

УДК 541.123:546.661'711'21

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ТЕТРАЭДР СИСТЕМЫ Li–Mn–Eu–O

© 2023 г. Г. А. Бузанов^{1,*}, Г. Д. Нипан¹

Представлено академиком РАН Ю.Г. Горбуновой 13.06.2023 г.

Поступило 13.06.2023 г.

После доработки 03.08.2023 г.

Принято к публикации 10.08.2023 г.

Методом топологического моделирования на основе фрагментарных экспериментальных данных впервые построен изотермический концентрационный тетраэдр системы Li–Mn–Eu–O, описывающий возможные твердофазные превращения в системе, происходящие при постоянной температуре с изменением давления. Выделены тридцать два равновесия с участием четырех кристаллических фаз.

Ключевые слова: фазовые равновесия, оксидные многокомпонентные системы, фазовые диаграммы, шпинель, литиевые аккумуляторы

DOI: 10.31857/S2686953523700267, EDN: BITRQF

ВВЕДЕНИЕ

Допирование шпинели LiMn_2O_4 ($Fd3m$), используемой в качестве электрода литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) [1], ионами редкоземельных металлов в ряде случаев стабилизирует структуру и улучшает электрохимические характеристики шпинели. Детальный анализ показал, что изоморфное замещение марганца на лантаноид не превышает 2.5% [2], однако появление примесей позволяет сохранить емкость ЛИА при циклическом процессе заряд-разряд [3]. Состав образующихся композитов систематически исследовался только для системы Li–Mn–Eu–O в рамках изобарического концентрационного треугольника Li–Mn–Eu при парциальном давлении кислорода 21 кПа [4]. Использование данных [4] и фрагментарных сведений о фазовых превращениях в Li–Mn–Eu–O при отжиге в аргоне и смесях аргона с водородом, наряду с фазовыми диаграммами тройных систем Li–Mn–O [5–8], Li–Eu–O [9] и Eu–Mn–O [10–13], позволяет построить субсолидусную изотермическую концентрационную диаграмму системы Li–Mn–Eu–O для широкого диапазона парциальных давлений кислорода.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Построение изотермической концентрационной диаграммы системы Li–Mn–Eu–O проведе-

но без учета полиморфизма и образования ограниченного твердого раствора для LiMn_2O_4 , включающего составы $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_4\text{Mn}_7\text{O}_{16}$ [8], а также литиевой и/или кислородной нестехиометрии MnO_2 , $\text{Li}_{0.33}\text{MnO}_2$, Mn_3O_4 , MnO [8] и Eu_2O_3 [4]. Метастабильные фазы Mn_5O_8 , $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$, $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, Li_2MnO_2 и LiMn_3O_4 [8] также не рассматриваются.

На рис. 1 представлена изотермическая концентрационная диаграмма субсолидусных фазовых состояний системы Li–Mn–Eu–O. Двойные и тройные оксиды отмечены фигуративными точками на рис. 1а, тетрагуляция приведена на рис. 1б. Тетраэдр разбит на 36 треугольных пирамид, которым в табл. 1 соответствуют 32 равновесия с участием четырех кристаллических фаз и 4 равновесия трех кристаллических фаз и молекулярного кислорода, экспериментально не достижимые из-за высоких давлений. Например, фазовое равновесие LiMn_2O_4 – Li_2MnO_3 – EuMnO_3 – EuMn_2O_5 приведено в строке № 1 табл. 1, и объединение четырех соответствующих фигуративных точек на рис. 1а шестью нодами позволяет выделить для выбранного равновесия треугольную пирамиду на рис. 1б.

Перемещение от основания Li–Mn–Eu (рис. 1) к вершине концентрационного тетраэдра О соответствует изменению фазовых равновесий в системе Li–Mn–Eu–O с ростом давления кислорода. При фиксированном соотношении Li : Mn : Eu изоконцентраты последовательно проходят через разные треугольные пирамиды изотермического тетраэдра Li–Mn–Eu–O (рис. 1), и фазовый состав композитов при варьировании давления

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119071 Москва, Россия

*E-mail: gbuzanov@yandex.ru

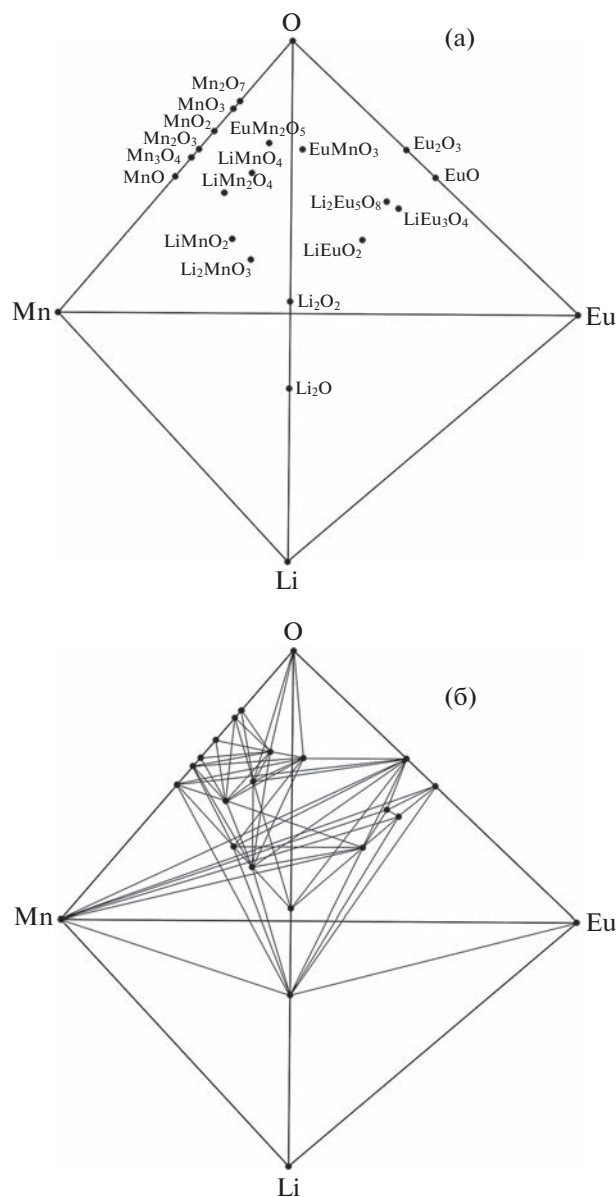


Рис. 1. Изотермическая диаграмма субсолидусных фазовых равновесий системы Li–Mn–Eu–O: фигуративные точки оксидов в концентрационном тетраэдре (а), тетрагуляция (б).

кислорода изменяется. В соответствии с рис. 1 и табл. 1 шпинель LiMn_2O_4 при парциальных давлениях кислорода, близких к 21 кПа, образует термодинамически стабильные композиты с Li_2MnO_3 , EuMnO_3 , EuMn_2O_5 , Mn_3O_4 и Mn_2O_3 ; по-видимому, избыточное давление кислорода приведет к образованию композитов LiMn_2O_4 с MnO_2 и MnO_3 (табл. 1, равновесие № 6).

Выбор изотерм выше температур плавления кристаллических фаз ($\text{Mn}_2\text{O}_7 \sim 267$ К) значительно усложняет диаграмму Li–Mn–Eu–O, так как с ростом температуры расплав занимает все больший концентрационный объем. Сложность ана-

лиза фазовых равновесий с участием ограниченных твердых растворов, образующихся в системе Li–Mn–Eu–O, связана с тем, что проекции их изотермических концентрационных объемов перекрываются. За исключением твердых растворов на основе известных соединений тройных систем, новые четырехкомпонентные фазы не образуются в системе Li–Mn–Eu–O, и анализ фазовых равновесий с нестехиометрическими фазами можно провести с помощью изотерм составляющих тройных систем [5–9, 13]. Давление кислорода над вакуумированными четырехфазными кристаллическими смесями в системе Li–Mn–Eu–O задается марганецсодержащими оксидами и для

Таблица 1. Фазовые равновесия в системе Li–Mn–Eu–O

№	Фазовое равновесие			
1	LiMn ₂ O ₄	Li ₂ MnO ₃	EuMnO ₃	EuMn ₂ O ₅
2	LiMn ₂ O ₄	Li ₂ MnO ₃	EuMnO ₃	Mn ₃ O ₄
3	LiMn ₂ O ₄	EuMnO ₃	EuMn ₂ O ₅	Mn ₃ O ₄
4	LiMn ₂ O ₄	EuMn ₂ O ₅	Mn ₃ O ₄	Mn ₂ O ₃
5	LiMn ₂ O ₄	EuMn ₂ O ₅	Mn ₂ O ₃	MnO ₂
6	LiMn ₂ O ₄	EuMn ₂ O ₅	MnO ₂	MnO ₃
7	LiMn ₂ O ₄	Li ₂ MnO ₃	LiMnO ₄	EuMn ₂ O ₅
8	LiMn ₂ O ₄	LiMnO ₄	EuMn ₂ O ₅	MnO ₃
9	LiMnO ₂	Li ₂ MnO ₃	LiEuO ₂	Li ₂ O
10	LiMnO ₂	Li ₂ MnO ₃	LiEuO ₂	Eu ₂ O ₃
11	LiMnO ₂	Li ₂ MnO ₃	EuMnO ₃	Mn ₃ O ₄
12	LiMnO ₂	Li ₂ MnO ₃	EuMnO ₃	Eu ₂ O ₃
13	LiMnO ₂	LiEuO ₂	Li ₂ O	MnO
14	LiMnO ₂	LiEuO ₂	MnO	Eu ₂ O ₃
15	LiMnO ₂	LiEuO ₂	MnO	Mn
16	LiMnO ₂	EuMnO ₃	MnO	Mn ₃ O ₄
17	LiMnO ₂	EuMnO ₃	MnO	Eu ₂ O ₃
18	Li ₂ MnO ₃	LiEuO ₂	Li ₂ O	Li ₂ O ₂
19	Li ₂ MnO ₃	LiEuO ₂	Li ₂ O ₂	Eu ₂ O ₃
20	Li ₂ MnO ₃	LiMnO ₄	EuMnO ₃	EuMn ₂ O ₅
21	Li ₂ MnO ₃	LiMnO ₄	EuMnO ₃	Eu ₂ O ₃
22	Li ₂ MnO ₃	LiMnO ₄	Li ₂ O ₂	Eu ₂ O ₃
23	LiEuO ₂	LiEu ₃ O ₄	Li ₂ Eu ₅ O ₈	Mn
24	LiEuO ₂	LiEu ₃ O ₄	Li ₂ O	Mn
25	LiEuO ₂	Li ₂ Eu ₅ O ₈	Eu ₂ O ₃	Mn
26	LiEuO ₂	Eu ₂ O ₃	MnO	Mn
27	LiEu ₃ O ₄	Li ₂ Eu ₅ O ₈	EuO	Mn
28	LiEu ₃ O ₄	Li ₂ O	EuO	Mn
29	Li ₂ Eu ₅ O ₈	EuO	Eu ₂ O ₃	Mn
30	Li ₂ O	EuO	Eu	Mn
31	Li ₂ O	Li	Eu	Mn
32	LiMnO ₄	EuMn ₂ O ₅	MnO ₃	Mn ₂ O ₇
33	LiMnO ₄	EuMnO ₃	EuMn ₂ O ₅	O ₂
34	LiMnO ₄	EuMnO ₃	Eu ₂ O ₃	O ₂
35	LiMnO ₄	EuMn ₂ O ₅	Mn ₂ O ₇	O ₂
36	LiMnO ₄	Li ₂ O ₂	Eu ₂ O ₃	O ₂

некоторых фазовых равновесий практически тождественно величине давления [14, 15] над существующими оксидами марганца (табл. 1): Mn₂O₃–MnO₂ (равновесие № 5), Mn₃O₄–Mn₂O₃ (равновесие № 4) и MnO–Mn₃O₄ (равновесие

№ 16). Изотермическая концентрационная диаграмма ($T < 267$ К) охватывает интервал парциальных давлений кислорода 10^{-10} – 10^{15} Па, если ориентироваться на расчетные P – T (давление–температура) диаграммы Mn–O [14].

Основное дивариантное равновесие Mn₂O₃–O₂, ограниченное многовариантными равновесиями Mn₂O₃–MnO₂–O₂ и Mn₃O₄–Mn₂O₃–O₂, может охватывать интервал давлений кислорода практически в шесть порядков, например, от 7×10^2 Па до 4×10^8 Па при 1100 К [14]. Ниже этого интервала давлений кислорода Mn₂O₃ восстанавливается до Mn₃O₄, а затем до MnO, с которым LiMn₂O₄ не сосуществует.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью топологического моделирования на основе существующих экспериментальных данных и в приближении стехиометрических кристаллических фаз построена изотермическая концентрационная диаграмма для субсолидных равновесий в системе Li–Mn–Eu–O. Проанализировано влияние температуры и парциального давления кислорода на фазовый состав системы. Показано, что шпинель LiMn₂O₄, используемая в ЛИА, может образовывать термодинамически стабильные композиты с Li₂MnO₃, EuMnO₃, EuMn₂O₅, Mn₃O₄ и Mn₂O₃ при парциальных давлениях кислорода, близких к 21 кПа.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00576).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе исследования на человеке или животных не проводились.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Коллектив авторов заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thackeray M.M., Amine K. // Nat. Energy. 2021. V. 6. P. 933.
<https://doi.org/10.1038/s41560-021-00860-3>
2. Ram P., Gören A., Ferdov S., Silva M., Singha R., Costa C.M., Carlos M., Sharma R.K., Lanceros-Méndez S. // New J. Chem. 2016. V. 40. № 7. P. 6244–6252.
<https://doi.org/10.1039/c6nj00198j>
3. Sun H., Chen Y., Xu C., Zhu D., Huang L. // J. Solid State Electrochem. 2012. V. 16. № 3. P. 1247–1254.
<https://doi.org/10.1007/s10008-011-1514-5>

4. Бузанов Г.А., Нипан Г.Д. // Доклады РАН. Химия, науки о материалах. 2023. Т. 513. С. 139–144.
<https://doi.org/10.31857/S2686953523700279>
5. Paulsen J.M., Dahn J.R. // Chem. Mater. 1999. V. 11. № 11. P. 3065–3079.
<https://doi.org/10.1021/cm9900960>
6. Wang L., Maxisch T., Ceder G. // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 3. P. 543–552.
<https://doi.org/10.1021/cm0620943>
7. Hoang K. // Phys. Rev. Appl. 2015. V. 3. № 2. Art. 024013.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.3.024013>
8. Buzanov G.A., Nipan G.D., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 551–557.
<https://doi.org/10.1134/s0036023617050059>
9. Buzanov G.A., Nipan G.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 16. № 12. P. 1834–1840.
<https://doi.org/10.1134/S0036023623602337>
10. Balakirev V.F., Golikov Yu.V. // Inorg. Mater. 2003. V. 39. Suppl. 1. S1–S10.
<https://doi.org/10.1023/A:1024115817536>
11. Голиков Ю.В., Балакирев В.Ф., Титова С.Г., Федорова О.М. // Журн. Физ. Химии. 2003. Т. 77. № 12. С. 2294–2296.
12. Yankin A.M., Vedmid' L.B., Fedorova O.M. // Russ. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. P. 345–348.
<https://doi.org/10.1134/S003602441203034X>
13. Buzanov G.A., Nipan G.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 7. P. 1035–1040.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622070051>
14. Grundy A.N., Hallstedt B., Gauckler L.J. // J. Phase Equilib. 2003. V. 24. № 1. P. 21–39.
<https://doi.org/10.1007/s11669-003-0004-6>
15. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: URSS, 2015. 480 с.

CONCENTRATION TETRAHEDRON OF THE Li–Mn–Eu–O SYSTEM

G. A. Buzanov^{a,*} and G. D. Nipan^a

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
119071 Moscow, Russian Federation*

^{*}*E-mail: gbuzanov@yandex.ru*

Represented by Academician of the RAS Yu.G. Gorbunova on 13.06.2023

Based on fragmentary experimental data, an isothermal concentration tetrahedron of the Li–Mn–Eu–O system was constructed for the first time by the method of topological modeling, which describes possible solid-state transformations in the system occurring at a constant temperature with a change in pressure. Thirty-two equilibria involving four crystalline phases have been identified.

Keywords: phase equilibria, multicomponent oxide systems, phase diagrams, spinel, lithium ion batteries