

На правах рукописи



Бузанов Григорий Алексеевич

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ
С УЧАСТИЕМ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
В СИСТЕМЕ Li-Mn-O**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

- Научный руководитель:** **Нипан Георгий Донатович,**
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
- Официальные оппоненты:** **Казенас Евгений Константинович,**
доктор технических наук, заведующий лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук;
Шляхтин Олег Александрович,
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Химический факультет
- Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Защита состоится **9 ноября 2016 года в 11 часов 00 минут** на заседании Диссертационного совета Д 002.021.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук по адресу 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН и на сайте www.igic.ras.ru

Автореферат разослан 6 октября 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук



А.Ю. Быков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Современные технологии неразрывно связаны с созданием многокомпонентных материалов, обладающих стабильной воспроизводимостью. Даже в двухкомпонентной системе с различной летучестью компонентов незначительные флуктуации температуры и давления при синтезе оказывают заметное влияние на элементный и фазовый состав и, как следствие, на физико-химические свойства получаемого продукта. Кроме того, отклонения от исходного состава могут возникнуть при изменении температуры и давления во время эксплуатации материала.

Полностью описать стабильные фазовые состояния многокомпонентной системы можно с помощью экспериментально построенной диаграммы давление – температура – состав (единственной для данной системы), которая позволяет определить возможные условия синтеза и эксплуатации многокомпонентного материала заданного элементного и фазового состава. Далее, в реальных системах возникают метастабильные состояния, которые можно описать отдельными фазовыми диаграммами. Детальный физико-химический анализ многокомпонентной системы предполагает исследование и построение диаграмм метастабильных состояний, наряду с диаграммами стабильных фазовых состояний.

Непротиворечивое описание гетерофазных состояний в системе $\text{Li} - \text{Mn} - \text{O}$, позволяющее определить интервалы давления и температуры при синтезе и последующем использовании материалов заданного химического и фазового состава до сих пор отсутствует, несмотря на значительный интерес к смешанным оксидам лития и марганца, связанный с их использованием в качестве катодов литий-ионных аккумуляторов. Построение экспериментальных фазовых диаграмм осложняется образованием ограниченных твердых растворов на основе LiMn_2O_4 , Li_2MnO_3 , LiMnO_2 , MnO_2 , Mn_3O_4 и MnO , а существующие расчетные концентрационные диаграммы $\text{Li} - \text{Mn} - \text{O}$ при низких температурах описывают

формальные химические реакции с участием простых и двойных стехиометрических оксидов.

Несмотря на огромное число работ по такой технологически важной системе, как Li-Mn-O (литиевые аккумуляторы), они представляют собой разрозненный массив данных, посвященных получению и свойствам конкретных фаз. Зачастую, исследователи не делают различий между стабильными и метастабильными состояниями системы Li – Mn – O, что в значительной мере препятствует развитию систематического прикладного материаловедению этой системы. С точки зрения электрохимического использования, изучение возможных метастабильных фазовых состояний представляет собой важную задачу, поскольку аккумуляторы, содержащие литий-марганцевые оксиды, могут оказаться в экстремальных условиях, далеких от равновесных.

Цель работы- экспериментальное исследование фазовых равновесий в технологически важной трехкомпонентной системе Li-Mn-O при различных парциальных давлениях кислорода, построение фазовых диаграмм системы Li-Mn-O, позволяющих непротиворечиво представить стабильные и метастабильные фазовые равновесия особенно с участием твердых растворов, на основе как экспериментальных, так и литературных данных. Определение условий синтеза гомогенных твердых растворов с заданным соотношением Li:Mn

Научная новизна

В работе впервые, на основе собственных экспериментальных данных, систематизированы и обобщены сведения о стабильных и метастабильных субсолидусных фазовых равновесиях в системе Li-Mn-O с участием твердых растворов. Построены $P(O_2)$ -T и x-y-проекции P-T-x-y-фазовой диаграммы тройной системы Li-Mn-O для стабильных фазовых равновесий, а также x-y-изотермы технологически значимой квазитройной системы Li_2O -MnO-MnO₂.

Впервые проведено интеркалирование лития в мягких условиях в структуру шпинели $LiMn_2O_4$ с использованием гидрида лития. Предложенный метод является перспективным для создания материалов электродов литий-ионных батарей.

Оценена катионная нестехиометрия твердых растворов $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$, $\text{Li}_{2+x}\text{MnO}_{3+\delta}$ и $\text{Li}_{1+x}\text{MnO}_{2+\delta}$ - перспективных материалов для электродов литий-ионных источников тока и катализаторов окислительной конденсации метана.

Практическая значимость работы

Гидридный способ литирования шпинелей, который отличается чистотой получаемых продуктов, отсутствием токсичных соединений и мягкими условиями процесса, открывает широкие возможности по интеркаляции металлов в кристаллические структуры оксидных фаз.

Предложенный в работе гидридный способ литирования может быть использован для получения электродных материалов вторичных литий-ионных источниках тока и катализаторов конверсии природного газа.

Построенные фазовые диаграммы системы Li-Mn-O могут быть использованы в справочной литературе по физико-химическим свойствам многокомпонентных систем.

Разработанные в ходе работы методы синтеза фаз с заданным соотношением катионов перспективны при получении материалов системы Li-Mn-O заданного состава и с воспроизводимыми свойствами.

На защиту выносятся следующие положения

- синтез стабильных гомогенных фаз в системе Li-Mn-O с заданным соотношением катионов
- фазовые диаграммы стабильных равновесий системы Li-Mn-O с участием твердых растворов на основе MnO, LiMn_2O_4 и Li_2MnO_3 .
- гидридный способ получения литированных шпинелей $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$

Апробация работы

Результаты работы были представлены и обсуждались в ходе VI международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (10-13 ноября 2015 г., г. Москва), Второй всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием «Инновации в материаловедении», (1-4 июня 2015 г., г. Москва) Второй всероссийской

конференции (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов» (25-28 октября 2015 г., г.Новосибирск).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в российских журналах, аккредитованных ВАК, а также 7 тезисов докладов российских и международных конференций. Получен 1 патент на изобретение.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 135 страницах машинописного текста, иллюстрирована 95 рисунками и 5 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 164 наименований из отечественных и зарубежных источников. Работа состоит из обзора литературы, который посвящен кристаллическим фазам, образующихся в системах Li-O, Mn-O и Li-Mn-O, их свойствам и применению, анализу существующих диаграмм фазовых равновесий в системе Li-Mn-O, методической части, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, а также списка цитируемых литературных источников и приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Литературный обзор

В литературном обзоре рассмотрены кристаллические фазы, существующие в системах Li-O, Mn-O и Li-Mn-O. Приведены данные об их получении, физико-химических свойствах и кристаллической структуре, применении, а также проанализированы современные работы по фазовым равновесиям в системе Li-Mn-O.

II.1. Методическая часть

Материалы, синтез, методы исследования.

В качестве прекурсоров использовали Li_2CO_3 «ос.ч. 2-20», $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ «х.ч.», металлический Li «х.ч.», LiH с содержанием основного вещества 98%, Mn_2O_3 (β -модификация) «ос.ч. 11-2», MnO_2 (IV) (β -модификация) «ос.ч. 9-2» и MnO (II), который получали двухстадийным пиролизом $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 453 К и 573-593 К в атмосфере аргона высокой чистоты.

Смеси прекурсоров перед синтезом подвергали механохимической обработке на шаровой вибрационной мельнице Retsch MM400 с размольными сосудами объемом 25 мл и шарами диаметром 2-5 мм из нержавеющей стали. Соотношение между массой шаров и массой обрабатываемого образца (или смеси прекурсоров) поддерживали на уровне 20:1. Обработку производили при частоте колебаний размольных сосудов 30 Гц. Размер частиц конечных механокомпозитов прекурсоров в таких условиях достигал 1-5 мкм. Содержание компонентов материала размольного сосуда и мелющих тел (Fe, Ni) в получаемых механокомпозитах не превышало экспериментальной ошибки использованных методов химического анализа. Применение механохимической активации позволило снизить температуру и продолжительность синтеза кристаллических фаз.

Для проведения синтезов с известным парциальным давлением кислорода использовались следующие газы: кислород «в.ч. 4.0» ($p(\text{O}_2) \sim 101$ кПа), воздух ($p(\text{O}_2) \sim 21$ кПа), аргон «в.ч. 5.5» ($p(\text{O}_2) \sim 10$ Па), аргон «в.ч. 4.8» ($p(\text{O}_2) \sim 20$ Па), смесь Ar+5% H₂ ($p(\text{H}_2) \sim 5$ кПа), а также вакуум 10^{-3} мм.рт.ст. ($p(\text{O}_2) \sim 0,1$ Па). При синтезе на воздухе использовали печь Nabertherm L11/5, отжиг образцов проводили в алундовых тиглях. При синтезе с заданным парциальным давлением кислорода применяли проточную кварцевую трубку-реактор, обогреваемую снаружи печью сопротивления, а в качестве реакционных сосудов - пробирки из кварца. Все сосуды-реакторы предварительно насыщали литием во избежание массопереноса из образца в стенки реактора во время синтеза. Продолжительность синтеза всех образцов, если не указано иное, не составляла 1,5-2 часа. При большей продолжительности синтеза, фазовый состав полученных образцов не отличался от такового для отжига при указанном времени.

Рентгеновский фазовый анализ исследуемых образцов выполняли на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (ЦКП ИОНХ РАН) с CuK α -излучением и Ni-фильтром, в монокристаллических кремниевых кюветах в интервале углов съемки 2θ 10-80°. Регистрацию дифрактограмм проводили при комнатной температуре на воздухе. Атмосфера воздуха не приводила к

изменению фазового состава изучаемых образцов. В случае с образцами, содержащими Li или LiH, съемку проводили во фторопластовой кювете. Образцы покрывали рентгеноаморфной полиамидной пленкой.

Определение содержания металлов в исследуемых образцах после перевода в раствор выполняли с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo (ЦКП "Исследовательский научно-аналитический центр ФГУП «ИРЕА»") с погрешностью измерения, не превышающей 0,5%.

Термические исследования проводили на синхронном термоанализаторе ТГ/ДСК/ДТА SDT Q600 (TA Instruments, США) с двухлучевыми горизонтальными весами.

II.2. Экспериментальная часть

Экспериментально исследованные составы системы Li-Mn-O схематически представлены в концентрационном треугольнике (рис. 1).

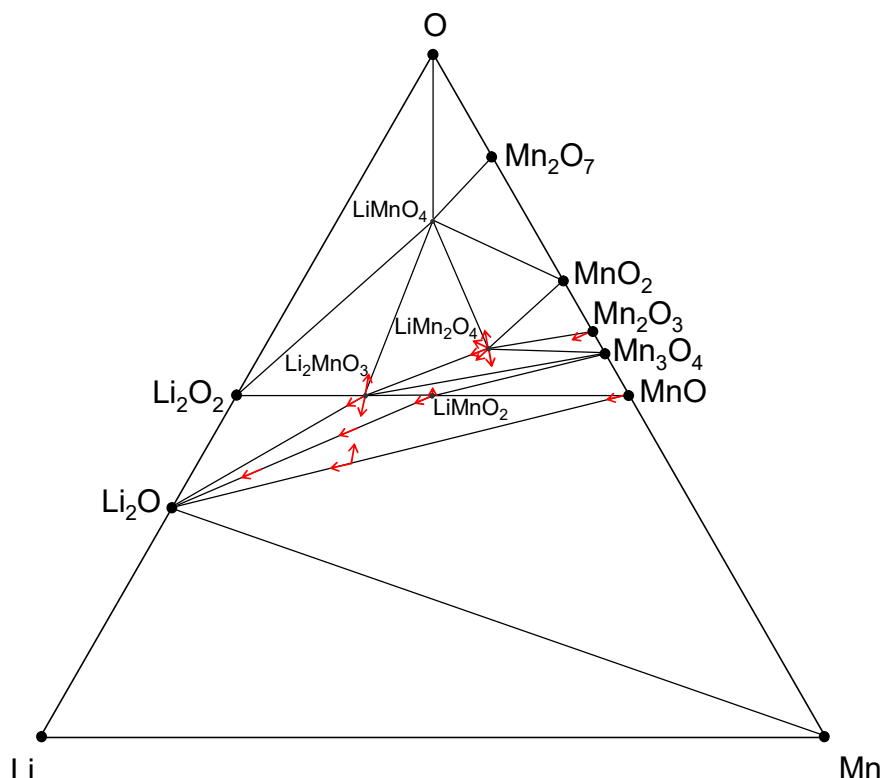


Рис.1. Экспериментально исследованные составы и смещения, связанные с изменением фазового состава, в области трехфазных равновесий (указаны стрелками).

Область с высоким содержанием лития

Как было показано в работе, фазовый состав образцов сильно зависит от соотношения Li:Mn, парциального давления кислорода во время синтеза, температуры, а также химической природы прекурсоров.

Так, при отжиге смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Mn}_2\text{O}_3$ (или MnO_2) с заданным молярным соотношением Li:Mn= 4-6:1 при 923 К и выше в среде аргона высокой чистоты образуется смесь орторомбической и моноклинной модификаций LiMnO_2 , при этом остается непрореагировавший Li_2CO_3 . Однако, синтез на воздухе приводит к образованию смеси твердого раствора $\text{Li}_{2+x}\text{MnO}_{3+\delta}$ и избыточного Li_2CO_3 .

Соотношение Li:Mn=2:1

В системе Li-Mn-O при соотношении Li:Mn=2:1 легко образуется фаза Li_2MnO_3 из смесей марганцевых (MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и литиевых (Li_2CO_3 , $\text{LiOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$) прекурсоров в среде с высоким парциальным давлением кислорода (например, на воздухе) при 873 К и выше. Стехиометрическая фаза Li_2MnO_3 и твердые растворы $\text{Li}_{2+x}\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x\leq 0,2$) сохраняют гомогенность при нагревании в токе аргона до 1273 К. Потеря массы для Li_2MnO_3 и $\text{Li}_{2,2}\text{MnO}_{3+\delta}$ при этом составляет ~3%, что свидетельствует о значительной кислородной нестехиометрии. При нагревании стехиометрической фазы Li_2MnO_3 в токе смеси $\text{Ar}+ 5\%\text{H}_2$ в мягких условиях (473 К) в течение 6-8 ч восстановления не происходит, в то время как, при температуре 873 К фаза Li_2MnO_3 распадается на орторомбическую фазу LiMnO_2 и твердый раствор $\text{Mn}(\text{Li})\text{O}$.

Было установлено, что взаимодействие $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и MnO с Li_2CO_3 при соотношении Li:Mn= 2:1 (аргон высокой чистоты) приводит только к образованию твердого раствора $\text{Mn}(\text{Li})\text{O}$, причем содержание лития в нем увеличивается с температурой и при 1173 К достигает примерно 60%. Если в качестве прекурсора лития используется $\text{LiOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (873 К, аргон в.ч.), то в продуктах обнаруживается фаза *o*- LiMnO_2 , которая обычно образуется из Mn_2O_3 при низких $p(\text{O}_2)$, а также $\text{Mn}(\text{Li})\text{O}$ и $\text{LiOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$. При проведении синтезов в вакууме фазовый состав получаемых продуктов не изменяется.

При отжиге смесей Li_2CO_3 с Mn_2O_3 ($\text{Li}:\text{Mn}= 2:1$) в атмосфере аргона (873-923 К) образуется смесь *o*- и *m*- LiMnO_2 с преобладанием орторомбической модификации и остается Li_2CO_3 . При увеличении температуры синтеза доля *m*- LiMnO_2 уменьшается, и при 1073 К эта фаза не обнаруживается. Отжиг смеси Mn_2O_3 и металлического Li (673 К, аргон высокой чистоты) приводит к образованию смеси *o*- LiMnO_2 , Mn_3O_4 и Mn_2O_3 .

Твердые растворы $\text{Li}_{2+x}\text{MnO}_{3+\delta}$

Для изучения области гомогенности по литию проводили отжиг смесей стехиометрической фазы Li_2MnO_3 и Li_2CO_3 . Так, при 973 К возможно получение однофазных образцов состава $\text{Li}_{2,1}\text{MnO}_{3+\delta}$, а при 1123 К- $\text{Li}_{2,2}\text{MnO}_{3+\delta}$. Дальнейшее повышение температуры или времени отжига к увеличению содержания лития в твердом растворе $\text{Li}_{2+x}\text{MnO}_{3+\delta}$ не приводит.

Фазы со структурой шпинели в системе Li-Mn-O

В интервале соотношений $\text{Li}:\text{Mn} = 1-2,25:1$ и значениях $p(\text{O}_2)$, близких к атмосферному, в системе Li-Mn-O образуется кристаллическая фаза LiMn_2O_4 со структурой шпинели, для получения которой могут быть использованы смеси Li_2CO_3 с Mn_2O_3 или MnO_2 (873 К, воздух). Стехиометрическая шпинель LiMn_2O_4 не претерпевает фазовых превращений при отжиге в токе O_2 при 873 К, а в токе аргона LiMn_2O_4 распадается при 1060-1182 К с образованием трехфазной смеси *t*- LiMnO_2 -*o*- LiMnO_2 - Mn_3O_4 . Кроме того, обнаружено, что при использовании в качестве прекурсора марганца MnO_2 , вместо Mn_2O_3 , гомогенные продукты образуются при меньшем времени отжига, что по-видимому, связано с различной скоростью перестройки решеток оксидов Mn_2O_3 и MnO_2 при переходе к структуре шпинели.

Гидридный способ получения литированных шпинелей $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$

Был разработан авторский метод получения литированных шпинелей $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ с использованием стехиометрической шпинели LiMn_2O_4 (рис. 2а) в качестве матрицы и гидрида лития LiH в качестве литирующего агента. Смесь LiMn_2O_4 и LiH с заданным соотношением $\text{Li}:\text{Mn}$ подвергали отжигу в атмосфере

аргона высокой чистоты при 553-573 К, с последующим отжигом на воздухе или в токе кислорода при этих же температурах. При отжиге в аргоне образовывались смеси фаз LiMn_2O_4 и $t\text{-LiMnO}_2$ (рис. 2 а-в); далее, $t\text{-LiMnO}_2$ при отжиге на воздухе или в токе кислорода исчезала, и образец становился однофазным (шпинель $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$) (рис. 2б-2в). Таким способом были получены однофазные образцы шпинелей вплоть до состава $\text{Li}_{2,25}\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$. При увеличении количества вводимого лития или температуры синтеза образуется смесь $o\text{-Li}_{1+x}\text{MnO}_{2+\delta}$ и $t\text{-Li}_{1+x}\text{MnO}_{2+\delta}$, которые не образуют шпинель при отжиге в токе кислорода (рис. 2г).

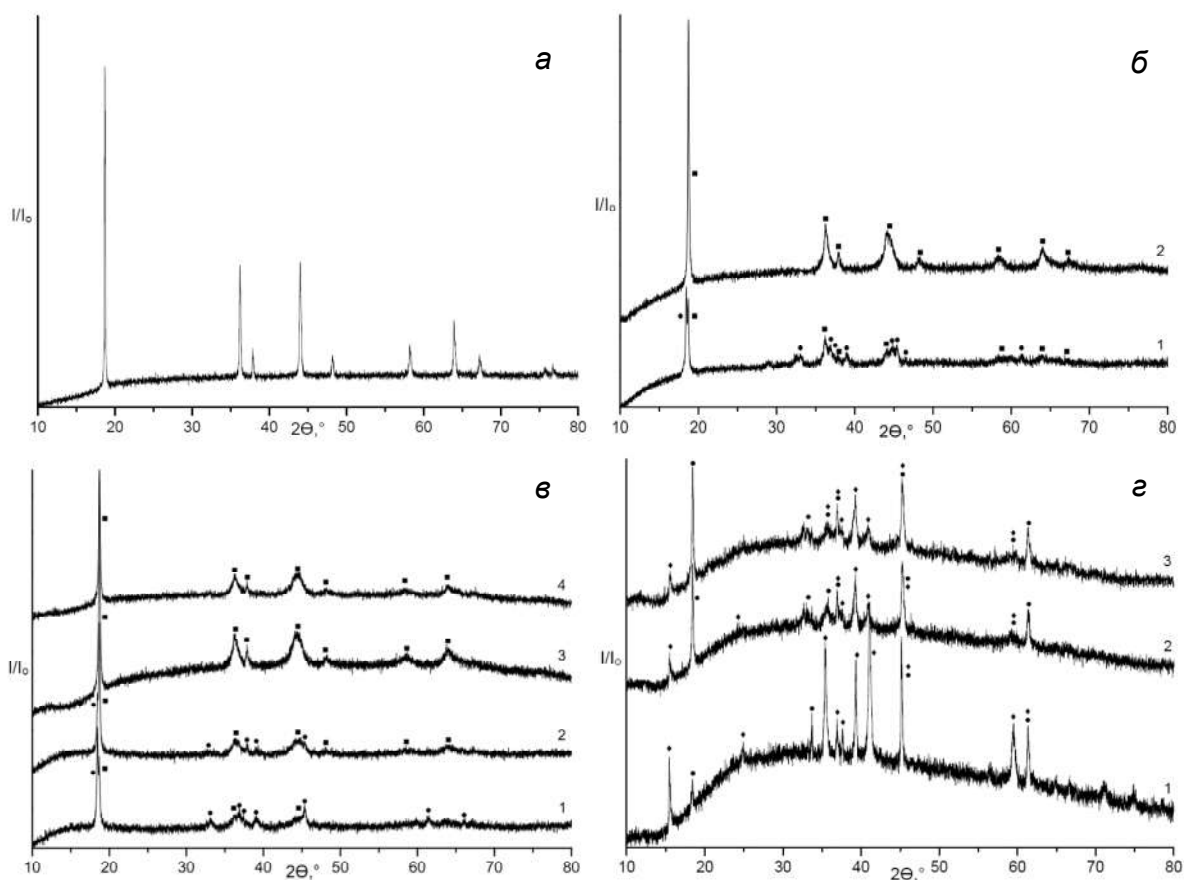


Рис.2. а- исходная стехиометрическая шпинель LiMn_2O_4 . б- $0,6\text{LiH} + \text{LiMn}_2\text{O}_4$: 1- Ar, 553 К, 1 ч, 2-воздух, 573 К, 1 ч. в- $1,25\text{LiH} + \text{LiMn}_2\text{O}_4$: 1- Ar, 535 К, 1 ч, 2- воздух, 553 К, 1 ч, 3- воздух, 573 К, 1,5 ч, 4- ток O_2 , 573 К, 1,5 ч. г- $1,8\text{LiH} + \text{LiMn}_2\text{O}_4$: 1- Ar, 553 К, 1,5 ч, 2- воздух, 553 К, 1,5 ч, 3- ток O_2 , 573 К, 1,5 ч. ■-фаза шпинели, ◆- фаза LiMnO_2 (орторомб.), ●- фаза LiMnO_2 (тетрагон.).

Область с высоким содержанием марганца

Для изучения фазообразования при соотношении $\text{Li}:\text{Mn} = 0,33\text{-}1:2$ использовали Mn_2O_3 , MnO_2 , а также Li_2CO_3 и LiH . Отжиг смесей Mn_2O_3 (III) и Li_2CO_3 на воздухе

(973 K) с соотношением $\text{Li:Mn} = 1:2, 1:1, 2:1$, приводит к образованию LiMn_2O_4 , смеси $\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{Li}_2\text{MnO}_3$ и Li_2MnO_3 . При отжиге (воздухе, 873 K) смеси MnO_2 и Li_2CO_3 с мольным соотношением $\text{Li:Mn} = 0,33:1$ образуется шпинель LiMn_2O_4 и Mn_2O_3 . Фазовый состав воспроизводится для образцов, полученных при отжиге в динамическом вакууме (10^{-3} мм.рт.ст., 673 K) смесей LiH и MnO_2 с тем же соотношением металлов.

II.3. Результаты и обсуждение

На основании данных, полученных в ходе экспериментальной работы, и анализа литературы, для субсолидусных равновесий с участием твердых растворов построена концентрационная x-y-проекция P-T-x-y-фазовой диаграммы тройной системы Li-Mn-O (рис. 2 и 3):

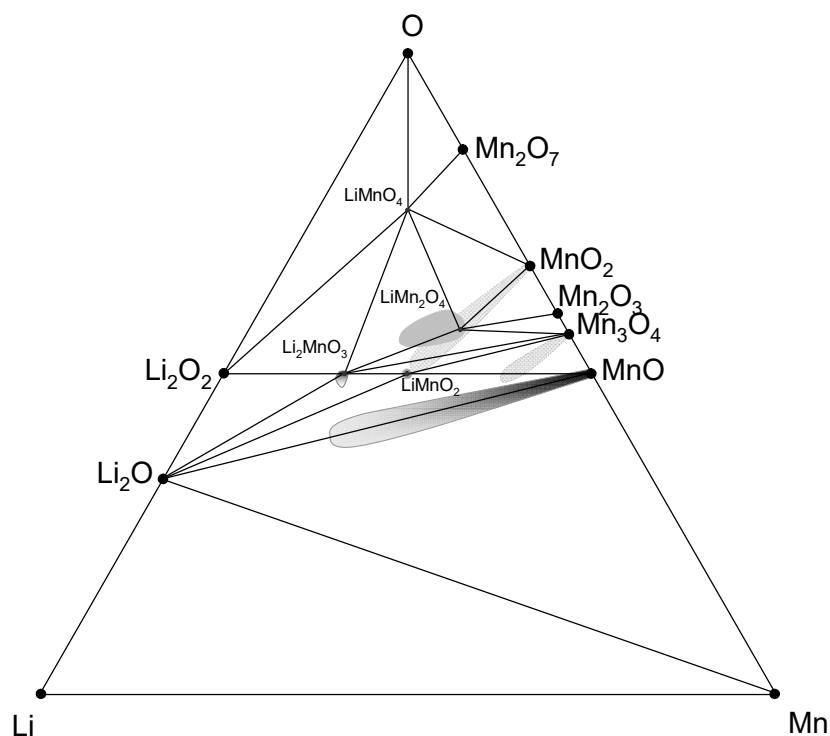


Рис. 3. Субсолидусные равновесия с участием твердых растворов в системе Li-Mn-O (x-y-проекция P-T-x-y-фазовой диаграммы).

Квазибинарный разрез $\text{Li}_2\text{O-MnO}$

Как было показано, в квазибинарной системе $\text{Li}_2\text{O-MnO}$ стабильные марганецсодержащие фазы со структурой, отличной от MnO , не существуют. Происходит стабилизация MnO за счет введения ионов Li^+ с образованием твердого раствора $\text{Mn}(\text{Li})\text{O}$. Не подтвердилось стабильное существование фаз

Li_6MnO_4 [1] и Li_2MnO_2 [2,3]. Анализ дифрактограмм, приведенных авторами этих работ, показал, что полученные образцы Li_6MnO_4 и Li_2MnO_2 представляют собой многофазные смеси.

Стабильные фазы системы Li-Mn-O

В ходе проведенной экспериментальной работы было подтверждено существование стабильных фаз на основе соединений LiMnO_2 (орторомбическая, моноклинная, тетрагональная модификации), LiMn_2O_4 (кубическая шпинель), Li_2MnO_3 (моноклинная модификация), а также на основе простых оксидов MnO и Mn_3O_4 .

Разрез $\text{Li}_2\text{O-MnO}_2$. Li_2MnO_3

Как было показано, на разрезе $\text{Li}_2\text{O-MnO}$ при $p(\text{O}_2)$, близком к атмосферному, образуется фаза Li_2MnO_3 моноклинной модификации, устойчивая к окислению. Восстановление Li_2MnO_3 , проведенное в жестких условиях, приводит к смещению в область равновесий $\text{LiMnO}_2\text{-Mn(Li)O}$. На основе Li_2MnO_3 образуются твердые растворы $\text{Li}_{2+x}\text{MnO}_{3+\delta}$, с максимальным значением $x=0,2$ (1123 К). Показаны преимущества использования Li_2CO_3 в синтезе Li_2MnO_3 и $\text{Li}_{2+x}\text{MnO}_{3+\delta}$, по сравнению с $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Кубическая шпинель LiMn_2O_4

Подтверждено образование кубической шпинели LiMn_2O_4 при $p(\text{O}_2)$, близком к атмосферному и соотношении $\text{Li:Mn}=1-1,6:2$. Фаза LiMn_2O_4 устойчива к окислению; но в токе инертного газа выше 1060 К происходит разложение и образуется двухфазная смесь $\text{LiMnO}_2\text{-Mn}_3\text{O}_4$. Показаны преимущества использования твердофазного способа синтеза перед многостадийными методами (СВС, золь-гель) с использованием растворов. Анализ дифрактограмм для $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ [4], $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ [5], и $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ [6], считавшихся индивидуальными фазами, показывает, что это стехиометрические составы твердого раствора на основе LiMn_2O_4 .

Гидридное литирование LiMn_2O_4

Твердые растворы $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ с большим содержанием лития, чем это возможно в случае карбонатного литирования, могут быть получены при использовании

LiH. Максимальное содержание лития в получаемых образцах достигает состава $\text{Li}_{2,25}\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$, при этом кубическая шпинель претерпевает тетрагональное искажение. Последовательность стадий при гидридном литировании: отжиг в аргоне, необходимый для предотвращения сгорания LiH на воздухе и выноса реакционной смеси, и последующий отжиг на воздухе или в токе O_2 , необходимый для компенсации кислорода, затраченного на реакцию LiH со шпинелью. Равновесие $\text{LiMnO}_2\text{-LiMn}_2\text{O}_4$, возникающее при гидридном литировании, является метастабильным (рис. 3), так как парциальные давления кислорода над этими индивидуальными фазами в стабильных равновесиях значительно различаются.

Показано, что твердые растворы $\text{Li}_{1+x}\text{MnO}_{2+\delta}$ ($x \sim 1,25$), образующиеся при отжиге смесей LiH и LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$, устойчивы к окислению по сравнению со стехиометрической фазой LiMnO_2 .

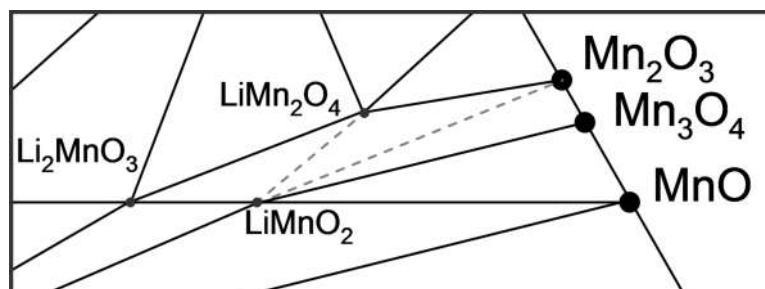
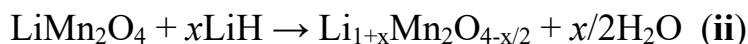
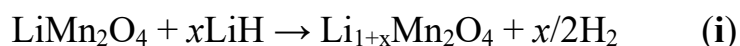


Рис. 4. Фрагмент диаграммы системы Li-Mn-O с участием метастабильного равновесия $\text{LiMnO}_2\text{-LiMn}_2\text{O}_4$.

Выяснение химизма процесса гидридного литирования шпинели

При отжиге смеси LiMn_2O_4 и LiH в аргоне на холодных стенках трубки было обнаружено образование капель воды. Для выяснения химизма процессов, происходящих при взаимодействии LiMn_2O_4 и LiH был поставлен модельный гравиметрический эксперимент, в котором навеску реакционной смеси подвергли отжигу в атмосфере аргона. Принципиально возможны два процесса взаимодействия исходных компонентов: в первом (i) LiH диссоциирует с выделением H_2 и образовавшийся металлический Li окисляется Mn^{+4} , с последующей диффузией Li^+ в структуру шпинели. Во втором случае (ii) проявляются восстановительные свойства гидрид-аниона H^- с образованием воды:



Результаты гравиметрического эксперимента (табл. 1) свидетельствуют о протекании обоих процессов (i и ii):

<i>Процесс</i>	<i>Потеря массы, %</i>
<i>i</i>	<i>0,32</i>
<i>ii</i>	<i>2,9</i>
<i>Модельный эксперимент</i>	<i>1,74</i>

Табл. 1. Расчетная потеря массы (%) образца при реализации вариантов i и ii и данные модельного эксперимента.

Твердые растворы $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$

Существование литийдефицитных шпинелей $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$ в условиях эксперимента подтверждено не было, как и существование фазы $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2$ [7,8]. Так, при отжиге MnO_2 с LiH в динамическом вакууме (10^{-3} мм.рт.ст, 773 К) или Li_2CO_3 (воздух, 873 К) при заданном соотношении Li:Mn=0,33:1 образуются смеси $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ и LiMn_2O_4 .

Разрез $\text{Li}_2\text{O-Mn}_2\text{O}_3$

При низких значениях $p(\text{O}_2)$ и соотношении Li:Mn= 1:1 на разрезе $\text{Li}_2\text{O-Mn}_2\text{O}_3$ образуется соединение LiMnO_2 , которое в стабильных фазовых равновесиях присутствует в моноклинной, тетрагональной и орторомбической модификациях. Образование конкретной модификации зависит от температуры и пути синтеза. При более низких температурах синтеза (823 К) в смеси преобладает орторомбическая модификация, при повышении температуры до 923 К содержание моноклинной модификации LiMnO_2 значительно уменьшается, а при температуре отжига 973 К на дифрактограммах ее рефлексы не обнаруживаются. Показаны преимущества получения фаз LiMnO_2 по твердофазным способам по сравнению с многостадийными методами с привлечением растворов.

P-T-проекция P-T-x-y-фазовой диаграммы системы Li-Mn-O

Основным результатом работы является построение на основании собственного экспериментального материала и литературных данных P-T-проекции P-T-x-y

фазовой диаграммы системы Li-Mn-O (рис. 5) а также изотермических сечений частного треугольника $\text{Li}_2\text{O}-\text{MnO}-\text{MnO}_2$ (см.ниже), представляющего широкий технологический интерес:

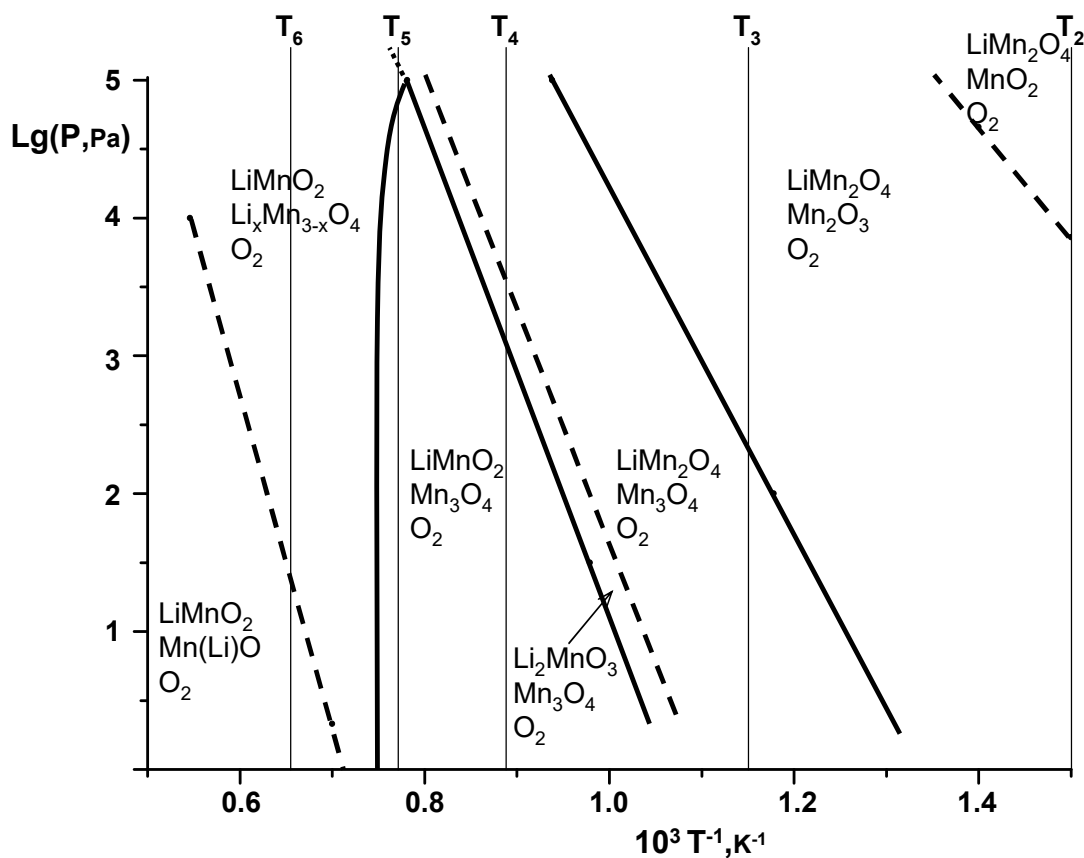


Рис. 5. P-T-проекция P-T-x-y-фазовой диаграммы системы Li-Mn-O.

P-T-проекция позволяет представить фазовые равновесия в системе Li-Mn-O в широком интервале давлений и температур. Каждая линия на P-T-проекции представляет собой моновариантное четырехфазное равновесие с участием трех кристаллических фаз и кислорода и разделяет поля дивариантных трехфазных равновесий с участием двух кристаллических фаз и кислорода.

Изотермические сечения системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{MnO}-\text{MnO}_2$

Для представления фазовых состояний трехкомпонентной системы были построены ключевые изотермические сечения p -T-x-y фазовой диаграммы Li – Mn – O (парциальное давление кислорода менее 100 кПа), рис.6., ограниченные концентрационным треугольником $\text{Li}_2\text{O} - \text{MnO} - \text{MnO}_2$, рис.XXXX. При построении x-y -сечений не учитывалась кислородная нестехиометрия кристаллических фаз, метастабильные состояния, а также образование или

увеличение областей твердых растворов манганатов при электрохимической интеркаляции и деинтеркаляции лития.

Так, ниже T_1 (рис. 6а) существует шпинель C_T , кристаллическая решетка которой имеет тетрагональное искажение. Область C_T представлена затемненным треугольником с вершинами, обозначающими крайние составы шпинельной фазы, находящейся в равновесии с другими кристаллическими фазами. Фаза C_T может образовываться при интеркаляции стехиометрической шпинели $LiMn_2O_4$ литием по гидридному способу, как было показано в настоящей работе. В качестве наиболее термодинамически стабильной модификации MnO_2 рассматривается пиролюзит $\beta-MnO_2$ со структурой рутила. Помимо шпинели, на сечении присутствует моноклинная фаза Li_2MnO_3 , а также твердые растворы на основе MnO и MnO_2 .

При температуре выше T_2 (рис. 6б) исчезает низкотемпературная фаза C_T и образуется орторомбическая фаза $LiMnO_2$. Наряду с этим формируется кубическая шпинель C , область которой представлена на рис. XXXX в виде черного треугольника. Область существования твердого раствора Li_xMnO_2 ($0,33 \leq x < 0,5$) сжимается до точки.

При повышении температуры до T_3 (рис. 6в) происходит разложение $Li_{0,33}MnO_2$ и распространение фазы кубической шпинели (C) внутрь концентрационного треугольника $Li_2O-MnO-MnO_2$. На рис. XXX в триангуляции не участвуют $\beta-MnO_2$, поскольку в этих условиях уже не существует.

При T_4 достигается стехиометрический состав $LiMn_2O_4$ (рис. 6г) и происходит полиморфный переход $c-LiMn_2O_4 \leftrightarrow t-LiMn_2O_4$ (рис. 6д), который по достижении T_5 завершается. Образуется шпинель $LiMn_3O_4$, родственная Mn_3O_4 . При дальнейшем увеличении температуры до T_6 (рис. 6е) перестает существовать биксбиит $\beta-Mn_2O_3$.

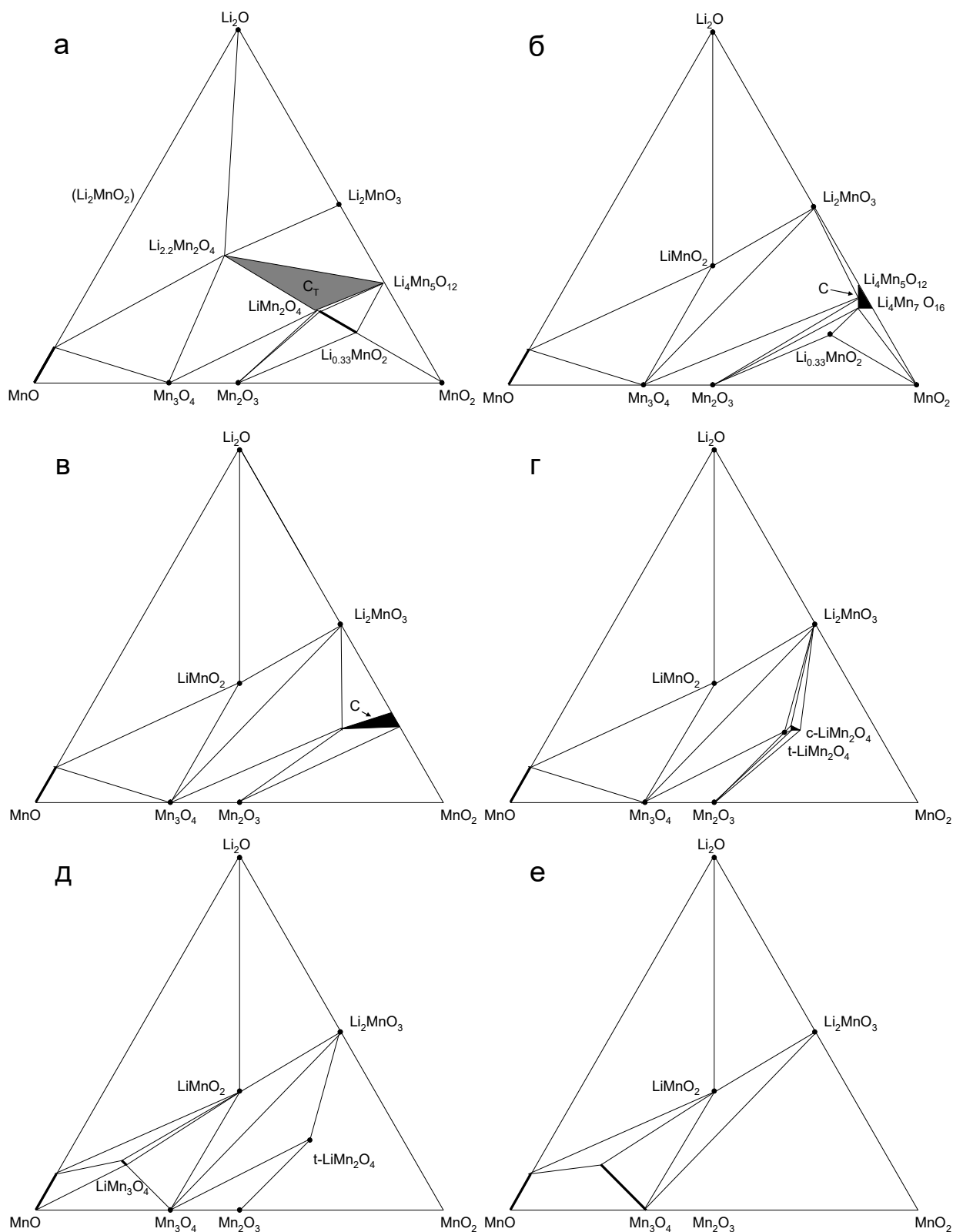


Рис. 6. Изотермические диаграммы системы Li_2O - MnO - MnO_2 при T_1 (а), T_2 (б), T_3 (в), T_4 (г), T_5 (д), T_6 (е) и $p(\text{O}_2)$ менее 100 кПа.

ВЫВОДЫ

- 1) Впервые предложен гидридный способ получения литированных шпинелей $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ с использованием в качестве прекурсоров механокомпозитов смесей стехиометрической шпинели LiMn_2O_4 и гидрида лития LiH . Установлено, что при гидридном способе получения твердых растворов со структурой шпинели максимальное содержание лития составляет $\text{Li}_{2,25}\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$. Рассмотрены механизмы гидридного литирования шпинели.
- 2) Оценена эффективность применения механохимической активации смесей прекурсоров для получения стабильных фаз системы Li-Mn-O .
- 3) Построены $P(\text{O}_2)$ - T и x - y -проекция P - T - x - y -фазовой диаграммы тройной системы Li-Mn-O для стабильных субсолидусных равновесий с участием твердых растворов, а также x - y -изотермы технологически значимой квазитройной системы $\text{Li}_2\text{O-MnO-MnO}_2$. Исследованы метастабильные состояния системы Li-Mn-O .
- 4) Впервые по твердофазной методике получен ряд гомогенных твердых растворов с предельным составом $\text{Li}_{2,2}\text{MnO}_{3+\delta}$ на основе моноклинной модификации Li_2MnO_3 . (1123 К, $p(\text{O}_2)=21$ кПа).

Список цитируемой литературы

1. Narukawa S. Anti-fluorite type Li_6CoO_4 , Li_6FeO_4 , and Li_6MnO_4 as the cathode for lithium secondary batteries/ S. Narukawa, Y. Takeda, M. Nishijima et al. // Solid State Ionics. 1999. -V.122- P.59.
2. Wang Z. $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ Spinel Oxides as High-Temperature Lithium Battery Cathode Materials for Borehole Applications / Z. Wang, J. Du, W. Duan et al. // Int. J. Electrochem. Soc.- 2013- V. 8- P.6231.
3. Cho J. The Effect of a Metal-Oxide Coating on the Cycling Behavior at 55°C in Orthorhombic LiMnO_2 Cathode Materials / J. Cho, T.-J. Kim, B. Park // J. Electrochem. Soc.- 2002.- V. 149 (3)- P.A288.
4. Tian Y. Facile preparation and electrochemical properties of cubic-phase $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ nanowires / Y. Tian, D. Chen, X. Jiao et al. // Chem. Commun. – 2007- P.2072.
5. Kilroy W.P. Synthesis and characterization of $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ cathode material / W.P. Kilroy, W.A. Ferrando, S. Dallek // J. Pow. Sources- 2001.- V. 97-98- P.336.
6. Tang X. Phase transition of lithiated-spinel $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ at high temperature / X. Tang, B. Huang, Y. He // Trans. Nonferrous Met. Soc. China- 2006.- V. 16- P. 438.
7. Levi E. The Structure of a 3V Li_xMnO_2 Cathode and Its Change upon Electrochemical Lithiation / E. Levi, E. Zinigrad, H. Teller et al. // J. Electrochem. Soc.- 1995.- V. 145- P.3440.
8. Wei Y.J. Characterizations on the structural and electronic properties of thermal lithiated $\text{Li}_{0.33}\text{MnO}_2$ / Y.J. Wei, H. Ehrenberg, K.B. Kim et al. // J. of Alloys and Compounds- 2009- V. 470- P.273.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Бузанов Г.А. Изотермические диаграммы системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{MnO}-\text{MnO}_2$ / Г.А. Бузанов, Г.Д. Нипан, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов. // Доклады академии наук- 2015.- Т.465- №3- С.310-313
2. Бузанов Г.А. Получение стабильных фаз в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MnO}-\text{MnO}_2$ / Г.А. Бузанов Г.Д. Нипан, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов // Физика и химия обработки материалов- 2015.- №5 -С.96-98

3. Бузанов Г.А. Фазы со структурой шпинели в системе $\text{Li}_2\text{O-MnO-MnO}_2$ / Г.А. Бузанов, Г.Д. Нипан, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов // Перспективные материалы-2015.- №9- С.23-28.
4. Buzanov G.A. Phase diagram of Li-Mn-O system / G.A. Buzanov, G.D. Nipan // Сборник трудов XIII Российско-китайского симпозиума «Новые технологии и материалы», 21-25.09.2015.- Казань, Россия-2015.- Т.1- С.127-129.
5. Бузанов Г.А. Особенности получения стабильных фаз в системе Li-Mn-O / Г.А. Бузанов // Сборник трудов XII Российской ежегодной конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов (с международным участием)», 13-16.10.2015.- Москва, Россия - С.316-317
6. Нипан Г.Д. Стабильные фазовые состояния в системе Li-Mn-O / Г.Д. Нипан, Г.А. Бузанов. // Сборник трудов «Научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», 3-5.06.2015.- Екатеринбург, Россия. - 2015.- С.365-367
7. Бузанов Г.А. Синтез стабильных фаз в системе Li-Mn-O / Г.А. Бузанов // Тезисы Второй Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием «Инновации в материаловедении», Москва, Россия. 1-4.06.2015.- С.287-289
8. Бузанов Г.А. Использование механохимической активации прекурсоров при интеркаляции лития в оксидные литий-марганцевые шпинели / Бузанов Г.А., Нипан Г.Д.. // Сборник тезисов VI международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», г. Москва. 10-13.11.2015.- С.337-338.
9. Бузанов Г.А. Литирование оксидной литий-марганцевой шпинели / Г.А. Бузанов, Г.Д. Нипан, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов // Сборник трудов X Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)», г. Иваново, Россия. 26-30.10.2015.- С.127.

10. Buzanov G.A. The ability of lithium-manganese oxide spinel lithiation / G.A. Buzanov, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov // Тезисы Второй Всероссийской конференции с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов», г.Новосибирск, Россия., 25-28.10.2015.- С.49.

Патент Российской Федерации

Бузанов Г.А. Способ получения литированного двойного оксида лития и марганца со структурой шпинели / Г.А. Бузанов, Г.Д. Нипан, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов // Патент РФ RU 2591154 от 10.07.2016. Бюлл. № 19.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность и благодарность академику Кузнецову Н.Т. и профессору Жижину К.Ю. за поддержку на всех этапах исследований и советы по развитию стратегии работы; всему коллективу лаборатории химии лёгких элементов и кластеров, особенно Мальцевой Н.Н. за внимание и поддержку при осуществлении работы а также Падурец Л.Н. за помощь и консультации по гидридным синтезам; Симоненко Н.П. за проведение термических исследований; Илюхину А.Б. за методическую поддержку при проведении исследований методом рентгеновского фазового анализа; Ретивову В.М. (ЦКП "Исследовательский научно-аналитический центр ФГУП «ИРЕА»") за помощь в осуществлении исследований инструментальными методами анализа; Шумилкину Н.С. (ИМЕТ РАН) и Кольцовой Т.Н. за поддержку и доброе человеческое участие.

Автор глубоко сожалеет, что логическое завершение его исследований не смогла увидеть Наталья Александровна Вотина.