

УДК 546.623.34 + 66.040.2 + 549.669.71

DOI: 10.15372/ChUR2019122

Механически стимулированный термический синтез высокодисперсного α -LiAlO₂ из гиббсита и карбоната лития

В. П. ИСУПОВ, И. А. БОРОДУЛИНА, В. Р. ХУСНУТДИНОВ, К. Б. ГЕРАСИМОВ

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)**E-mail: isupov@solid.nsc.ru*

(Поступила 06.10.18; после доработки 06.02.19)

Аннотация

Показано, что механохимическая активация смеси гиббсита и карбоната лития в шаровой мельнице в течение 2–4 ч и последующая термическая обработка продуктов активации на воздухе при 650 °С позволяет получить высокодисперсный монофазный α -LiAlO₂ с удельной поверхностью более 10 м²/г.

Ключевые слова: механическая активация, гиббсит, гидроксид алюминия, карбонат лития, механохимический синтез, альфа-моноалюминат лития

ВВЕДЕНИЕ

Высокодисперсные, наноструктурированные моноалюминаты лития (α , γ -LiAlO₂) используются в электрохимической энергетике в составе матричного электролита в топливных элементах (ТЭ) на основе расплава карбонатов [1]. На первых этапах развития ТЭ наибольшее применение получила высокотемпературная γ -форма моноалюмината лития, которая в настоящее время используется в выпускаемых фирмой Fuel Cell Energy (USA) электрохимических устройствах [2]. В ходе длительных (тысячи часов) испытаний было показано, что при температуре работы ТЭ (650 °С) происходит фазовый переход высокотемпературной модификации в ее низкотемпературную форму (α -LiAlO₂), а это отрицательно влияет на работу электрохимического устройства. Поэтому в литературе, посвященной ТЭ с электролитами из расплава карбонатов, активно обсуждается вопрос о замене γ -LiAlO₂ в матричном электролите на α -LiAlO₂ [3]. Наряду с традиционными керамическим [4, 5] и зольгель [6, 7] методами синтеза этого соединения, обладающими рядом существенных недостатков,

в последнее время развиваются новые подходы, среди которых привлекает внимание механохимический метод. Так, в [8] смесь гиббсита и карбоната лития измельчали в шаровой мельнице в водной среде в течение 3 ч с последующим высушиванием материала при 110 °С в течение 1 сут. Далее высушенную смесь прокаливали на воздухе в течение 24 ч при температурах от 600 до 800 °С. Образующиеся при 600 и 700 °С продукты содержали монофазный α -LiAlO₂ с удельной поверхностью 9–11 м²/г. Существенным недостатком предложенного метода синтеза является необходимость длительной процедуры высушивания пульпы и термической обработки продуктов сушки. Другой путь синтеза связан с предварительной механической активацией смеси реагентов и последующей термической обработкой продуктов активации на воздухе. Так, в работе [9] было показано, что механическая активация смеси гиббсита с карбонатом лития в планетарном активаторе АГО-2 при центробежном ускорении 10g и последующая термическая обработка продуктов активации на воздухе в интервале температур от 650 до 700 °С позволяют получить монофазный α -LiAlO₂ с

удельной поверхностью выше $10 \text{ м}^2/\text{г}$. Низкое значение центробежного ускорения допускает возможность применения для синтеза высокодисперсного $\alpha\text{-LiAlO}_2$ активаторов другого типа, в том числе шаровых мельниц, которые, в отличие от планетарных активаторов, могут быть масштабированы.

Цель настоящей работы – выявление возможности и условий синтеза высокодисперсного $\alpha\text{-LiAlO}_2$ путем механической активации смеси гиббсита и карбоната лития в лабораторной шаровой мельнице и последующей термической обработки механически активированной смеси на воздухе, а также изучение процессов, происходящих на различных этапах этого синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для эксперимента был использован кристаллический тригидроксид алюминия (гиббсит) квалификации “ч. д. а.” и карбонат лития квалификации “х. ч.”. Исходные реагенты смешивали в молярном соотношении 2 : 1, необходимым для получения $\alpha\text{-LiAlO}_2$. Для механической обработки смеси применяли лабораторную шаровую мельницу. Активацию проводили в фарфоровых барабанах вместимостью 1 л фарфоровыми шарами диаметром 15 мм при угловом вращении барабанов 120 об/мин. Масса шаровой загрузки 500 г, масса смеси – 50 г. Время активации варьировали от 1 до 8 ч.

Для синтеза алюмината лития при изотермической выдержке механически активированную смесь нагревали на воздухе в муфельной печи SNOL со скоростью нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до необходимой температуры и затем выдерживали в течение заданного времени.

Продукты, образующиеся после механической активации смеси исходных реагентов и их термической обработки, исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), РФА *in situ*, термогравиметрического (ТГ) анализа, масс-спектрометрии, а также проводили измерения удельной поверхности и размера частиц.

Для фазового анализа механически активированных образцов и продуктов, образующихся после их термической обработки, применяли дифрактометр D8 Advance (Bruker, Германия, CuK_α -излучение). Степень аморфизации гиббсита A в активированной смеси определяли по формуле

$$A = 100 \% \times (I_0 - I_t)/I_0$$

где I_0 – интегральная интенсивность выбранного рефлекса гиббсита в смеси до активации; I_t – интегральная интенсивность этого рефлекса по-

сле активации смеси в течение времени t (в мин). Для высокотемпературных *in situ* исследований использовали дифрактометр D8 Advance, нагрев образцов осуществляли в камере НТК 1200N (Anton Paar, Австрия) на воздухе, ступенчато, скорость нагрева $12 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. При достижении 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 $^\circ\text{C}$ нагрев прекращали и проводили регистрацию рентгенограмм. Для описания изменения фазового состава исходной и механически активированной смесей в процессе нагрева измеряли интегральную интенсивность рефлексов гиббсита (112), карбоната лития (110), а также образующихся при взаимодействии продуктов: бемита (020), $\alpha\text{-LiAlO}_2$ (003) и $\gamma\text{-LiAlO}_2$ (101). Так как наиболее интенсивные рефлексы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, образующихся при разложении гиббсита, перекрываются рефлексами $\alpha\text{-LiAlO}_2$ и карбоната лития, то измерения их интегральной интенсивности не проводили.

Термогравиметрический анализ проводили на модифицированном дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Э. Эрдей на воздухе в интервале температур 10–800 $^\circ\text{C}$ с использованием корундовых тиглей при скорости нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Масса каждой исследуемой навески составляла 100 мг. Кроме того, для анализа процессов газовой выделености применяли прибор синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter, сопряженный с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos. Исследования выполняли в потоке аргона (99.995 %) при объемной скорости 50 мл/мин. Калориметрические измерения проводили на калориметре теплового потока DSC 200 F3 Maia. Навеску образца 30–50 мг помещали в кювету, откачивали форвакуумным насосом до давления 1 Па и далее пропускали аргон. Скорость нагрева составляла $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Удельную поверхность активированных образцов и продуктов термической обработки измеряли путем десорбции аргона с использованием стандартного образца удельной поверхности. Для измерения дисперсионного состава применяли лазерный измеритель дисперсности частиц “Микросайзер-201А” и этиловый спирт в качестве дисперсионной среды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Механическая активация смеси гиббсита и карбоната лития

Механическая активация смеси приводит к возрастанию удельной поверхности, которая практически линейным образом зависит от вре-

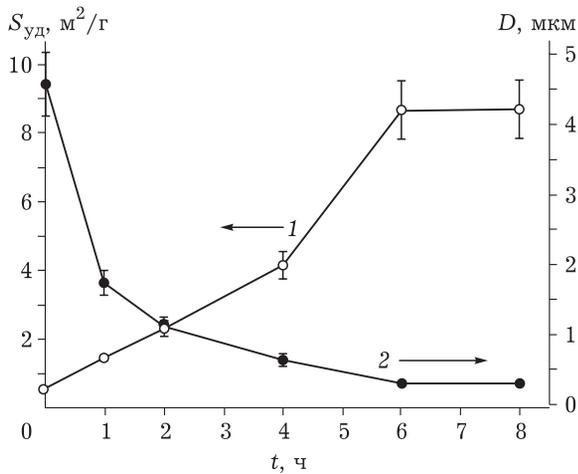


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности смеси гиббсита и карбоната лития (1) и среднего размера частиц (2) от времени механической активации.

мени механической активации, достигая при 8 ч $9 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 1). Средний размер частиц смеси D , определенный из удельной поверхности по формуле $D = 6/\rho S$, где ρ – средняя плотность смеси ($2.3 \text{ г}/\text{см}^3$), а S – удельная поверхность смеси после активации, уменьшается от микронных величин (4.5 мкм) до субмикронных (0.3 мкм). В исходной смеси гиббсита и карбоната лития преобладают достаточно крупные частицы с размерами от 30 до 130 мкм и максимумом распределения около 70 мкм , относящиеся как к гиббситу, так и к карбонату лития (рис. 2). Механическая активация в течение 1 ч приводит к значительному уменьшению содержания крупных частиц, а также к возникновению полидисперсного распределения с максимумами при 5 ,

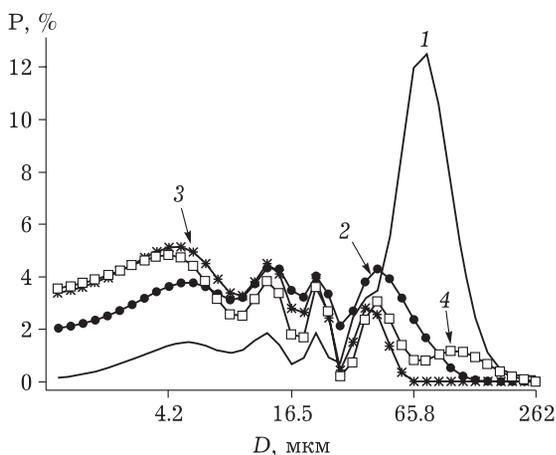


Рис. 2. Влияние времени активации смеси гидроксида алюминия и карбоната лития в шаровой мельнице на распределение частиц по размерам (P). Время активации (часы): 0 (1); 1 (2); 4 (3); 8 (4).

12 , 22 и 40 мкм . При увеличении времени механической обработки до 4 ч наблюдается уменьшение содержания частиц с размерами более 20 мкм , а также возрастание доли частиц с размерами менее 10 мкм . Наконец, активация в течение 8 ч сопровождается процессами агрегации мелких частиц. Об этом свидетельствует увеличение доли частиц с размерами более 40 мкм , а также появление более крупных агрегатов с максимумом около 100 мкм . Таким образом, при механической обработке, наряду с диспергированием исходных реагентов с образованием субмикронных частиц, происходит формирование агрегатов микронных и более размеров.

Механическая активация приводит не только к диспергированию и агрегированию компонентов смеси, но и к увеличению ширины и уменьшению интегральной интенсивности рефлексов гиббсита и карбоната лития (рис. 3). Образование новых фаз не наблюдается. Уширение рефлексов свидетельствует об уменьшении размера кристаллитов и увеличении микродеформации в гиббсите и карбонате лития. Уменьшение интегральной интенсивности рефлексов может быть связано с аморфизацией гиббсита и карбоната лития. Степень аморфизации гиббсита возрастает при увеличении времени активации и может быть описана линейной функцией от времени со значением коэффициента корреляции, близким к 0.96 (рис. 4). Сравнительный анализ изменения удельной поверхности и степени аморфизации показывает, что увеличение удельной поверхности смеси на $1 \text{ м}^2/\text{г}$ сопровождается возрастанием степени аморфиза-

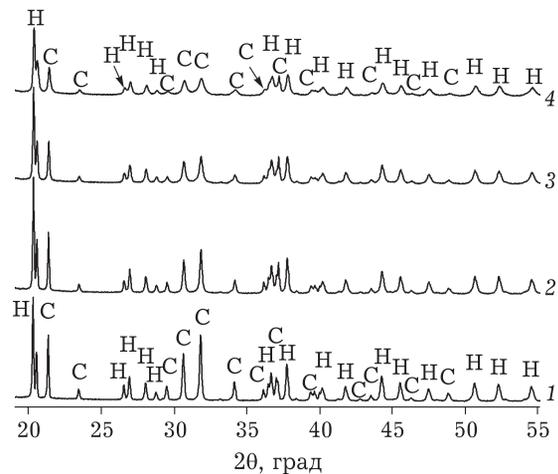


Рис. 3. Рентгенограммы исходной смеси гидроксида алюминия и карбоната лития (1) и продуктов ее активации при различных временах: 1(2); 4 (3); 8 (4). Рефлекс: H – $\text{Al}(\text{OH})_3$, C – Li_2CO_3 .

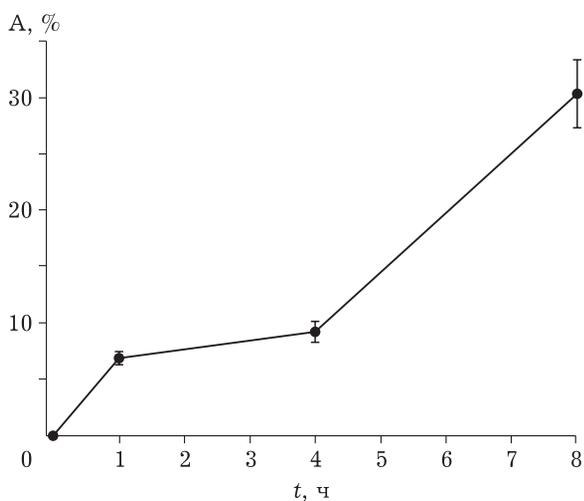


Рис. 4. Зависимость степени аморфизации гиббсита от времени механической активации смеси.

ции гиббсита примерно на 3 %. Таким образом, механическая активация в шаровой мельнице в условиях эксперимента приводит как к изменению характера распределения частиц по размерам, так и к их аморфизации.

Влияние механической активации на взаимодействие гиббсита и карбоната лития при нагревании их смеси

Термогравиметрический анализ исходной смеси показал, что на кривой ТГ можно выделить три температурные области: 220–350, 350–550 и выше 550 °С (рис. 5). В первой области, согласно данным масс-спектрометрии и РФА *in situ* (рис. 6 и рис. 7, а), происходит дегидратация

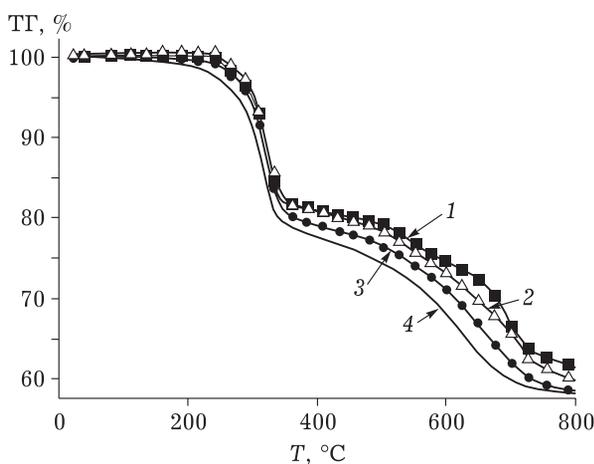
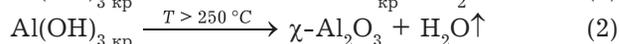
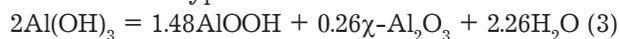


Рис. 5. Термограммы исходной смеси гиббсита и карбоната лития (1) и продуктов ее механической активации при различных временах: 1 (2); 4 (3); 8 (4).

гиббсита и образование смеси бемита и χ - Al_2O_3 по реакциям:



Исходя из данных по потерям массы, разложение гиббсита при нагревании до 350 °С может быть описано уравнением:



В температурном интервале от 450 до 550 °С происходит разложение бемита и образование γ - Al_2O_3 по уравнению



Наконец, потеря массы в интервале 550–800 °С связана с взаимодействием γ - Al_2O_3 и χ - Al_2O_3 с карбонатом лития и образованием α - LiAlO_2 по уравнениям:



Потеря массы образца при нагревании до 800 °С меньше потери, соответствующей образованию LiAlO_2 из гиббсита и карбоната лития. Следовательно, реакция взаимодействия между реагентами в условиях эксперимента протекает не полностью.

Механическая активация смеси в течение 1 ч относительно слабо влияет на профиль ТГ-кривой, особенно в низкотемпературной области. Увеличение времени активации до 4 ч приводит к уменьшению температуры начала дегидратации гиббсита с 220 до 100 °С, а также к монотонному сдвигу ТГ-кривых во всем температурном интервале, возрастающему по мере увеличения времени активации до 8 ч (см. рис. 5). Снижение температуры начала дегид-

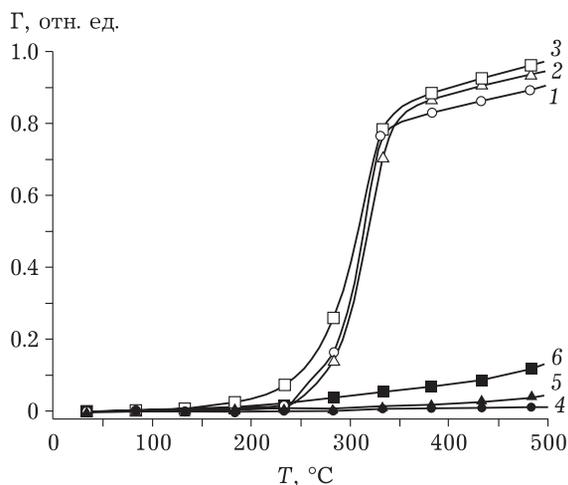


Рис. 6. Зависимость степени газовыделения Γ воды (1, 2, 3) и диоксида углерода (4, 5, 6) от температуры разложения исходной (1, 4) и активированной (2, 3, 5, 6) смеси карбоната лития и гиббсита алюминия в течение 1 (2, 5) и 8 (3, 6) ч.

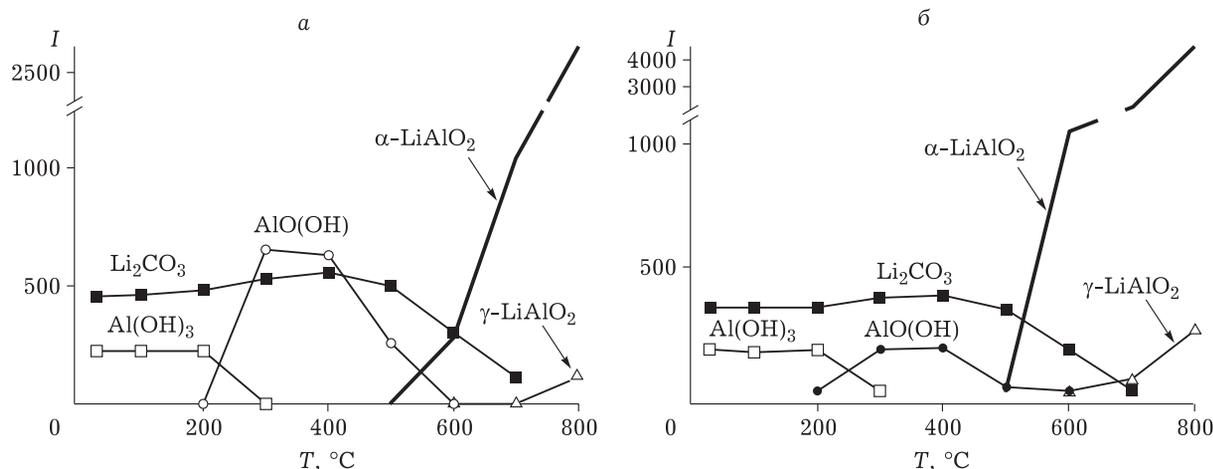


Рис. 7. Зависимость интегральной интенсивности рефлексов фаз, образующихся при термической обработке смеси карбоната лития и гиббсита (а), и механически активированной в течение 8 ч смеси карбоната лития и гиббсита (б), от температуры термической обработки.

дратации гиббсита может быть обусловлено увеличением его дисперсности и дефектности, а также его частичной аморфизацией. Кроме того, в результате механической активации уменьшается содержание бемита, образующегося при нагревании до 350 °С (см. рис. 7, а, б), что указывает на уменьшение вклада реакции (1) в процесс разложения гиббсита. Степень газовой выделения диоксида углерода для механически активированных образцов при нагревании до 350 °С не превышает 0.05. При более высокой температуре (350–550 °С) для активированных образцов изменение массы связано как с разложением бемита, так и с газовой выделением диоксида углерода, степень газовой выделения которого при нагревании до 500 °С достигает 0.12. При более высокой температуре (выше 500–550 °С) изменение массы образца преимущественно обусловлено газовой выделением диоксида углерода в результате взаимодействия карбоната лития с оксидами алюминия и образованием алюминатов лития. Механическая активация смеси приводит к увеличению скорости этого взаимодействия. Об этом свидетельствует наличие плато на ТГ-кривой уже при 750 °С, соответствующее полному взаимодействию между компонентами, для смеси, активированной в течение 8 ч.

Исходя из данных, полученных в экспериментах *in situ*, для исследования влияния условий механической активации и последующей термической обработки на фазовый состав алюминатов лития были выбраны температуры 600, 650 и 700 °С и продолжительность термообработки 4 ч. Обработка при 600 °С как исходной, так и активированной в шаровой мельнице смеси приводит к образованию α -LiAlO₂ с примесью

непрореагировавшего карбоната лития (рис. 8). Увеличение температуры синтеза до 650 °С и времени механической активации от 2 до 4 ч позволяет получить монофазный высокодисперсный α -LiAlO₂ с удельной поверхностью выше 10 м²/г. Образующийся α -LiAlO₂ состоит из субмикронных частиц со средними размерами от 0.15 до 0.18 мкм, формирующих агрегаты с микронными и более размерами (рис. 9). Дальнейшее увеличение времени активации до 6 и более часов сопровождается появлением примеси γ -LiAlO₂. После термической обработки при 700 °С наблюдается образование монофазного α -LiAlO₂ для неактивированной смеси, а так-

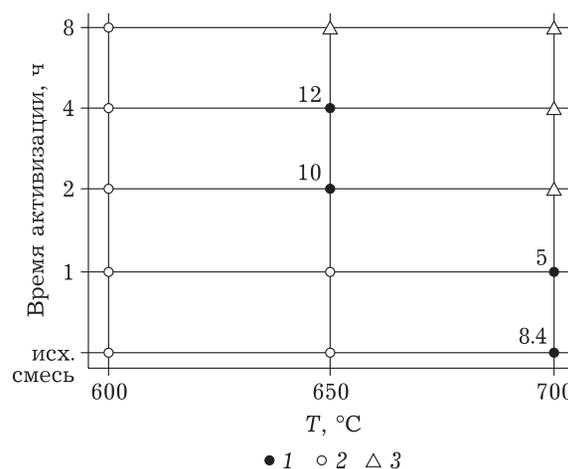


Рис. 8. Фазовый состав α -LiAlO₂, образующегося при термической обработке на воздухе механически активированной смеси гиббсита и карбоната лития, в зависимости от времени активации и температуры прокаливания (время прокаливания 4 ч). Фазы: α -LiAlO₂ (1); α -LiAlO₂ > Li₂CO₃ (2); α -LiAlO₂ > γ -LiAlO₂ (3); числами указаны значения удельной поверхности (в м²/г).

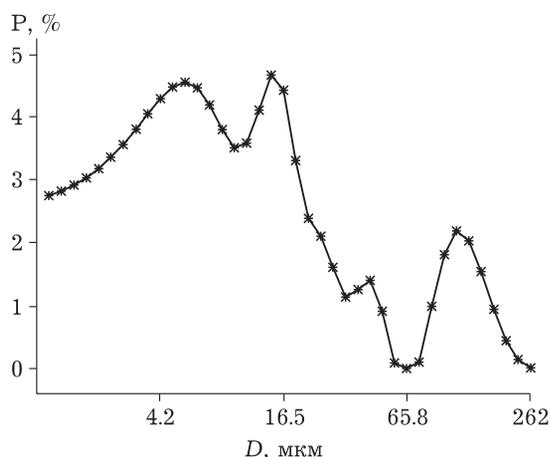


Рис. 9. Дисперсный состав α -LiAlO₂, синтезированного при термической обработке (650 °С, 4 ч) механически активированной смеси гиббсита и карбоната лития.

же смеси, активированной в течение 1 ч, однако удельная поверхность образцов составляет менее 10 м²/г. Увеличение времени активации до 4 ч приводит к появлению примеси γ -LiAlO₂.

Полученные данные позволяют предложить следующую схему процессов, протекающих при синтезе α -LiAlO₂. При нагревании смеси гиббсита и карбоната лития до 550–600 °С происходит разложение гиббсита с образованием смеси кристаллических оксидов алюминия (χ -Al₂O₃ и γ -Al₂O₃), которые при температуре выше 600 °С реагируют с карбонатом лития, образуя α -LiAlO₂. Так как оксиды алюминия образуют псевдоморфозу по достаточно крупным кристаллам исходного гиббсита, то скорость реакции взаимодействия между карбонатом лития и оксидами алюминия лимитируется диффузией через слой алюмината лития, формирующегося в области контакта карбоната лития и оксида алюминия, т. е. на поверхности частиц оксидов алюминия. Из-за значительного размера частиц оксидов и диффузионного характера реакции для полного взаимодействия между реагентами необходимы большие времена (десятки часов). В результате при низких температурах (600–650 °С) и приемлемых временах термической обработки (часы) в продуктах реакции помимо α -LiAlO₂ присутствуют непрореагировавшие реагенты: карбонат лития и оксиды алюминия. Повышение температуры процесса до 700 °С и более, хоть и ускоряет процесс взаимодействия между реагентами, однако одновременно вызывает процесс фазового перехода альфа-формы в ее высокотемпературную разновидность — гамма-форму, что загрязняет целевой продукт — α -LiAlO₂.

Механическая активация смеси гиббсита и карбоната лития в шаровой мельнице приводит на начальном этапе к диспергированию и смешиванию реагентов с образованием агрегатов, состоящих из микронных частиц реагентов. При уменьшении размера частиц гиббсита и, как следствие, уменьшении размера образующихся из него частиц оксида алюминия увеличивается скорость взаимодействия оксида алюминия с карбонатом лития при низких (600–650 °С) температурах процесса. Это обеспечивает получение α -LiAlO₂ с низким содержанием примесей, т. е. практически монофазного продукта с высокой удельной поверхностью. Более сильное измельчение реагентов с образованием субмикронных частиц гиббсита нецелесообразно из-за формирования рентгеноаморфного гидроксида алюминия, продукт разложения которого реагирует с карбонатом лития с образованием γ -LiAlO₂ даже в области стабильности α -LiAlO₂ [10, 11]. Увеличение температуры термической обработки механически активированной смеси выше 700 °С нецелесообразно из-за снижения удельной поверхности α -LiAlO₂, а также появления примеси γ -LiAlO₂, возможно за счет фазового перехода α -LiAlO₂ → γ -LiAlO₂ [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что при механической активации смеси гиббсита и карбоната лития в шаровой мельнице и последующей термической обработке продуктов активации на воздухе образуется высокодисперсный монофазный α -LiAlO₂ с характеристиками, позволяющими использовать его в качестве материала матричного электролита для ТЭ с электролитами из расплава карбонатов. Для формирования монофазного α -LiAlO₂ необходимо, чтобы на этапе механической активации удельная поверхность смеси варьировалась в интервале от 2 до 4 м²/г, а термическая обработка осуществлялась при 650 °С. Полученные данные представляют интерес для разработки механохимической технологии получения высокодисперсного α -LiAlO₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № АААА-А17-117030310278-3).

Авторы благодарят канд. физ.-мат. наук Н. В. Булину (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск) за проведение рентгенофазовых измерений.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Molten Carbonate Fuel Cells // Fuel Cell Handbook. 7th Ed. Morgantown, 2004.
- 2 Электронный ресурс: <https://www.fuelcellenergy.com/products/>. (дата обращения: 01.10.18)
- 3 Choi H. J., Lee J. J., Hyun S. H., Lim H. C. // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36. P. 11048–11055.
- 4 Kinoshita K., Sim J. W., Ackerman J. P. // Mat. Res. Bull. 1978. Vol. 13. P. 445–455.
- 5 Kinoshita K., Sim J. W., Kusera G. H. // Mat. Res. Bull. 1979. Vol. 14. P. 1357–1368.
- 6 Hirano S., Hayashi T., Kageyama T. // J. Am. Ceram. Soc. 1987. Vol. 70, No 3. P. 171–174.
- 7 Kwon S. W., Kim E. H., Park S. B. // J. Mater. Sci. Lett. 1999. Vol. 18, No. 12. P. 931–933.
- 8 Choi H. J., Lee J. J., Hyun S. H., Lim H. C. // Fuel Cells. 2009. No. 5. P. 605–612.
- 9 Eremina N. V., Isupov V. P., Bulina N. V. // Books of Abstracts V Int. Conf. “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies”. Novosibirsk, 2018. P. 29.
- 10 Исупов В. П., Трухина Я. Е., Еремина Н. В., Булина Н. В., Бородулина И. А. // Неорган. материалы. 2016. Т. 52, № 11. С. 1262–1270.
- 11 Синицкий А. С., Олейников Н. Н., Муравьева Г. П., Третьяков Ю. Д. // Неорган. материалы. 2003. Т. 39, № 3. С. 346–351.
- 12 Семенов Н. Н., Меркулов А. Г., Фомин А. Г. // Сб. Докл. II Всесоюз. совещ. по редким щелочным элементам. Новосибирск: Наука, 1967. С. 100–109.

