

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МОНОАЛЮМИНАТОВ ЛИТИЯ

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

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

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

Высокодисперсные моноалюминаты лития α -LiAlO₂ и γ -LiAlO₂ применяются в электрохимической энергетике в качестве материала матричного электролита расплавкарбонатного топливного элемента, в ядерной энергетике для получения трития, а также для модифицирования электропроводности полимерных литиевых электролитов. Традиционный керамический метод синтеза этих материалов, основанный на термической обработке смеси соединений лития, чаще всего карбоната, и соединений алюминия, чаще всего оксида, известен достаточно давно [1]. Однако, несмотря на простоту этого метода, его применение связано с длительностью процесса, образующийся при этом продукт обладает низкой удельной поверхностью. Эти недостатки привели к интенсивному поиску других методов (золь-гель, метода СВС, механохимического и др.). Среди новых методов для синтеза моноалюминатов лития привлекает внимание механохимический метод, основанный на предварительной механической активации компонентов исходной шихты с последующей термической обработкой продуктов активации. Ранее было показано, что нагрев на воздухе механически активированной смеси гидроксида алюминия и карбоната лития позволяет получить высокодисперсный γ -LiAlO₂ с высокой удельной поверхностью [2]. Работ по механохимическому синтезу α -LiAlO₂ практически нет. Целью настоящей работы явилось выяснение возможности механохимического синтеза α -LiAlO₂ и роли факторов, влияющих на механохимический синтез моноалюминатов лития.

В работе использовали кристаллический тригидроксид алюминия Al(OH)₃ (гиббсит) марки «ч.д.а» и карбонат лития марки «хч». Исходный гидроксид алюминия содержал небольшую примесь бемита. Исходные реагенты смешивали между собой в соотношениях, необходимых для получения моноалюмината лития. Механическую активацию смесей проводили в планетарной центробежной мельнице АГО-2 на воздухе в стальных барабанах объемом 100 мл при ускорении 40g в течение 0,5, 1, 5 и 10 минут. Продукты, образующиеся в результате механической активации смесей исходных реагентов и их термической обработки, исследовали методами ТГ, РФА, РФА in situ, измерения удельной поверхности и размера частиц. Разложение активированных образцов проводили на воздухе, в условиях динамического вакуума (10⁻²-10⁻⁴ мм.рт. ст.) и в атмосфере сухого гелия.

Механическая обработка смеси в течение 0,5 минуты приводит к увеличению удельной поверхности примерно в 20 раз (рисунок 1а).

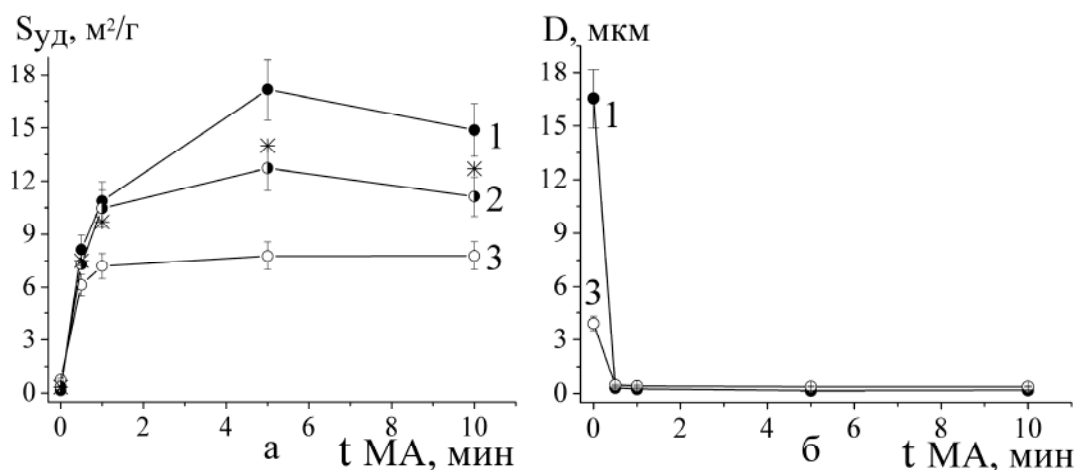


Рисунок 1. Изменение удельной поверхности (а) и среднего размера частиц D (б) гидроксида алюминия (1), карбоната лития (3) и их смеси (2) от времени механической активации. Звёздочка – средняя удельная поверхность смеси, рассчитанная из значений удельной поверхности активированных индивидуальных компонентов.

Увеличение времени активации приводит к дальнейшему возрастанию удельной поверхности, однако масштабы этого изменения меньше. Значение удельной поверхности смеси на всех этапах механической обработки близко к значению, рассчитанному из удельных поверхностей механически активированных гидроксида алюминия и карбоната лития.

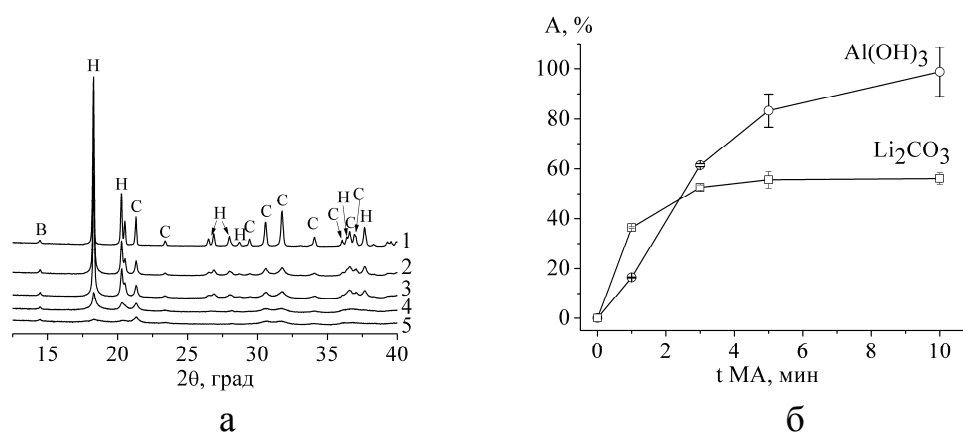


Рисунок 2. А - рентгенограммы исходной смеси Al(OH)₃ и Li₂CO₃ (1) и продуктов её активации при 0,5 мин (2), 1 мин (3), 5 мин (4), 10 мин (5). Рефлексы: Н – Al(OH)₃, С – Li₂CO₃, В – бемит. Б - зависимость степени аморфизации Al(OH)₃ и Li₂CO₃ от времени механической активации смеси.

Средний размер частиц D, рассчитанный по формуле $D = 6/\rho S$, где ρ - плотность Al(OH)₃ или Li₂CO₃, S – удельная поверхность индивидуальных компонентов, резко падает после активации в течение 0,5 минуты, последующее изменение размера частиц при активации невелико (рисунок 1б).

Увеличение времени активации приводит к уширению рефлексов Li_2CO_3 и $\text{Al}(\text{OH})_3$, связанному с уменьшением размера кристаллитов и накоплением микродеформаций в этих соединениях. Уменьшение интегральной интенсивности рефлексов свидетельствует об аморфизации компонентов смеси, которая монотонно возрастает при увеличении времени механической обработки, приводя к образованию практически рентгеноаморфного гидроксида алюминия (рисунок 2б). Активация смеси сопровождается изменением структуры гидроксида алюминия, о чем свидетельствует снижение интенсивности и уширение валентных колебаний OH ($3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$), деформационных колебаний связи Al-OH (1024 см^{-1}), валентных колебаний связи Al-O (745 и 800 см^{-1}), и деформационных колебаний октаэдра AlO_6 (560 см^{-1}). Полосы валентных колебаний карбонатной группы после механической обработки изменяются слабо.

При нагревании исходной смеси на воздухе происходит разложение $\text{Al}(\text{OH})_3$ с образованием $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, взаимодействие которых с карбонатом лития при температуре выше 600°C приводит к синтезу $\alpha\text{-LiAlO}_2$ (рисунок 3а). Одноминутная механическая активация интенсифицирует процесс синтеза $\alpha\text{-LiAlO}_2$. Так, заметные рефлексы $\alpha\text{-LiAlO}_2$ появляются уже при 600°C (рисунок 3б).

Однако увеличение времени предварительной активации до 5 и 10 минут приводит в условиях эксперимента к образованию не $\alpha\text{-LiAlO}_2$, а $\gamma\text{-LiAlO}_2$ (рисунок 3в,г).

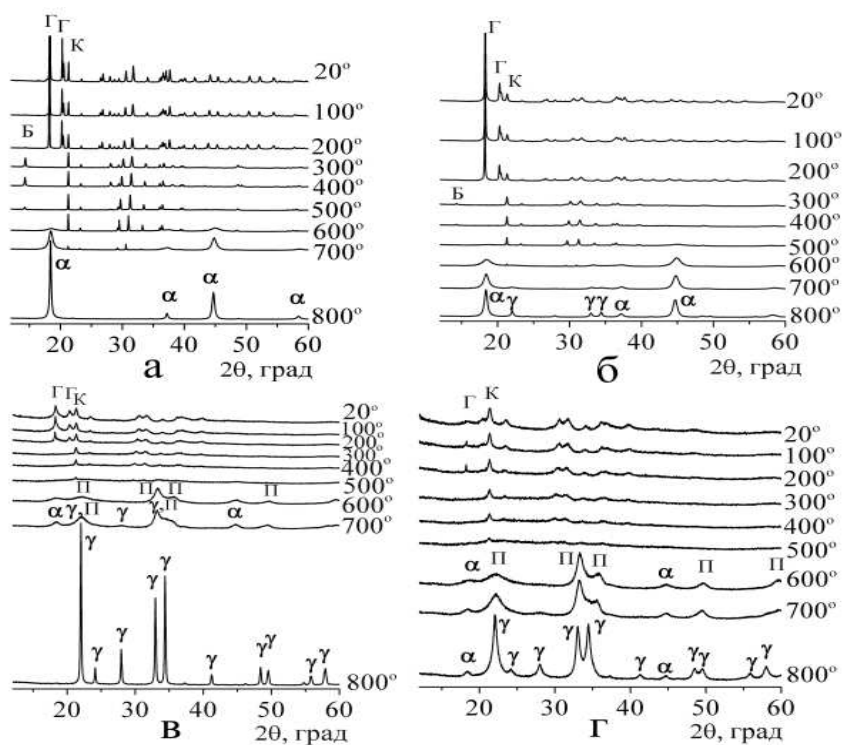


Рисунок 3. РФА *in situ* исходной смеси гидроксида алюминия и карбоната лития (а) и продуктов её механической активации при различных временах: 1 мин (б); 5 мин (в); 10 мин (г). Рефлексы: α – $\alpha\text{-LiAlO}_2$, γ – $\gamma\text{-LiAlO}_2$, Б – $\text{AlO}(\text{OH})$, Г – $\text{Al}(\text{OH})_3$, К – Li_2CO_3 .

Переход от разложения на воздухе к разложению при низком парциальном давлении паров воды (динамический вакуум, атмосфера сухого гелия) приводит к кардинальному изменению фазового состава алюминатов лития, образующихся при термической обработке исходной и кратковременно активированной смеси, вместо α -LiAlO₂ образуется γ -LiAlO₂ (рисунок 4). В то же время термическая обработка смеси, полученной при длительной активации и содержащей преимущественно рентгеноаморфный гидроксид алюминия, приводит к образованию γ -LiAlO₂ независимо от условий разложения (рисунок 4). Такое влияние газовой фазы на фазовый состав связано с тем, что при разложении кристаллического гидроксида алюминия при низком парциальном давлении образуются не кристаллические оксиды алюминия (χ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃), а рентгеноаморфный оксид ρ -Al₂O₃, взаимодействие которого с карбонатом лития и приводит к образованию γ -LiAlO₂. В случае механически активированной смеси, содержащей рентгеноаморфный гидроксид алюминия, нагрев в широком интервале значений парциального давления паров воды приводит к образованию одного и того же продукта – рентгеноаморфного оксида π -Al₂O₃, что и является причиной образования γ -LiAlO₂, независимо от условий разложения.

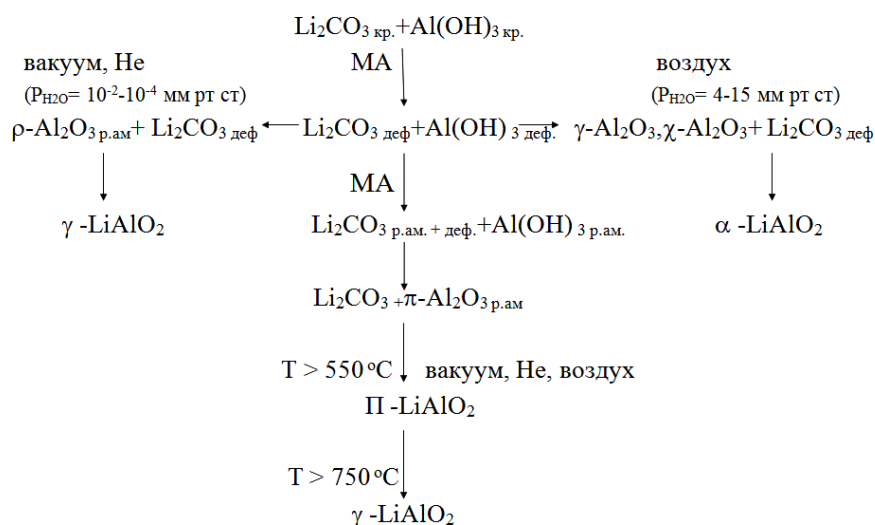


Рисунок 4. Схема механохимического синтеза моноалюминатов лития при различном парциальном давлении паров воды.

Таким образом, вариация условий механической активации и последующей термической обработки, включая парциальное давление паров воды, позволяет синтезировать α -LiAlO₂ и γ -LiAlO₂ с варьирующейся в широких пределах удельной поверхностью.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2016-00150).

Список литературы

1. Hummel F.A. // J. Am. Ceram. Soc. 1951. V. 34. N 8. P. 235–240.

2. Исунов В.П., Трухина Я.Е., Еремина Н.В., Булина Н.В., Бородулина И.А. Механохимический синтез высокодисперсного γ -LiAlO₂ // Неорган. Матер. 2016. Т. 52. № 11. С. 1262–1270.