

УДК 546.623.34 + 66.040.2 + 549.669.712.7

## Исследование влияния состава и влажности шихты на удельную поверхность и фазовый состав гамма-моноалюмината лития, образующегося при механохимическом синтезе из карбоната лития и гидроксида алюминия\*

Я. Е. ТАТАРИНОВА<sup>1,2</sup>, В. П. ИСУПОВ<sup>2</sup><sup>1</sup>Новосибирский государственный университет,  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: isupov@solid.nsc.ru

### Аннотация

В результате механохимической активации шихты (смесь карбоната лития и гидроксида алюминия) в планетарном активаторе АГО-2 и ее последующей термической обработки получен гамма-моноалюминат лития. Исследовано влияние характеристик состава шихты и ее влажности на фазовый состав и удельную поверхность гамма-моноалюмината лития. Показано, что при варьировании состава и влажности шихты удельная поверхность конечного продукта значительно снижается (с 13 до 0.2 м<sup>2</sup>/г).

**Ключевые слова:** механическая активация, гидроксид алюминия, карбонат лития, гамма-моноалюминат лития

### ВВЕДЕНИЕ

Гамма-моноалюминат лития с высокой удельной поверхностью используется в ядерной энергетике для производства трития [1], входит в состав матричного электролита топливного элемента с карбонатным расплавленным электролитом [2], применяется в качестве материала сепаратора в тепловых литиевых батареях и как добавка, модифицирующая проводимость литий-полимерных электролитов [3].

Традиционные керамический [4, 5] и золь-гель [6, 7] методы получения высокодисперсного гамма-моноалюмината лития имеют ряд существенных недостатков. В частности, керамический метод связан с высокими (900–1000 °С) температурами синтеза алюмината, при которых образуются спеки с низкой

удельной поверхностью (менее 1 м<sup>2</sup>/г). Для получения высокодисперсного гамма-моноалюмината с удельной поверхностью более 10 м<sup>2</sup>/г необходимо длительное (десятки часов) измельчение спеков в шаровых мельницах, в ходе которого конечный материал загрязняется. Золь-гель метод позволяет получать чистый гамма-моноалюминат лития с достаточно высокой удельной поверхностью (5–10 м<sup>2</sup>/г). Однако для синтеза конечного продукта требуются дорогие реагенты (алкоксиды лития и алюминия), сам метод сложен в реализации, а в процессе синтеза образуется большое количество жидких отходов органических соединений. Все эти недостатки стимулировали разработку новых методов синтеза этого материала, основанных на других подходах: методе горения [8–11], механохимии [12] и др. [13–15].

Среди разрабатываемых методов синтеза гамма-моноалюмината лития механохимический метод привлекает внимание своей прос-

\* Материалы IV Международной конференции “Фундаментальные основы механохимических технологий”, 25–28 июня 2013 г., Новосибирск

тотой, экологичностью, возможностью применения доступных и относительно дешевых реагентов. Метод основан на механической активации смеси кристаллического тригидроксида алюминия (гиббсита) с карбонатом лития в планетарной центробежной мельнице АГО-2 и последующей термической обработке продуктов активации на воздухе при температурах 800–850 °С в течение нескольких часов [16]. В результате процесса образуется высокодисперсный гамма-моноалюминат лития с удельной поверхностью более 10 м<sup>2</sup>/г. Исследовано влияние типа активатора, режимов активации и термической обработки на состав продуктов и их удельную поверхность [12, 16, 17]. Показана возможность применения активаторов не только лабораторного типа (АГО-2), но и более высокопроизводительных аппаратов планетарного типа (АПФ, АГО-3). Однако в перечисленных публикациях практически не исследовалось влияние характеристик исходных реагентов, в частности состава шихты и ее влажности, на фазовый состав и удельную поверхность гамма-моноалюмината лития. Данная работа предпринята с целью восполнить этот пробел. Полученные данные могут представлять интерес при разработке технологии механохимического синтеза высокодисперсного гамма-моноалюмината лития.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллический тригидроксид алюминия (гиббсит) квалификации “ч.” (ГОСТ-11841-76) с удельной поверхностью 0.2 м<sup>2</sup>/г и карбонат лития квалификации “ч.” (ТУ 6-09-3728-83) с удельной поверхностью 0.7 м<sup>2</sup>/г. Для исследования влияния состава шихты гиббсит и карбонат лития высушивали на воздухе при 105 °С. Влияние влажности шихты исследовали, добавляя в предварительно высушенную смесь реагентов необходимое количество воды при перемешивании.

Механическую активацию смеси, содержащей гидроксид алюминия и карбонат лития в соотношении, необходимом для получения моноалюмината лития, проводили в планетарной центробежной мельнице АГО-2 на воздухе, в стальных барабанах вместимостью 130 мл при ускорении 40g в течение 10 мин. Для ак-

тивации использовали стальные шары с диаметром 5 мм, отношение массы вещества к массе шаровой загрузки составляло 1 : 20. Термическую обработку механически активированной смеси осуществляли на воздухе в лабораторной муфельной печи ПВК-1,4-8 со скоростью нагрева 10 °С/мин, выдерживая при температуре 850 °С в течение 4 ч.

Полученные вещества исследовали методами ТГ, РФА, измеряли удельную поверхность. Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе системы Paulik-Paulik-Erdey на воздухе в температурном интервале 20–700 °С с использованием корундовых тиглей со скоростью нагрева 10 °С/мин. Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре D8 Advance Bruker (Германия) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения, на воздухе, в диапазоне  $2\theta = 10\text{--}50^\circ$  со скоростью 2°/мин. Размер кристаллитов рассчитывали с использованием программы Toras 4.2. как с учетом, так и без учета микронапряжений. Удельную поверхность оценивали хроматографическим методом по десорбции аргона с использованием стандартного образца Института катализа СО РАН по методике [18].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

##### Влияние состава шихты на удельную поверхность $\gamma\text{-LiAlO}_2$

В результате термической обработки механически активированной шихты со стехио-

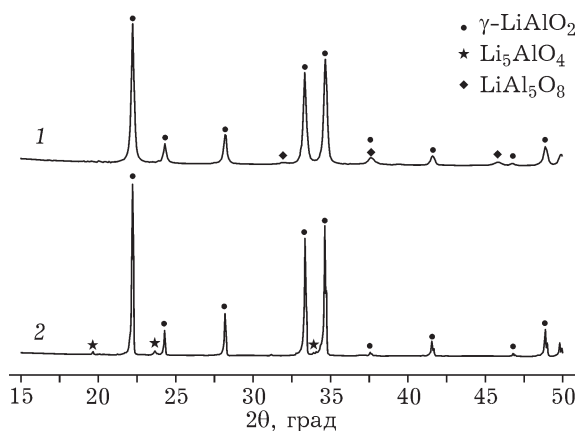


Рис. 1. Рентнограммы  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ , синтезированного из шихты с различным атомным отношением Li/Al: 0.9 (1), 1.1 (2).

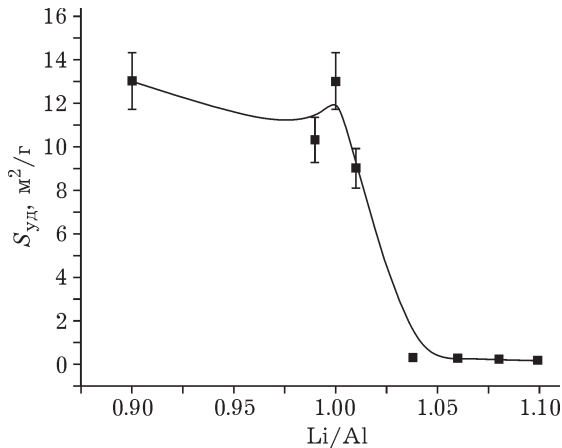


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности гамма-моноалюмината лития, синтезированного при прокаливании механически активированной шихты, от атомного отношения Li/Al в шихте. Время активации шихты 10 мин (АГО-2, 40g); температура прокаливания 850 °С, время прокаливания 4 ч.

метрическим составом образуется порошкообразный продукт, рентгенограммы которого идентичны рентгенограмме гамма-моноалюмината лития. С уменьшением атомного отношения Li/Al в шихте с 1 до 0.9 на рентгенограмме наряду с рефлексами  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> появляются слабые рефлексы LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. Повышение атомного отношения Li/Al с 1 до 1.1 сопровождается появлением наряду с рефлексами  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> слабых рефлексов  $\beta$ -Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> (рис. 1). Снижение атомного отношения Li/Al в шихте ниже стехиометрического существенно не влияет на изменение удельной поверхности гамма-моноалюмината лития (рис. 2). Напротив, при атомном отношении Li/Al выше стехиометрического удельная поверхность продукта значительно уменьшается, что свидетельствует о процессах спекания целевого продукта. На спекание гамма-моноалюмината лития указывает образование спеков с высокой механической прочностью.

Определены размеры кристаллитов гамма-моноалюмината лития, синтезированного из шихты с различным атомным отношением Li/Al (табл. 1). Обнаружено, что учет микронапряжений при расчете размера кристаллитов практически не влияет на результат. Возрастание атомного отношения Li/Al в шихте сопровождается увеличением размера кристаллитов гамма-моноалюмината лития, что также свидетельствует о процессах кристалли-

ТАБЛИЦА 1

Микроструктурные характеристики образцов  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>, синтезированных из шихты с различным атомным отношением Li/Al

Li/Al	Размер кристаллитов $\gamma$ -LiAlO <sub>2</sub> (D), нм	
	Без учета микронапряжений	С учетом микронапряжений
0.9	69±5	68±5
1.0	92±7	91±7
1.1	>150	>150

зации твердой фазы при увеличении содержания в ней карбоната лития.

Для объяснения процесса спекания при повышенном содержании карбоната лития рассмотрим термограмму механически активированной шихты со стехиометрическим отношением компонентов (рис. 3). Видно, что при температурах 650–700 °С кривая изменения массы механически активированной шихты выходит на плато, соответствующее практически полному расходованию карбоната лития. Удельная поверхность твердой фазы, образующейся при этой температуре, составляет 40–50 м<sup>2</sup>/г (см. рис. 3). При более высоких температурах (800–850 °С), отвечающих кристаллизации гамма-моноалюмината лития, удельная поверхность твердой фазы снижается до 13–18 м<sup>2</sup>/г. Можно предположить, что карбонат лития, находящийся в шихте сверх стехиометрии, при превышении температуры его плавления (732 °С) образует расплав. Последний не только реагирует с гамма-моноалюминатом лития с образова-

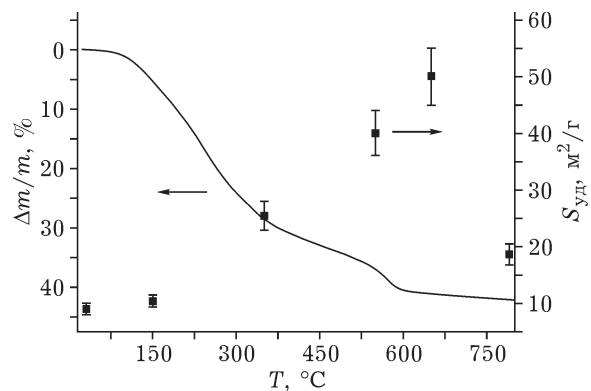


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности и потери массы смеси Al(OH)<sub>3</sub> с Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, активированной в течение 10 мин, от температуры термической обработки.

ем  $\beta$ - $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , но и способствует спеканию высокодисперсного гамма-моноалюмината лития.

#### Влияние влажности шихты на фазовый состав и удельную поверхность $\gamma$ - $\text{LiAlO}_2$

Изменение влажности шихты в пределах 0–20 мас. % не влияет на фазовый состав конечного продукта механохимического синтеза, во всех случаях образуется гамма-моноалюминат лития. Однако удельная поверхность образующегося гамма-моноалюмината лития существенно зависит от влажности исходной шихты (рис. 4). Для выяснения причин этого эффекта исследован фазовый состав продуктов, образующихся на этапе механической активации шихты. При низкой влажности шихты на рентгенограмме продуктов активации наблюдается только уширенные рефлексы карбоната лития (рис. 5). С увеличением влажности шихты на рентгенограммах продуктов активации появляются рефлексы кристаллического гидроксида алюминия, интенсивность которых растет вместе с влажностью, а также повышается степень кристалличности карбоната лития. Кроме того, при увеличении влажности шихты на рентгенограммах фиксируются уширенные рефлексы в области  $2\theta = 11$ – $12^\circ$ , относящиеся к слоистому двойному гидроксиду Li-Al. Таким образом, повышение влажности шихты приводит к увеличению степени кристалличности гидроксида алюминия и карбоната лития, а также к появлению продукта их взаимодействия – слоистого двойного гидроксида алю-

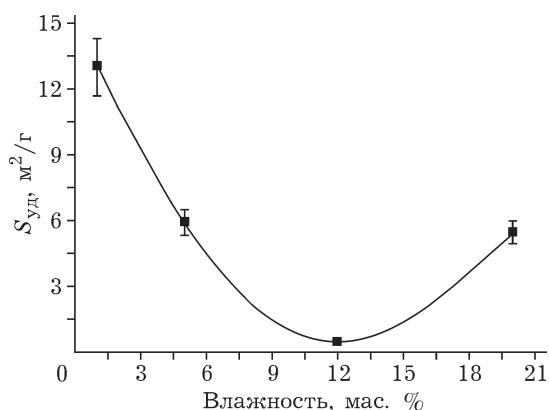


Рис. 4. Зависимость удельной поверхности гамма-моноалюмината лития от влажности исходной шихты.

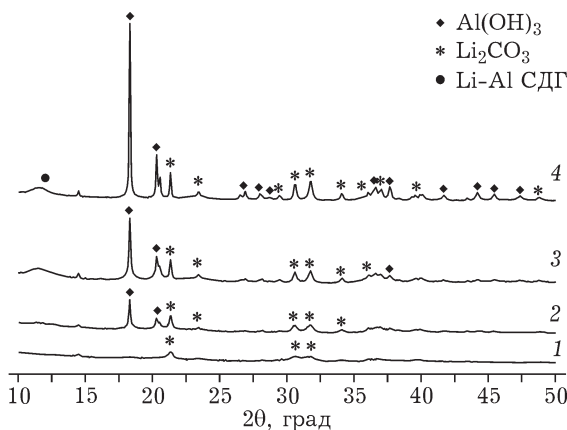


Рис. 5. Данные РФА продуктов механической активации смеси  $\text{Al}(\text{OH})_3$  с  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  при различной влажности, мас. %: 0 (1), 5 (2), 12 (3), 20 (4).

миния-лития. Можно предположить, что изменение фазового состава и степени кристалличности продуктов активации влечет изменение удельной поверхности гамма-моноалюмината лития, который образуется при последующей термической обработке. Однако конкретный механизм этого влияния пока неясен и требует дальнейшего исследования.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что состав и влажность шихты, состоящей из карбоната лития и гидроксида алюминия, оказывают сильное, если не сказать критическое, влияние на удельную поверхность гамма-моноалюмината, который образуется при механической активации шихты в планетарном активаторе АГО-2 и последующей термической обработке продуктов активации на воздухе при  $850^\circ\text{C}$ . В зависимости от состава шихты и ее влажности удельная поверхность гамма-моноалюмината может изменяться от 13 до  $0.2 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для получения высокодисперсного гамма-моноалюмината лития с удельной поверхностью более  $10 \text{ м}^2/\text{г}$  необходимо, чтобы атомное отношение Li/Al в исходной шихте варьировало в пределах 0.98–1.02, а ее влажность не превышала 2 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта V.45.2.5. «Разработка методов мягкого механохимического синтеза сложных оксидов и

родственных им соединений и функциональных материалов на их основе” программы РАН V.45. “Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов”, интеграционного проекта СО РАН № 123 и проекта ОХНМ РАН № 5.7.8.

Авторы благодарны Н. В. Булиной (ИХТТМ СО РАН) за измерения размера кристаллитов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Johnson C. E., Kummerer K. R., Roth E. // *J. Nucl. Mater.* 1988. Vol. 155–157. P. 188–201.
- 2 Molten Carbonate Fuel Cells // *Fuel Cells Handbook*. 7th ed. Morgantown, 2004. Chapter 6. P. 154–196.
- 3 Morita M., Fujisaki T., Yoshimoto N., Ishikawa M. // *Electrochim. Acta.* 2001. Vol. 46, No. 10–11. P. 1565–1569.
- 4 Hummel F. A. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1951. No. 34. P. 235–240.
- 5 Kinoshita K., Sim J. W., Ackerman J. P. // *Mater. Res. Bull.* 1978. No. 13. P. 445–455.
- 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 Kim D., Cho K., Park J. Y., Kim Y. S. // *Key Eng. Mater.* 1999. Vol. 161–163. P. 87–90.
- 9 Li F., Hu K., Li J., Zhang D., Chen G. // *J. Nucl. Mater.* 2002. Vol. 300, No. 1. P. 82–88.
- 10 Lin W., Bai X., Ling Yu., Yang J., Ma W. // *J. Mater. Sci.* 2003. Vol. 38, No. 18. P. 3883–3888.
- 11 Zhaoyin, W., Zhonghua, G., Xiaohu, X., Xiujian Zh. // *J. Nucl. Mater.* 2004. Vol. 329–333. P. 1283–1286.
- 12 Харламова О. А., Митрофанова Р. П., Исупов В. П. // *Неорган. материалы.* 2007. Т. 43, № 6. С. 732–737.
- 13 Chatterjee M., Naskar M. K. // *J. Mater. Sci. Lett.* 2003. Vol. 22. P. 1747–1749.
- 14 Li T. K., Dickon H. L. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. Vol. 445–446, Issue 24. P. 652–656.
- 15 Jiménez-Becerril J., García-Sosa I. // *J. Ceram. Proc. Res.* 2011. Vol. 12, No. 1. P. 52–56.
- 16 Пат. 2347749 РФ, 2009. МПК C01F 7/04.
- 17 Исупов В. П., Чупахина Л. Э., Еремина Н. В. // *Химия уст. разв.* 2012. Т. 20, № 1. С. 73–77.
- 18 Карнаузов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.