

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОНАТА ЛИТИЯ С ОКСИДОМ ЖЕЛЕЗА
ПРИ РАЗОГРЕВЕ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ РЕАГЕНТОВ
ПУЧКОМ УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ**

Томский политехнический университет, ул. Ленина, 30, Томск, Россия, zdorovo5@mail.ru

Введение

Литийсодержащие шпинели и их твердые растворы являются классическим представителем недорогих магнитных материалов СВЧ техники. В последние годы интерес к литиевым ферритам резко возрос в связи с перспективой их применения в качестве катодного материала перезаряжаемых литиевых батарей [1]. Сложноокисные материалы функциональной электроники получают твердофазным синтезом из исходных оксидов и карбонатов металлов с использованием многократного измельчения и обжига при высоких температурах синтеза. Применяемые растворные методы (золь-гель, криохимический, гидротермальный и другие) не универсальны и в ряде случаев требуют сложного оборудования и дорогих реактивов.

Существенными условиями, определяющими высокие показатели функциональных материалов и изделий на их основе, являются достижение однородности химического и фазового состава синтезированных продуктов. Выполнение этих условий требует разработки новых методов, обеспечивающих высокую эффективность твердофазных реакций синтеза при сравнительно низких температурах обжига. К числу таких методов можно отнести использование для разогрева порошковых заготовок воздействие мощного потока ускоренных электронов (радиационно-термический метод), поскольку важную роль в снятии диффузионных затруднений может оказать ионизирующий фактор, а также способность электронного пучка к дефектообразованию и локальному перегреву межфазных границ. Причиной перегрева границ является стремление электронных возбуждений, генерируемых излучением, к преимущественной рекомбинации на дефектных участках кристаллической решетки. Достоинство радиационно-термического метода заключается, также, в быстроте и низкой инерционности разогрева материалов, отсутствии контакта нагреваемого тела и нагревателя, однородность нагрева материала по всему объему.

В настоящей работе исследуются фазовый состав и кинетические зависимости образования пентаферрита лития LiFe_5O_8 , образующегося при температуре 600°C в условиях термического (Т) и радиационно-термического (РТ) обжига механической смеси карбоната лития и оксида железа с молярным соотношением реагентов 1:5.

Методика экспериментов и образцы

Образцы реакционной смеси изготавливались в виде спрессованных таблеток диаметром 15 мм и толщиной ~ 2 мм (массовая толщина $0,6 \text{ г/см}^2$). Радиационно-термический обжиг образцов проводился на импульсном ускорителе электронов ИЛУ-6 в Институте ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск). Энергия электронов равнялась 2.4 МэВ, ток пучка в импульсе - 400 мА, длительность импульса - 500 мкс, частота следования импульсов - $7 \div 15$ Гц. Разогрев смеси и поддержание заданного температурного режима осуществлялись за счет энергии тормозящихся электронов, без привлечения сторонних источников теплоты. Длительности неизотермических стадий (разогрев и охлаждение) не превышали 3-х мин. Средняя мощность облучения при разогреве $\sim 5 \text{ кГр/с}$, в режиме изотермического обжига $\sim 3 \text{ кГр/с}$. В пределах действия одного импульса мощность дозы составляла 800 кГр/с .

Для выявления радиационных эффектов были выполнены эксперименты по термическому синтезу LiFe_5O_8 из тех же самых исходных порошков и при тех же условиях компактирования. Термический обжиг проводился на воздухе в печи сопротивления. Скорости разогрева и охлаждения были близки соответствующим скоростям при радиационно-термическом синтезе. Интервал длительностей изотермического обжига при Т и РТ синтезе составлял 0 – 110 мин.

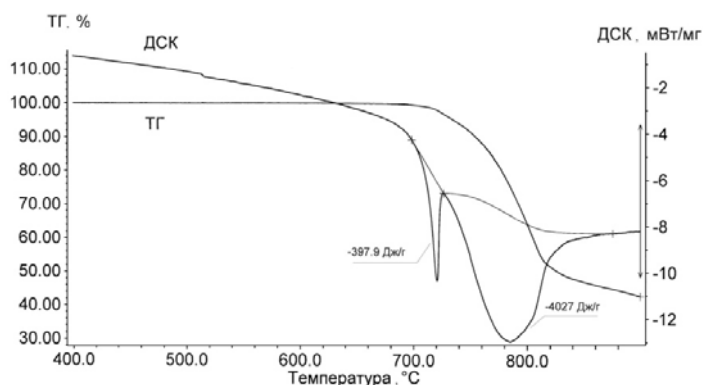
Определение фазового состава и параметров кристаллической решетки исследуемых образцов проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 на $\text{Fe } k_\alpha$ -излучении. Использовалась геометрия съемки с фокусировкой по Бреггу-Брентано с монохроматором из пирогرافита на первичном пучке. Полученные рентгенограммы обрабатывались методом полнопрофильного анализа с использованием программного комплекса Powder Cell 2.4.

Кинетику термического синтеза смеси дополнительно изучали методом динамической калориметрии с помощью термического анализатора STA 449 C Jupiter (фирма Netzsch, Германия) в режиме линейного нагрева со скоростями $V_n = (5-50) \text{ } ^\circ\text{C}/\text{мин}$ вплоть до температуры $900 \text{ } ^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере. Чувствительность весов - 0.1 мкг. В работе использовались тигли из Al_2O_3 , применяемые для калориметрических измерений. ТГ-ДСК исследования выполнялись на навесках с одинаковой исходной массой, равной 30 мг.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Термография термического синтеза. Важнейшей стадией ферритизации при обжиге механической смеси оксида железа и карбоната лития является диффузионный обмен катионов между частицами реагентов, сопровождающийся выделением углекислого газа. Литературные данные свидетельствуют о высокой чувствительности данного процесса к концентрационному соотношению реагентов, их предыстории и чистоте сырья [2,3]. Поэтому на начальной стадии исследований методами термического анализа было изучено взаимодействие используемых реактивов при термическом обжиге реакционной смеси.

Основная потеря массы происходит при температурах выше температуры плавления Li_2CO_3 , поскольку потери массы в области пиков ДСК соотносятся как 1:20. Суммарная потеря массы составляла 0,57 от массы навески, что практически равно соотношению молярных масс CO_2 и Li_2CO_3 ($44/73,88 = 0,6$). Поэтому, полагая, что потеря веса обусловлены только улетучиванием углекислого газа, были оценены удельные энергии W_1 и W_2 затрачиваемые на удаление одного моля CO_2 . При $T=732^\circ\text{C}$ $W_1=647$ кДж/моль; при $T=780^\circ\text{C}$ $W_2=310$ кДж/моль. Удельная энергия W_2 близка по своему значению теплоте разложения карбоната лития 227 кДж/моль (реакция $\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$).



На рисунке 1 приведена термограмма чистого карбоната лития, из которой видно, что изменение веса навески начинается вблизи температуры плавления реактива (732°C), а максимальная скорость потери веса наблюдается при 780°C . При этих же температурах регистрируются

Рис. 1. Термограмма разложения Li_2CO_3 . $V_n=5^\circ\text{C}/\text{мин}$. эндотермические пики ДСК.

На рисунке 2 приведены термограммы механической смеси Li_2CO_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ молярного соотношения 1:5, измеренные при скоростях нагрева $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ и $50^\circ\text{C}/\text{мин}$.

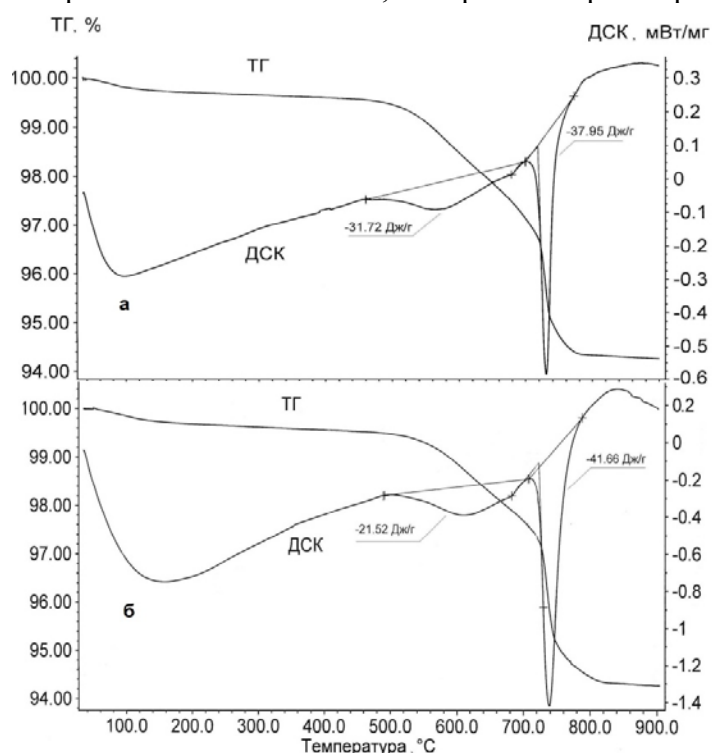


Рис. 2. Термограммы смеси Li_2CO_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с молярным соотношением реагентов 1:5 при скорости нагрева навески $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ (а) и $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ (б).

Введение оксида железа радикально изменяет характер разложения карбоната лития. Выделяются две, сопоставимые по величине, стадии потери массы, которым соответствуют эндотермические пики ДСК. Низкотемпературная потеря массы осуществляется в области температур $\sim 620^\circ\text{C}$. Данная стадия отсутствует при нагревании чистого карбоната лития, что позволяет связать ее с наличием оксида железа в смеси. Второй участок потери массы наблюдается вблизи температуры плавления карбоната лития, однако, энергозатраты на этом участке почти на порядок ниже, чем для чистого карбоната лития. После прохождения второго участка масса навески стабилизируется, а общая потеря массы соответствует расчетному количеству

углекислого газа, которое должно выделиться при полном разложении карбоната лития в исследуемой смеси. Связывая потерю массы с улетучиванием CO_2 были оценены количество молей углекислого газа, выделившегося в области температур прохождения эндотермических реакций (области пиков ДСК), и определены энергозатраты на их проведение. Эти данные приведены в таблице для различных скоростей нагрева навесок. С повышением скорости нагрева потеря массы уменьшается в области низкотемпературного пика ДСК и возрастает – на высокотемпературной стадии процесса. Вместе с тем, теплота разложения карбоната лития одинакова в обоих температурных диапазонах и не зависит от скорости нагрева.

Таблица. Количества CO_2 (v_1, v_2) и удельные энергозатраты разложения Li_2CO_3 (W_1, W_2) в области пиков ДСК при 620°C и 732°C , соответственно.

$V_n,$ $^\circ\text{C}/\text{мин}$	$v_1,$ 10^{-5} моль	$W_1,$ кДж/моль	$v_2,$ 10^{-5} моль	$W_2,$ кДж/моль	$(v_1 + v_2),$ 10^{-5} моль
5	2,3	55,4	1,22	52,6	3,52
10	1,83	58,8	1,5	49,5	3,33
20	1,72	57,2	1,99	59,1	3,71
30	1,41	53,6	1,99	58,2	3,4
40	1,36	54,4	2,17	56,3	3,53
50	1,33	49,6	2,24	56,9	3,57
Среднее значение	–	55 ± 3	–	55 ± 4	$3,5 \pm 0,2$

Появление низкотемпературного пика ДСК в смеси карбоната лития с оксидом железа можно связать с распадом приповерхностных слоев карбоната лития вследствие диффузионного проникновения ионов железа в Li_2CO_3 и соответствующего разрыхления

его решетки. Первичным продуктом такого взаимодействия будет, очевидно, обогащенный литием феррит, каковым является, например, ортоферрит лития LiFeO_2 . Встречная диффузия лития в частицы оксида железа приведет к образованию обогащенного железом пентаферрита лития LiFe_5O_8 . Эффективность диффузионного обмена будет зависеть от скорости нагрева, поскольку длительность взаимодействия определяется временем прохождения от комнатной температуры до температуры первого максимума ДСК.

При температуре плавления Li_2CO_3 (высокотемпературный пик ДСК) интенсивность диффузионного обмена резко возрастает, затрагивая объем частиц карбоната лития, который остался не распавшимся после прохождения первого пика.

Кинетические изменения фазового состава реакционной смеси после T и PT обжига. Рентгеновские дифрактограммы после обжига реакционных смесей полностью описываются суперпозицией отражений от фаз $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-LiFeO}_2$, и LiFe_5O_8 . На начальных стадиях обжига наблюдаются так же отражения фазы Li_2CO_3 . Отождествление шпинельной фазы с пентаферритом лития подтверждается наличием сверхструктурных отражений (110), (210), (211), (310) и (320). Признаков образования орторомбической фазы Li_5FeO_4 , а так же следов оксида лития не обнаружено. Ортоферрит лития LiFeO_2 является промежуточной фазой синтеза и присутствует в образцах независимо от способа обжига. Из этого следует, что в условиях электронного облучения характер твердофазных превращений в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ остается неизменным.

Зависимости концентрации основных зарегистрированных фаз от длительности синтезирующего обжига приведены на рисунке 3. Видно, что при термическом обжиге при PT способе синтезирующего обжига подтверждается кинетическими зависимостями остаточного содержания одного из исходных компонентов- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис.3). Содержание карбоната лития находится на рентгенонеразличимом уровне.

Сопоставляя кинетики накопления ортоферритовой фазы с накоплением пентаферрита лития можно видеть опережающий характер образования ортоферритовой фазы. Из этого можно сделать важный вывод. В ортоферрите лития пятикратно более высокое содержание лития по отношению к ионам железа, чем в пентаферрите лития. Поэтому в контактной зоне порошинок карбоната лития и оксида железа должен доминировать диффузионный поток ионов железа в карбонат лития, образуя в начальный момент времени в приграничной зоне высоколитиевый ортоферрит. В последующем, формируются противоположно направленные процессы притока ионов железа в приграничную область и их диффузионная миграция в глубинные слои порошинки карбоната лития. Одновременно происходит диффузия ионов лития в порошинку оксида железа. Приток катионов железа в реакционную зону приводит к преобразованию ортоферрита лития в пентаферрит лития. Миграция в глубину порошинки – к смещению фронта реакции во внутренние слои. Применительно к термическому синтезу данная модель взаимодействия карбоната лития и оксида железа полностью согласуется с результатами термографических исследований.

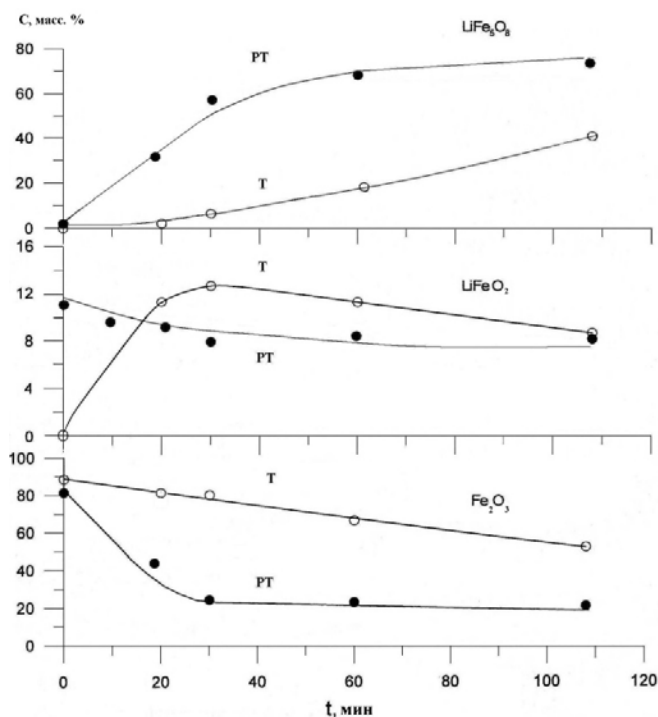


Рис. 3. Кинетические зависимости содержания основных фаз после обжига реакционной смеси состава 1:5 в термических (Т) и радиационно-термических (РТ) условиях.

накопление фазы LiFe_5O_8 происходит медленно и предваряется инкубационным периодом, длительностью ~ 20 мин. В условиях РТ обжига эффективность накопления LiFe_5O_8 резко возрастает, особенно на начальной стадии синтеза. Сильное различие в поведении кинетических зависимостей для Т и РТ режимов обжига наблюдается в отношении ортоферритовой фазы. В РТ режиме накопление ортоферрита лития завершается на стадии разогрева реакционной смеси до температуры изотермического обжига 600°C . В изотермическом режиме происходит только понижение его концентрации. В термическом режиме накопление фазы LiFeO_2 «запаздывает» и завершается после ~ 20 -30 мин изотермического обжига. Затем его концентрация также снижается.

Существенно более высокая эффективность фазовых превращений

Радиационную интенсификацию диффузионных миграционных процессов можно объяснить в рамках следующей модели. В условиях облучения может происходить существенное понижение эффективной энергии активации миграции катионов железа за счет кратковременной перезарядки ионов $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ вследствие захвата свободных электронов, генерируемых электронным пучком. Поскольку ионы Fe^{3+} по сравнению с ионами Li^+ и Fe^{2+} имеют более высокий заряд, то движение катиона Fe^{3+} как по решеткам исходных компонентов, так и по решетке шпинели более затруднено, чем движение малозарядных ионов. Поэтому происходящая кратковременная перезарядка катионов с понижением их заряда в радиационно-термических условиях обуславливает повышение подвижности ионов железа и ускорении реакции в целом. Понижение энергии активации для ионов Fe^{2+} можно объяснить уменьшением энергии электростатического взаимодействия этих ионов с окружающими анионами, т.е. уменьшением маделунговской составляющей энергии связи катиона железа с кристаллическим окружением. Поскольку катионы Li^+ относятся к ионам постоянной валентности, то трудно ожидать понижения их заряда даже при наличии сверхравновесной концентрации свободных электронов. Поэтому предложенный механизм радиационной интенсификации может проявиться только при условии, если реакция синтеза лимитируется миграцией катионов Fe^{3+} .

Заключение

Разогрев механической смеси карбоната лития и оксида железа пучком ускоренных электронов при $T=600^\circ\text{C}$ приводит к значительной интенсификации твердофазного синтеза литиевых ферритов, но не влияет на последовательность фазовых превращений в реакционной смеси. Важнейшим начальным этапом реакции является диффузия ионов

железа в частицы карбоната лития. Предложен механизм радиационной интенсификации синтеза, связывающий ускорение твердофазной реакции с иницированным облучением понижением заряда катионов железа и соответствующим ростом их подвижности.

Литература

1. Sung Yong An, In-Bo Shim, Chul Sung Kim. Synthesis and magnetic properties of LiFe_5O_8 powders by a sol-gel process // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 290–291 (2005) 1551–1554
2. Локотош Т.А., Лисняк С.С. Соединения в системах карбонат лития – окислы металлов. // *Изв. Вузов. Химия и хим. технология.* 1977. – т. 20. – № 9. – с. 307 - 309.
3. Локотош Т.А., Лисняк С.С. Влияние соотношения исходных компонентов на ферритизацию в системе $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1976. – т. 12. – № 7. – с. 1272 - 1275.