

СИНТЕЗ ПЕНТААЛЮМИНАТА ЛИТИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Н.В. Еремина*, В.П. Исупов, И.А. Бородулина

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: eremina@solid.nsc.ru

Алюминаты лития различных модификаций: α -LiAlO₂, γ -LiAlO₂, LiAl₅O₈, обладающие высокой удельной поверхностью (более 10 м²/г), широко применяются в различных областях электрохимической и ядерной энергетики, при производстве люминофоров и в катализе [1].

Традиционно алюминаты лития получают керамическим методом синтеза, а так же золь-гель методом [2,3]. Обладая определенными достоинствами, указанные методы имеют и существенные недостатки. Керамический метод синтеза требует высоких (900–1000 °С) температур, длителен, сложен в исполнении и приводит к образованию продукта с удельной поверхностью менее 1 м²/г, который необходимо затем длительно измельчать. Недостатками золь-гель метода является высокая стоимость исходных реагентов, метод сложен в реализации и не экологичен.

Механохимический метод, использующийся для получения сложных оксидов, можно рассматривать как альтернативный метод для синтеза алюминатов лития. По сравнению с традиционными, механохимический метод, заключающийся либо в совместной активации смеси, либо в предварительной активации отдельных ее компонентов с их последующей термической обработкой, привлекает внимание своей простотой, экологичностью, возможностью применения доступных и относительно дешевых реагентов, успешным масштабированием на активаторах большой производительности. Механическая активация (МА) смеси Al(OH)₃ с Li₂CO₃ в планетарном активаторе АГО-2 и последующая термическая обработка продуктов активации, позволила получить высокодисперсный γ -LiAlO₂ с удельной поверхностью более 10 м²/г [4]. Поскольку, высокодисперсный γ -LiAlO₂ успешно синтезирован механохимическим методом, вызывает интерес исследование возможности применения этого подхода для синтеза пентаалюмината лития (LiAl₅O₈).

Для приготовления смесей использовали Al(OH)₃ (гипсцит) марки «ч.д.а» и Li₂CO₃ «хч». По данным РФА исходный гидроксид содержит небольшую (несколько процентов) примесь бемита. Реагенты смешивали между собой в соотношении, необходимом для получения LiAl₅O₈, а затем активировали в планетарной центробежной мельнице АГО-2, при ускорении 40g - 1, 5 и 10 минут. Термическую обработку смесей проводили на воздухе, в печи SNOL 7.2/1100, в течение 2 часов при 800 °С. Для высокотемпературных РФА *in situ* исследований использовали камеру НТК 1200N (Anton Paar, Австрия) с корундовой кюветой. Нагрев производили поэтапно на воздухе от комнатной

температуры до температуры 100 °С со скоростью 12 °/мин., затем при этой температуре производилась запись рентгенограммы. После окончания записи образец нагревался до 200 °С с последующей записью рентгенограммы и т.д. Образцы, полученные после механической активации смеси исходных реагентов и их термической обработки, исследовали методами измерения удельной поверхности и РФА.

Из данных РФА видно, что уже после 1 минуты механической активации смеси снижается интегральная интенсивность рефлексов гидроксида алюминия. Изменение интенсивности рефлексов карбоната лития при этом наблюдается в гораздо меньшей степени. Увеличение времени активации до 5 минут приводит к снижению интенсивности рефлексов как гидроксида алюминия, так и карбоната лития, а при 10 минутах активации получен практически рентгеноаморфный продукт (рисунок 1).

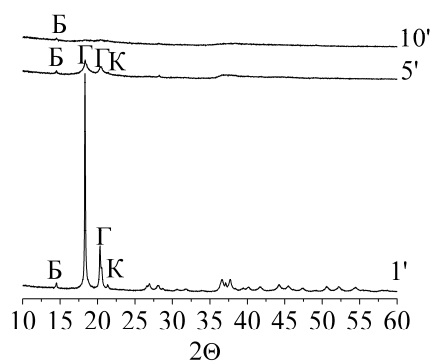


Рисунок 1. Данные РФА продуктов механической активации смеси при различных временах активации: Г – Al(OH)₃; К – Li₂CO₃, Б – AlO(OH).

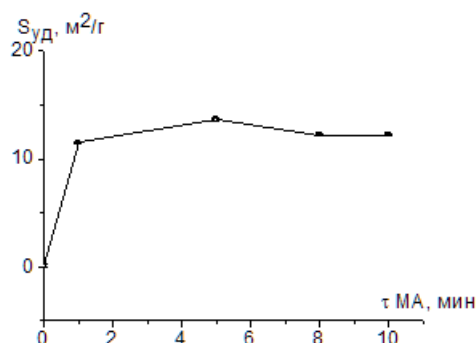


Рисунок 2. Изменение удельной поверхности смесей в зависимости от времени механической активации.

Величина удельной поверхности монотонно возрастает с увеличением времени механической активации смесей, достигая 13,5 м²/г (рисунок 2).

Из данных РФА *in situ* видно, что в исходной смеси, при температурах выше 200° С, происходит разложение гидроксида алюминия и появление бемита, разлагающегося при температурах выше 500° С, с образованием оксидов алюминия. Продукты дегидратации гидроксида алюминия начинают взаимодействовать с карбонатом лития в температурном интервале 500 - 600°С с образованием α -LiAlO₂. Полное исчезновение рефлексов карбоната лития наблюдается лишь при 700 °С. При дальнейшем увеличении температуры выше 700 °С начинают появляться рефлексы в области $2\theta = 31,8, 37,6, 45,4^\circ$, которые совпадают с основными рефлексами LiAl₅O₈, но даже при 800°С в образце остается примесь α -LiAlO₂ (рисунок 3а).

Предварительная механическая активация смеси в течение 1 минуты приводит к снижению температурного интервала разложения бемита на 100 °С. При более длительном времени активации образование бемита при разложении

гидроксида практически не фиксируется. Предварительная механическая активация смесей приводит к снижению температуры взаимодействия карбоната лития с продуктами дегидратации гидроксида, причем температура взаимодействия тем меньше, чем больше время МА. Так взаимодействие карбоната лития с гидроксидом алюминия для смеси, активированной 1 минуту, начинается в интервале 500 – 600 °С, а после 5-ти и 10-ти минутной активации рефлекссы карбоната лития не видны уже при 300 °С (рисунки 3в и 3г).

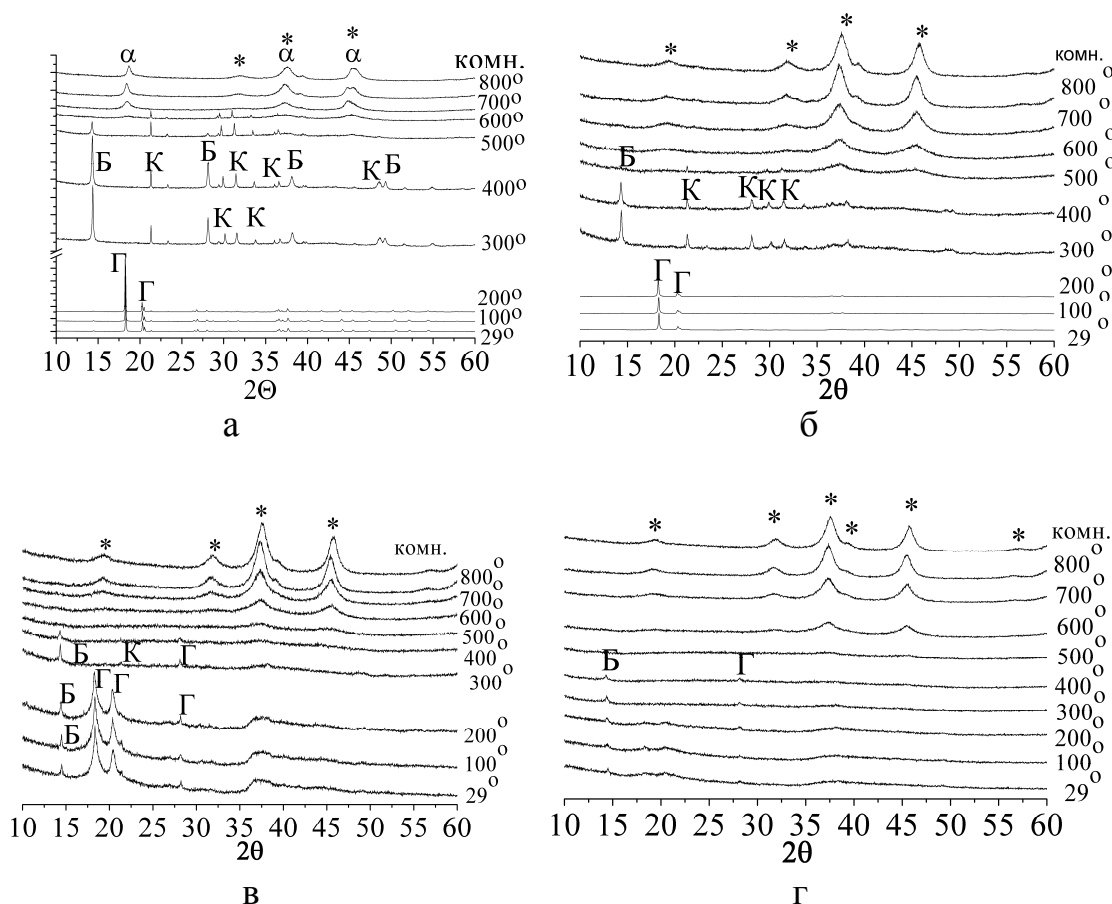


Рисунок 3. РФА in situ продуктов, образующихся при термической обработке смеси $\text{Al}(\text{OH})_3$ и Li_2CO_3 . а – исходная смесь; б, в, г – смесь, активированная в течение 1, 5 и 10 минут. Рефлекссы: α – α - LiAlO_2 ; Б – бемит; Г – $\text{Al}(\text{OH})_3$; К – Li_2CO_3 ; * – LiAl_5O_8 .

Данные рентгенофазового анализа смесей после термической обработки в течение 2 ч при 800 °С приведены на рисунке 4. Для не активированной смеси термическая обработка приводит к образованию смеси фаз α - LiAlO_2 , γ - LiAlO_2 и LiAl_5O_8 . С увеличением времени механической активации доля фазы LiAl_5O_8 в продуктах, образующихся после термической обработки, возрастает, что подтверждается рассчитанным в программе Topas содержанием фаз, приведенным в таблице.

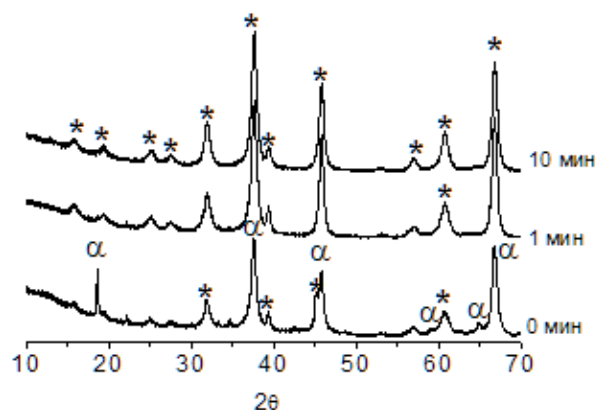


Рисунок 4. Рентгенограммы продуктов синтеза, из исходной и механически активированных смесей, после термической обработки при 800 °С в течение 2 часов. Рефлексы: α – α - LiAlO₂; * – LiAl₅O₈.

Таблица. Доля и размер кристаллитов для фаз, образующихся после термической обработки смесей карбоната лития и гидроксида алюминия при различном времени МА.

Время МА, мин	Доля фазы, %			Размер кристаллитов, нм		
	α- LiAlO ₂	γ - LiAlO ₂	LiAl ₅ O ₈	α- LiAlO ₂	γ - LiAlO ₂	LiAl ₅ O ₈
0	8,3	2,8	88,9	43,6	34,2	12
1	0,3	1,5	98,2	46,3	34,2	14
5	-	-	100	-	-	13,7
10	-	-	100	-	-	13,9

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о перспективности применения механохимического метода для синтеза высокодисперсного пентаалюмината лития. На первом этапе термической обработки преимущественно протекает разложение гидроксида алюминия и образование оксидов алюминия. Оксиды алюминия на втором этапе при более высоких температурах взаимодействуют с карбонатом лития, приводя к образованию, в конечном итоге, пентаалюмината лития. Применение предварительной механической активации смеси реагентов в планетарном активаторе АГО-2 позволяет синтезировать LiAl₅O₈ при температуре 800 °С.

Список литературы

1. Morita M., Fujisaki T., Yoshimoto N., Ishikawa M. // *Electrochimica Acta*. 2001. V. 46. № 10–11. P.1565–1569.
2. Hummel F.A. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1951. V. 34. N 8. P. 235–240.
3. Lehmann H.-A., Hesselbarth, H.Z. // *Anorg. Allg. Chem.* 1961. V. 313. P. 117–120.
4. Исупов В.П., Чупахина Л.Э., Еремина Н.В. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2012. Т. 20. № 1. С. 73–77.