zhao-Karger Z., Fichtner M.* // *Front Chem.* 2018. V. 6. P. 656.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00656>
16. *Mao M., Gao T., Hou S. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2018. V. 47. P. 8804.
<https://doi.org/10.1039/C8CS00319J>
17. *Saha P., Jampani P.H., Hong D.-H. et al.* // *Mater. Sci. Eng. B.* 2015. B 202. P. 8.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.08.008>
18. *Cheng Y., Chang H.J., Dong H. et al.* // *J. Mater. Res.* 2016. V. 30. № 20. P. 1.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2016.331>
19. *Yoo H.D., Liang Y., Li Y. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7. № 12. P. 7001.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b01206>
20. *Cheng Y.W., Choi D.W., Han K.S. et al.* // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. № 31. P. 5379.
<https://doi.org/10.1039/C6CC00986G>
21. *Buzanov G.A., Simonenko N.P., Zhizhin K.Yu. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 11 (in press).
22. *Hermansson K., Thomas J.O., Olovsson I.* // *Acta Crystallogr.* 1984. V. C40. P. 335.
<https://doi.org/10.1107/S0108270184004054>