

УДК 541.123:546

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ

© 2024 г. Г. А. Бузанов^а*, Г. Д. Нипан^а^а Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: gbuzanov@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.04.2023 г.

После доработки 11.10.2023 г.

Принята к публикации 12.10.2023 г.

Методами рентгенофазового и термического анализа (ТГ–ДСК) исследованы образы квазитройной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$, синтезированные из прекурсоров, подвергнутых предварительной механохимической активации и отожженных на воздухе при 700–1100°C. Дана оценка возможности замещения Mn на Eu для шпинели $\text{LiMn}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$. Построена субсолидусная изобарическая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$. При использовании моделей политермических разрезов $\text{LiEuO}_2-\text{LiMnO}_2$ и $\text{LiEuO}_2-\text{LiMn}_2\text{O}_4$ получена проекция поверхности ликвидуса квазитройной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$. Определены температуры эвтектических и перитектических равновесий с участием трех кристаллических фаз и расплава.

Ключевые слова: фазовые равновесия, твердые растворы, шпинель, многокомпонентные системы, литий-ионные аккумуляторы

DOI: 10.31857/S0044457X24010073 EDN: ZZKISP

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллические фазы, образующиеся в системе Li–Mn–O, привлекают внимание материаловедов благодаря способности к интеркаляции и деинтеркаляции Li, что позволяет использовать их в литий-ионных аккумуляторах [1]. Наибольший интерес с точки зрения дешевизны и экологичности представляет шпинель LiMn_2O_4 (*Fd3m*), проявляющая, однако, нестабильность при циклировании [2]. Ромбическая структура одной из полиморфных модификаций LiMnO_2 (*Pmmn*), способствующая обратной миграции лития, разрушается в процессе заряда–разряда [3], но может образовывать стабильный композит с моноклинной стехиометрической фазой Li_2MnO_3 (*C2/m*) [4]. Сохранить структуры смешанных оксидов позволяют добавки, образующие ограниченные твердые растворы, и замещение 1–2% марганца в LiMn_2O_4 на редкоземельный элемент, который в ряде случаев не только стабилизирует структуру, но и улучшает характеристики шпинели как материала для литий-ионных аккумуляторов. Поликристаллы $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ остаются однофазными до состава $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.97}\text{Sc}_{0.03}\text{O}_4$ [5, 6], при замене Sc на Y, La и Gd электрохимические характеристики снижаются для $\text{LiMn}_{1.99}\text{RE}_{0.01}\text{O}_4$ [5], однако образцы $\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_{1.93}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_{1.91}\text{Y}_{0.04}\text{O}_4$ демонстрируют стабильную циклируемость [7]. Твердофазным синтезом (ТС) получена шпинель $\text{LiMn}_{1.975}\text{Y}_{0.025}\text{O}_4$ [8], а

после механоактивации (МХА) сохраняют однофазность образцы $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.99}\text{Y}_{0.01}\text{O}_4$ [9]. Путем золь-гель синтеза (ЗГС) получена шпинель $\text{LiMn}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{O}_4$ [10]. Снижение температуры отжига при ТС ограничивает для $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ ($x = 0-0.03$) замещение до $x < 0.01$ [11], невозможность гомогенного замещения Mn на Ce [12] способствует синтезу композитов $\text{LiMn}_2\text{O}_4/1-3$ мас. % CeO_2 [13, 14]. При сочетании МХА и ТС образцы $\text{LiMn}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_4$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$) сохраняют однофазность до $x = 0.05$ [15]. Для шпинели $\text{LiMn}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_4$ наблюдается увеличение разрядной емкости [16], но при микроволновом синтезе (МС) происходит ее снижение [17]. Методом соосаждения с последующим отжигом образцов $\text{LiMn}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$ ($x = 0.02$ и 0.05) [18] и ($x = 0.0$, 0.05 , 0.1) [19] получен однофазный $\text{LiMn}_{1.98}\text{Sm}_{0.02}\text{O}_4$. Элементарная ячейка $\text{LiMn}_{2-x}\text{Tb}_x\text{O}_4$ ($x = 0.01$ и 0.02) увеличивается в результате ТС [20], а при ЗГС однофазный $\text{LiMn}_{1.99}\text{Tb}_{0.01}\text{O}_4$ сохраняет 95% емкости после 50 циклов заряда–разряда [21]. По методике [7] синтезированы ограниченные твердые растворы $\text{LiMn}_{2-x}\text{Er}_x\text{O}_4$ ($x \leq 0.02$) [22, 23], а при использовании ЗГС и ТС получена шпинель $\text{LiMn}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$ [24]. МС-методика [19] не привела к однофазности $\text{LiMn}_{2-x}\text{Dy}_x\text{O}_4$ при $x > 0.05$ [25]. Детальный анализ показал, что ЗГС не обеспечивает беспримесное замещение 2.5% марганца на лантаноид в шпинелях $\text{LiMn}_{1.95}\text{RE}_{0.05}\text{O}_4$ ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$) [26].

При синтезе образцов $\text{LiMn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$ гидротермальным методом замещение Mn на Y со стабилизацией ромбической модификации манганита происходит до $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{0.969}\text{Y}_{0.031}\text{O}_2$ [27]. Применение ЗГС для $\text{LiMn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$ не позволяет получить однофазный материал даже при введении 2% La [28], а в результате темплатного синтеза $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ образуются композиты [29].

Попытки замещения в $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Yb}, \text{Ce}$) с помощью ТС приводят к изменению структуры $C2/m$ и значительной потере Li, начиная с $x=0.2$ [30].

В настоящей работе оценена возможность гомогенного замещения Mn на Eu в LiMn_2O_4 . Впервые исследованы фазовые равновесия на воздухе для квазитройной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$ и построены субсолидусная изобарическая диаграмма и проекция поверхности ликвидуса в рамках концентрационного треугольника $\text{Li}_2\text{O}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$, а также модели политермических диаграмм разрезов $\text{LiEuO}_2-\text{LiMnO}_2$ и $\text{LiEuO}_2-\text{LiMn}_2\text{O}_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве прекурсоров для синтеза поликристаллических образцов системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$ серий $\text{Li}_{1+x}\text{Eu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ (разрез $\text{LiEuO}_2-\text{Li}_2\text{MnO}_3$), $\text{LiEu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\varepsilon}$ (разрез $\text{LiEuO}_2-\text{LiMnO}_2$) и $\text{LiEu}_{1-x}\text{Mn}_{2x}\text{O}_{4-\gamma}$ (разрез $\text{LiEuO}_2-\text{LiMn}_2\text{O}_4$), где $0 \leq x < 1$, шаг $x=0.1$, использовали Li_2CO_3 (99.99%), Eu_2O_3 (99.98%) и Mn_2O_3 (99.95%), которые предварительно прокаливали при 400, 900 и 500°C соответственно. Смесь прекурсоров подвергали предварительной МХА в течение 30 мин при частоте колебаний размольных стаканов (нержавеющая сталь, объем 25 мл, размольные шары диаметром 5 мм, соотношение масс шаров и прекурсоров ~20:1) 30 Гц в вибрационной мельнице Retsch MM400. Синтез проводили в алундовых тиглях на воздухе ($p_{\text{O}_2} \sim 21$ кПа) в муфельной печи Nabertherm L5/11, продолжительность отжига составляла 2–3 ч, увеличение продолжительности отжига не приводило к изменению фазового состава образцов. РФА продуктов выполняли на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ-80^\circ$ в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного монокристаллического кремния в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИОНХ РАН. Для ТГ–ДСК-исследований до температуры 1000 °C использовали термоанализатор SDT Q600, скорость нагрева составляла 10 град/мин, скорость

газового потока — 100 мл/мин. Анализ на металлы проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo, пробоподготовку осуществляли растворением исследуемого образца в соляной кислоте особой чистоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы образцов для разреза $\text{LiEuO}_2-\text{Li}_2\text{MnO}_3$ (серия $\text{Li}_{1+x}\text{Eu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$) приведены на рис. 1. Основными фазами являются твердый раствор на основе Eu_2O_3 и Li_2MnO_3 . Для образцов с низким содержанием марганца ($x \sim 0.1$) обнаружена фаза LiEuO_2 . В образцах с $x=0.1-0.3$, полученных при 1100°C, кроме кубического Eu_2O_3 присутствует твердый раствор на основе моноклинного Eu_2O_3 ($m\text{-ssEu}_2\text{O}_3$), стабилизированного литием и марганцем (рис. 1, S1).

Для разреза $\text{LiEuO}_2-\text{LiMnO}_2$ (серия $\text{LiEu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\varepsilon}$) при $x=0.1-0.5$ фазовые равновесия при 700–1000°C (рис. 2, S2) подобны равновесиям для $\text{LiEuO}_2-\text{Li}_2\text{MnO}_3$, обнаружены ssEu_2O_3 ($x=0.1-0.8$, 700°C и $0.1-0.6$, 800–1100°C) и Li_2MnO_3 ($x=0.1-1$, 700–1100°C). С ростом температуры до 1100°C фазовый состав образцов с $x=0.3-0.4$ остается без изменений, в случае $x=0.1-0.2$ образуется $m\text{-ssEu}_2\text{O}_3$, а при $x=0.5-0.9$ — перовскит EuMnO_3 . Фаза EuMn_2O_5 наблюдается только в диапазоне 800–1000°C для $x=0.8-0.9$. Шпинель LiMn_2O_4 присутствует при $x=0.8-1$ (700–1100°C). Фаза LiMnO_2 на воздухе не образуется, и образец с $x=1$ во всем интервале температур представляет собой смесь LiMn_2O_4 и Li_2MnO_3 .

Данные РФА для разреза $\text{LiEuO}_2-\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (серия $\text{LiEu}_{1-x}\text{Mn}_{2x}\text{O}_{4-\gamma}$) приведены на рис. 3, 4, S3, S4. Рефлексы Li_2MnO_3 присутствуют на дифракционных картинах вплоть до $x=0.7$ (700–1100°C). С ростом температуры область значений x , в которой наблюдается кубическая фаза ssEu_2O_3 , сужается от $0.1-0.9$ (700°C) до $0.1-0.4$ (800°C) и $0.1-0.3$ (900–1100°C). Образование моноклинного твердого раствора $m\text{-ssEu}_2\text{O}_3$, стабилизированного Li и Mn, обнаружено только для состава с $x=0.1$ при 1100°C. Фаза EuMn_2O_5 наблюдается в равновесиях $>800^\circ\text{C}$ ($x=0.5-0.9$, 800–1000°C) и, в отличие от разреза $\text{LiEuO}_2-\text{LiMnO}_2$, присутствует при 1100°C. Перовскит EuMnO_3 образуется при $x=0.3-0.9$ (700–800°C) и $0.3-0.7$ (900–1100°C). На дифрактограммах исследуемых образцов шпинель присутствует в интервале $x=0.5-1$ (700–1100°C). Отжиг на воздухе при 700–1100°C образцов $\text{LiMn}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_4$ и $\text{LiMn}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$,

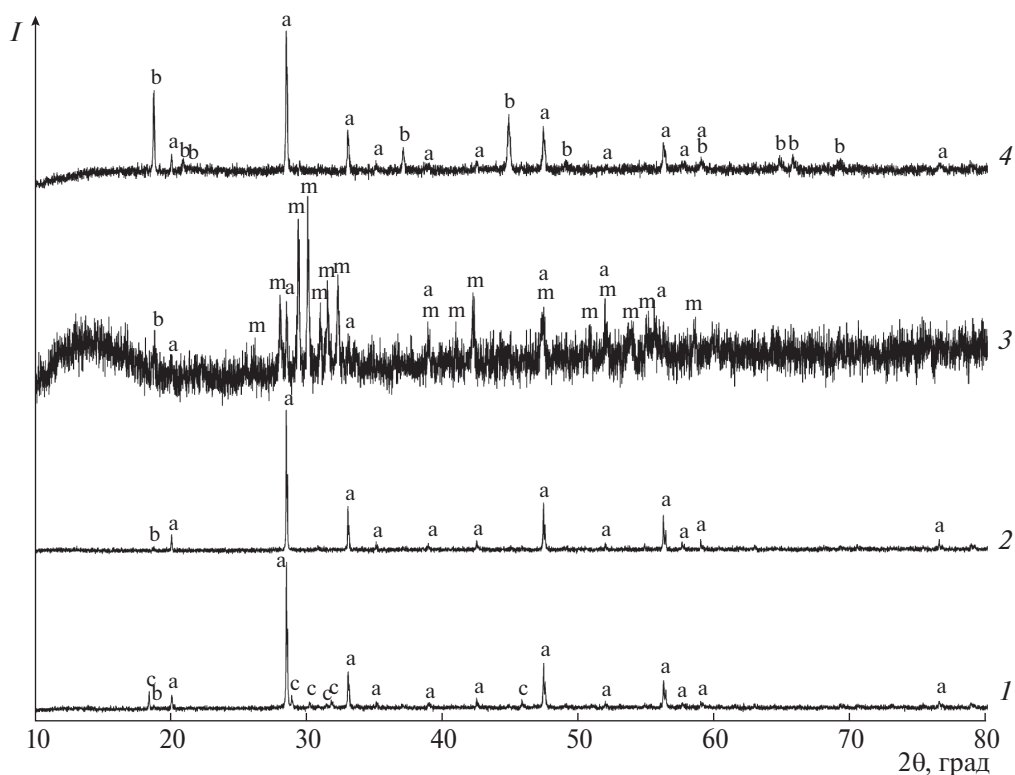


Рис. 1. Дифрактограммы образцов серии $\text{Li}_{1+x}\text{Eu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ (разрез $\text{LiEuO}_2\text{--Li}_2\text{MnO}_3$): 1 — $x = 0.1$ (800°C), 2 — $x = 0.3$ (900°C), 3 — $x = 0.1$ (1100°C), 4 — $x = 0.8$ (800°C); а — твердый раствор на основе кубической модификации Eu_2O_3 (ssEu_2O_3), б — Li_2MnO_3 , с — LiEuO_2 , м — твердый раствор на основе моноклинной модификации Eu_2O_3 ($m\text{-ssEu}_2\text{O}_3$).

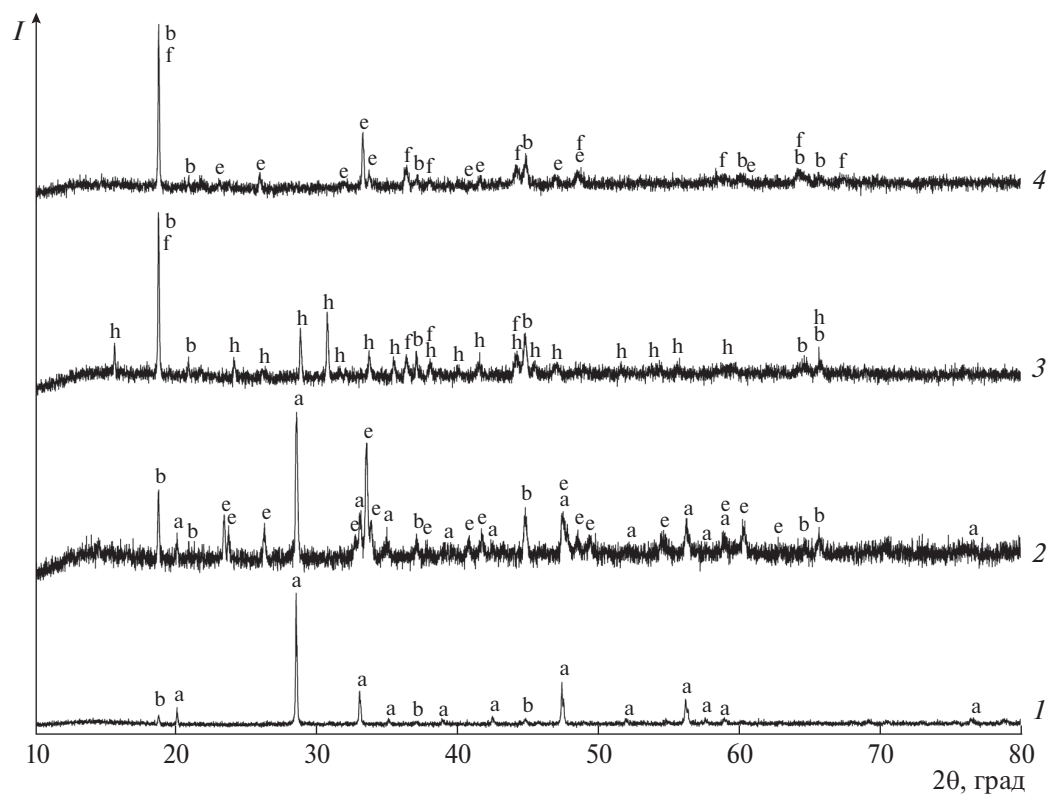


Рис. 2. Дифрактограммы образцов серии $\text{LiEu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\varepsilon}$ (разрез $\text{LiEuO}_2\text{--LiMnO}_2$): 1 — $x = 0.3$ (900°C), 2 — $x = 0.6$ (1000°C), 3 — $x = 0.9$ (1000°C), 4 — $x = 0.9$ (1100°C); а — твердый раствор на основе кубической модификации Eu_2O_3 (ssEu_2O_3), б — Li_2MnO_3 , е — EuMnO_3 , ф — LiMn_2O_4 , h — EuMn_2O_5 .

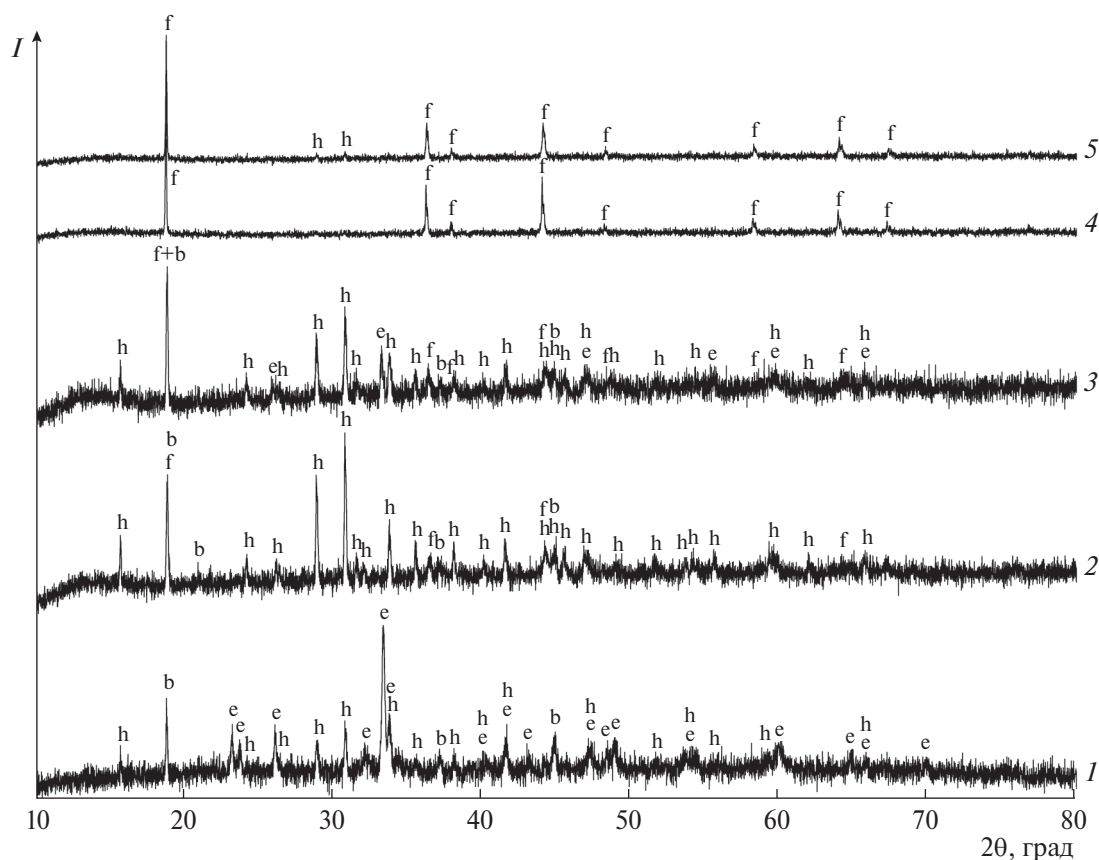


Рис. 3. Диффрактограммы образцов серии $\text{LiEu}_{1-x}\text{Mn}_{2x}\text{O}_{4-y}$ (разрез $\text{LiEuO}_2-\text{LiMn}_2\text{O}_4$): 1 — $x = 0.5$ (900°C), 2 — $x = 0.7$ (1000°C), 3 — $x = 0.7$ (1100°C). Замещение Mn на Eu в LiMn_2O_4 : 4 — $\text{LiMn}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_4$ (800°C), 5 — $\text{LiMn}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$ (900°C); b — Li_2MnO_3 , e — EuMnO_3 , f — LiMn_2O_4 , h — EuMn_2O_5 .

принадлежащих разрезу $\text{LiEuO}_2-\text{LiMn}_2\text{O}_4$, показал, что однофазная шпинель образуется при замещении 1% Mn на Eu, и дальнейшее увеличение содержания Eu приводит к образованию примеси EuMn_2O_5 (рис. 3, кривые 4, 5, рис. S5). Наряду с данными РФА для образцов серий $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{3-\delta}$, $\text{LiMn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\epsilon}$ и $\text{LiEu}_{1-x}\text{Mn}_{2x}\text{O}_{4-\gamma}$, привлечение $p-T-x-y$ -фазовых диаграмм тройных систем Li–Mn–O [31, 32], Li–Eu–O [33] и Mn–Eu–O [34–37] позволило построить субсолидную изобарно-изотермическую диаграмму квазитройной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$ (рис. 4а). Согласно [31, 32], в системе Li–Mn–O стабильно существуют твердые растворы со структурами шпинели LiMn_2O_4 (кубическая и тетрагональная), ромбическая модификация LiMnO_2 , моноклинная фаза Li_2MnO_3 , шпинель $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ и манганозит $\text{Mn}(\text{Li})\text{O}$. Фазы $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ — составы твердого раствора со структурой шпинели LiMn_2O_4 , а упоминаемые в отдельных публикациях Li_2MnO_2 , Li_6MnO_4 , $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ и $\text{Li}_{0.33}\text{MnO}_2$ представляют собой многофазные смеси [32]. Было установлено стабильное существование

LiEuO_2 и LiEu_3O_4 в системе Li–Eu–O [33], а также EuMnO_3 и EuMn_2O_5 — в системе Mn–Eu–O [34–37].

В выбранных условиях синтеза и отжига образцов квазитройной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$ кристаллизовались LiEuO_2 , Li_2MnO_3 , LiMn_2O_4 , EuMnO_3 , EuMn_2O_5 , Mn_2O_3 или Mn_3O_4 , не образовывались фазы LiMnO_2 [31, 32], LiEu_3O_4 [33, 38] и $\text{Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$ [39], но кристаллизовалась моноклинная модификация $m\text{-Eu}_2\text{O}_3$ [40], стабилизированная Li и Mn.

Области, отмеченные на рис. 4а цифрами 1–6, отвечают трехфазным равновесиям: 1 — $\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{MnO}_3-\text{LiEuO}_2$, 2 — $\text{Li}_2\text{MnO}_3-\text{LiEuO}_2-m\text{-Eu}_2\text{O}_3$, 3 — $\text{Li}_2\text{MnO}_3-m\text{-ssEu}_2\text{O}_3-\text{EuMnO}_3$ (ss — твердый раствор), 4 — $\text{Li}_2\text{MnO}_3-\text{EuMnO}_3-\text{EuMn}_2\text{O}_5$, 5 — $\text{Li}_2\text{MnO}_3-\text{EuMn}_2\text{O}_5-\text{LiMn}_2\text{O}_4$ и 6 — $\text{EuMn}_2\text{O}_5-\text{LiMn}_2\text{O}_4-\text{Mn}_2\text{O}_3$. Заштрихованные области на рис. 4а соответствуют двухфазным равновесиям Li_2MnO_3 и LiEuO_2 с ss Eu_2O_3 . Нода $\text{Li}_2\text{MnO}_3-\text{EuMn}_2\text{O}_5$ отмечена штриховой линией, поскольку выше 1000°C триангуляция изменяется и четырехугольник $\text{Li}_2\text{MnO}_3-\text{LiMn}_2\text{O}_4-\text{EuMnO}_3-\text{EuMn}_2\text{O}_5$ делит нода $\text{EuMnO}_3-\text{LiMn}_2\text{O}_4$.

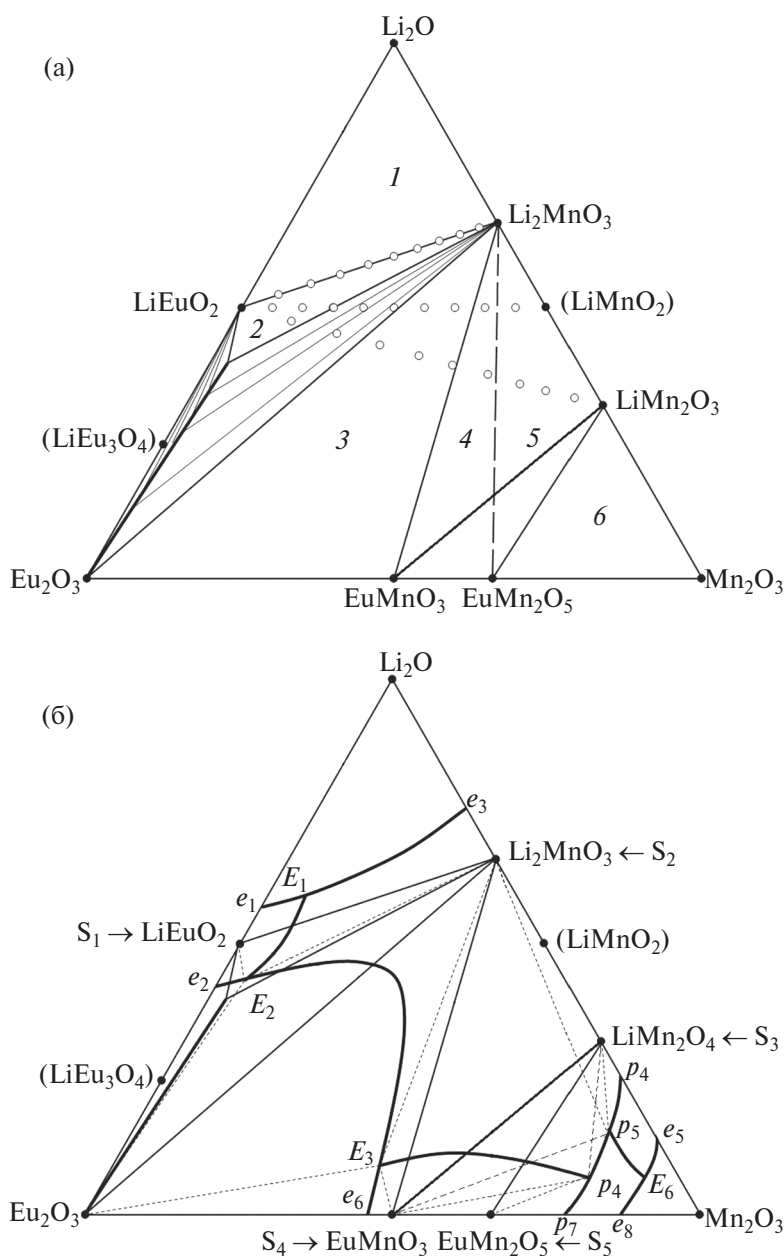


Рис. 4. Субсолидусная диаграмма (а) и проекция поверхности ликвидуса (б) квазитройной системы Li_2O – Mn_2O_3 – Eu_2O_3 .

Термогравиметрические исследования $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{3-\delta}$, $\text{LiMn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\varepsilon}$ и $\text{LiEu}_{1-x}\text{Mn}_{2x}\text{O}_{4-\gamma}$ ($0 \leq x < 1$, шаг $x = 0.1$, рис. S6–S8) подтвердили выбор стабильной триангуляции и позволили построить модели политермических разрезов LiEuO_2 – LiMnO_2 (рис. 5а) и LiEuO_2 – LiMn_2O_4 (рис. 5б), которые отличаются тем, что нода LiEuO_2 – LiMn_2O_4 , наряду с полями $S_1 + L$ и $S_2 + L$, проходит через поле первичной кристаллизации Eu_2O_3 , обозначенное как $\text{Eu} + L$. На квазибинарном разрезе LiEuO_2 – Li_2MnO_3 обнаружены два эндотермических эффекта (688 и 775°C) для состава $\text{Li}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Eu}_{0.9}\text{O}_z$ (рис. 6), первый

из которых может быть отнесен к полиморфному превращению LiEuO_2 [41], а последующий – к эвтектическому плавлению. Наряду с эффектами, связанными с LiEuO_2 , на термограммах образцов, принадлежащих соответствующим концентрационным областям разрезов LiEuO_2 – LiMnO_2 и LiEuO_2 – LiMn_2O_4 , наблюдается перитектическое плавление шпинели LiMn_2O_4 (945°C, рис. 7). Потери массы связаны с выделением кислорода при плавлении фаз Li_2MnO_3 и LiMn_2O_4 .

Для упрощения рис. 5 на политермах кристаллические фазы Eu_2O_3 , LiEuO_2 , Li_2MnO_3 , LiMn_2O_4 ,

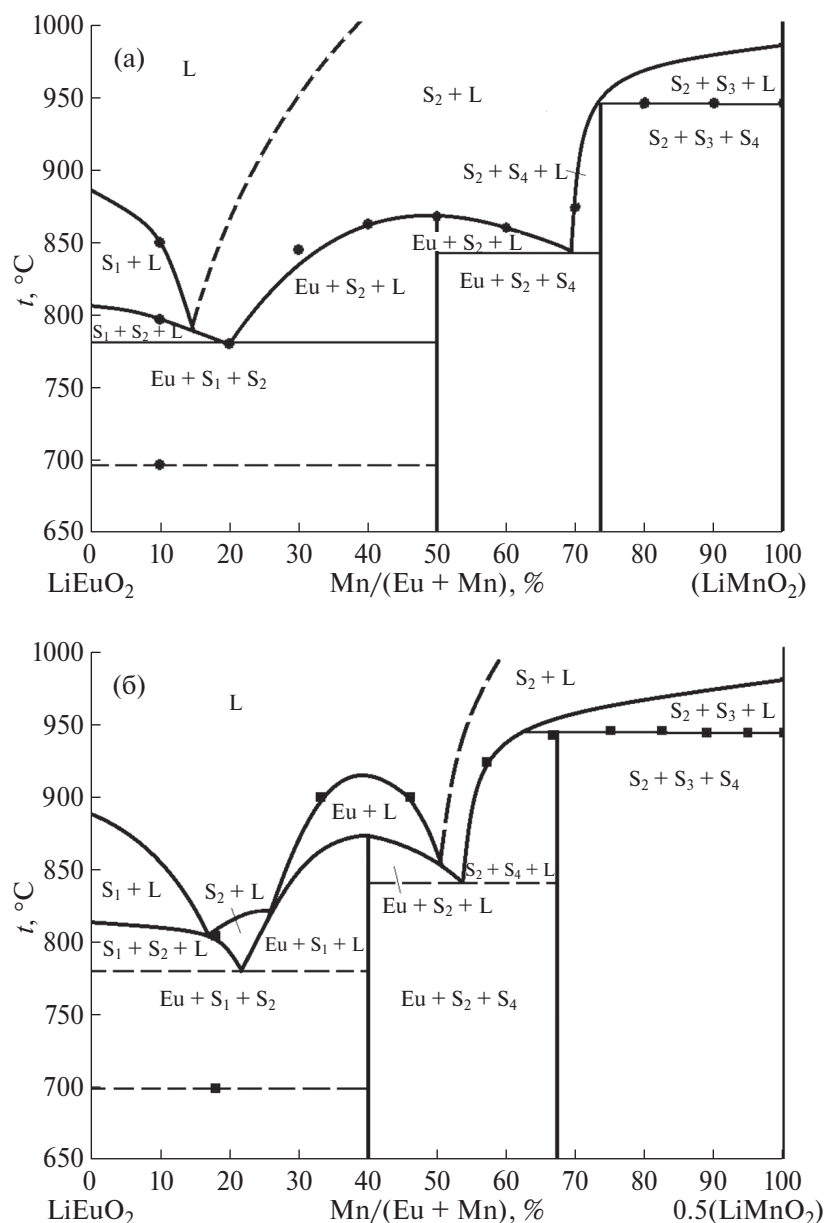


Рис. 5. Политермические диаграммы системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Eu}_2\text{O}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3$: а — сечение $\text{LiEuO}_2-\text{LiMnO}_2$, б — сечение $\text{LiEuO}_2-\text{LiMn}_2\text{O}_4$.

EuMnO_3 , EuMn_2O_5 и расплав обозначены как Eu , S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , S_5 и L . Не рассматриваются равновесия с участием фазы LiMnO_2 , образующейся вместо LiMn_2O_4 при $>980^\circ\text{C}$ [31]. Эндотермические эффекты (рис. S6–S8) возникают в результате наложения нескольких фазовых превращений, поэтому на рис. 5 приведены модели политермических разрезов, содержащие экспериментальные точки и согласующиеся с данными РФА. На рис. 4б представлена проекция поверхности ликвидуса квазитройной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$ при парциальном давлении кислорода 21 кПа.

В вершинах треугольника находятся Li_2O ($T_{\text{пл}} = 1453^\circ\text{C}$) [42], Eu_2O_3 ($T_{\text{пл}} = 2291^\circ\text{C}$) [41] и Mn_2O_3 ($T_{\text{пл}} = 1810^\circ\text{C}$) [43]. Фигуративными точками отмечены образующиеся в системе двойные оксиды LiEuO_2 , LiEu_3O_4 , Li_2MnO_3 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 ($T_{\text{пл}} \sim 1000^\circ\text{C}$) [31], EuMnO_3 и EuMn_2O_5 ($T_{\text{пл}} = 1095^\circ\text{C}$) [34]. Фазы, не кристаллизующиеся при выбранных изобарно-изотермических условиях, взяты в скобки. Фазовые равновесия с участием расплава L для систем $\text{Li}-\text{Eu}-\text{O}$, $\text{Li}-\text{Mn}-\text{O}$ и $\text{Eu}-\text{Mn}-\text{O}$ не исследованы, но анализ изотермических и политермических сечений $\text{Li}_2\text{O}-\text{Eu}_2\text{O}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3$ позволяет определить характер неинвариантных фазовых реакций

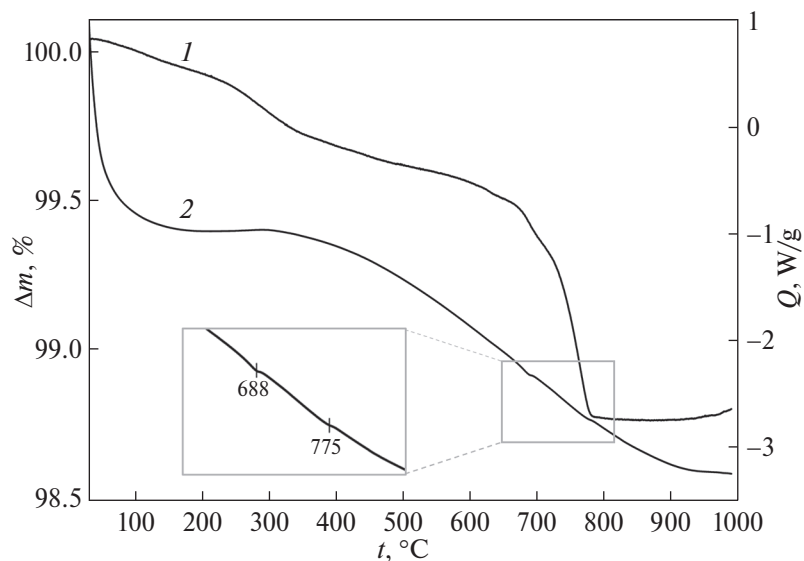


Рис. 6. Термограмма образца брутто-состава $\text{Li}_{1.1}\text{Eu}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$, разрез $\text{LiEuO}_2\text{--Li}_2\text{MnO}_3$ на воздухе: 1 — кривая массы, 2 — дифференциальная кривая.

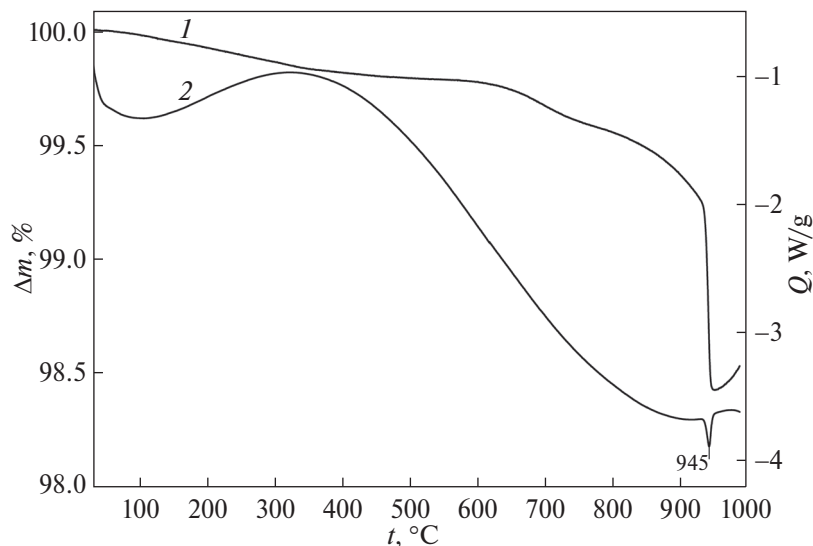
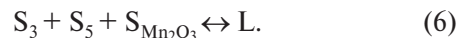
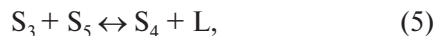
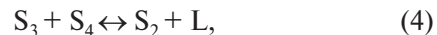


Рис. 7. Термограмма образца брутто-состава $\text{LiEu}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}$, разрез $\text{LiEuO}_2\text{--LiMnO}_2$: 1 — кривая массы, 2 — дифференциальная кривая.

в граничных квабинарных системах. На сторонах треугольника отмечены эвтектические (e) и перитектические (p) равновесия бинарных систем: $e_1(\text{S}_{\text{Li}_2\text{O}} + \text{L} + \text{S}_1)$, $e_2(\text{S}_{\text{Eu}_2\text{O}_3} + \text{L} + \text{S}_1)$, $e_3(\text{S}_{\text{Li}_2\text{O}} + \text{L} + \text{S}_2)$, $p_4(\text{S}_2 + \text{S}_3 + \text{L})$, $e_5(\text{S}_3 + \text{L} + \text{S}_{\text{Mn}_2\text{O}_3})$, $e_6(\text{S}_{\text{Eu}_2\text{O}_3} + \text{L} + \text{S}_4)$, $p_7(\text{S}_4 + \text{S}_5 + \text{L})$ и $e_8(\text{S}_5 + \text{L} + \text{S}_{\text{Mn}_2\text{O}_3})$. Без экспериментального определения состава на проекции отмечены четырехфазные равновесия системы $\text{Li}_2\text{O--Mn}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$ с участием расплава: $E_1(\text{S}_{\text{Li}_2\text{O}} + \text{S}_1 + \text{S}_2 + \text{L}, T < 775^\circ\text{C})$, $E_2(\text{S}_{\text{Eu}_2\text{O}_3} + \text{S}_1 + \text{S}_2 + \text{L}, T \sim 780^\circ\text{C})$, $E_3(\text{S}_{\text{Eu}_2\text{O}_3} + \text{S}_2 + \text{S}_4 + \text{L}, T \sim 825^\circ\text{C})$, $P_4(\text{S}_2 + \text{S}_3 + \text{S}_4 + \text{L})$, $P_5(\text{S}_3 + \text{S}_4 + \text{S}_5 + \text{L}, T = 946^\circ\text{C})$ и $E_6(\text{S}_3 + \text{S}_5 + \text{S}_{\text{Mn}_2\text{O}_3} + \text{L})$, которым отвечают фазовые реакции:



Полям первичной кристаллизации фаз соответствуют фигуры $\text{Li}_2\text{O--}e_1\text{--}E_1\text{--}e_3$ (Li_2O), $e_1\text{--}E_1\text{--}E_2\text{--}e_2$ (LiEuO_2), $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--}e_2\text{--}E_2\text{--}E_3\text{--}e_6$ (Eu_2O_3), $e_3\text{--}E_1\text{--}E_2\text{--}E_3\text{--}P_4\text{--}P_5\text{--}p_4$ (Li_2MnO_3), $p_4\text{--}P_5\text{--}E_6\text{--}e_5$ (LiMn_2O_4), $e_6\text{--}E_3\text{--}P_4\text{--}p_7$ (EuMnO_3), $p_7\text{--}P_4\text{--}P_5\text{--}E_6\text{--}e_8$ (EuMn_2O_5).

и $e_5-e_8-\text{Mn}_2\text{O}_3$ (Mn_3O_4), а штриховые линии помогают описать вторичную кристаллизацию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена изобарическая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Eu}_2\text{O}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3$ при парциальном давлении кислорода 21 кПа. Оценена возможность замещения Mn на Eu для шпинели $\text{LiMn}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$. Определены температуры четырехфазных состояний квазитройной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Eu}_2\text{O}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3$ с участием трех кристаллических фаз и расплава.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Элементный анализ (ICP-MS) выполнен с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт».

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thackeray M.M., Amine K. // *Nature Energy*. 2021. V. 6. P. 933. <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00860-3>
2. Goodenough J.B. // *Nobel Lecture*. 2019. V. 8. P. 165.
3. Armstrong A.R., Bruce P.G. // *Nature*. 1996. V. 381. № 6582. P. 499. <https://doi.org/10.1038/381499a0>
4. Thackeray M.M., Johnson C.S., Vaughey J.T. et al. // *J. Mater. Chem.* 2005. V. 15. № 23. P. 2257. <http://doi.org/10.1039/b417616m>
5. Xie Y., Xu Y., Yan L. et al. // *Solid State Ionics*. 2005. V. 176. № 35–36. P. 2563. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.06.022>
6. Xie Y., Yang R., Yan L. et al. // *J. Power Sources*. 2007. V. 168. P. 272. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.01.019>
7. Feng C., Tang H., Zhang K., Sun J. // *Mater. Chem. Phys.* 2003. V. 80. № 3. P. 573. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(03\)00115-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(03)00115-9)
8. Elsabawy K.M., Abou-Sekkina M.M., Elmetwaly E.C. // *Solid State Sci.* 2011. V. 13. № 3. P. 601. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.12.033>
9. Tian Y., Kang X., Liu L. et al. // *J. Rare Earths*. 2008. V. 26. № 2. P. 279. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60081-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60081-2)
10. Arumugam D., Paruthimal Kalaignan G., Manisankar P. // *Solid State Ionics*. 2008. V. 179. № 15–16. P. 580. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.04.010>
11. Zhang H.-L., Ren R., An J. // *Mater. Sci. Forum*. 2011. V. 686. P. 716. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.686.716>
12. Michalska M., Ziolkowska D.A., Jasiński J.B. et al. // *Electrochim. Acta*. 2018. V. 276. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.165>
13. Michalska M., Hamankiewicz B., Ziolkowska D. et al. // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 136. P. 286. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.108>
14. Ha H.-W., Yun N.J., Kim K. // *Electrochim. Acta*. 2007. V. 52. № 9. P. 3236. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.09.066>
15. Sun H., Chen Y., Xu C. et al. // *J. Solid State Electrochem.* 2012. V. 16. № 3. P. 1247. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1514-5>
16. Sigbal R., Das S.R., Tomas M.S. et al. // *J. Power Sources*. 2007. V. 164. № 2. P. 857. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.098>
17. Yang S.T., Jia J.H., Ding L., Zhang M.C. // *Electrochim. Acta*. 2003. V. 48. № 5. P. 569. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00726-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00726-0)
18. Khedr A.M., Abou-Sekkina M.M., El-Metwaly F.G. // *J. Electronic. Mater.* 2013. V. 42. № 6. P. 1275. <https://doi.org/10.1007/s11664-013-2588-x>
19. Balaji S.R.K., Muharasu D., Shanmugan S. et al. // *Ionics*. 2010. V. 16. P. 351. <https://doi.org/10.1007/s11581-009-0400-y>
20. Abou-Sekkina M.M., Khedr A.M., El-Metwaly F.G. // *Chem. Mater. Res.* 2013. V. 3. № 4. P. 15.
21. Lee D.K., Han S.C., Ahn D. et al. // *Appl. Mater. Interfaces*. 2012. V. 4. № 12. P. 6842. <https://doi.org/10.1021/am302003r>
22. Liu H.W., Zhang K.L. // *Mater. Lett.* 2004. V. 58. P. 3049. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.05.040>
23. Liu H.W., Zhang K.L. // *Inorg. Mater.* 2005. V. 61. № 4. P. 646. <https://doi.org/10.1007/s10789-005-0183-0>
24. Han S.C., Singh S.P., Hwang Y.-H., et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2012. V. 159. № 11. P. A1867. <https://doi.org/10.1149/2.009212jes>
25. Balaji S., Mani Chadran T., Muharasu D. // *Ionics*. 2012. V. 18. P. 549. <https://doi.org/10.1007/s11581-011-0650-3>
26. Ram P., Gören A., Ferdov S. et al. // *New J. Chem.* 2016. V. 40. № 7. P. 6244. <https://doi.org/10.1039/c6nj00198j>
27. Su Z., Xu M.-W., Ye S.-H., Wang Y.-L. // *Acta Phys. Chim. Sin.* 2009. V. 25. № 6. P. 1232. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB20090629>
28. Zhao G., He J., Zhang C. et al. // *Rare Metal Mater. Eng. (China)*. 2008. V. 37. № 4. P. 709.
29. Zhou Z.-H., Mei T.-Q. // *Modern Chem. Ind. (China)*. 2009. V. 29. № 9. P. 246.
30. Yüzer A., Özkendir O.M. // *J. Electronic Mater.* 2016. V. 45. № 2. P. 989. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-4256-9>

31. Paulsen J.M., Dahn J.R. // Chem. Mater. 1999. V. 11. № 11. P. 3065.
<https://doi.org/10.1021/cm9900960>
32. Buzanov G.A., Nipan G.D., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 551. <https://doi.org/10.1134/S0036023617050059>
33. Buzanov G.A., Nipan G.D. // Dokl. Phys. Chem. 2023. Accepted manuscript.
34. Balakirev V.F., Golikov Yu.V. // Inorg. Mater. 2003. V. 39. Suppl. 1. P. S1.
<https://doi.org/10.1023/A:1024115817536>
35. Yankin A.M., Vedmid' L.B., Fedorova O.M. // Russ. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. P. 345.
<https://doi.org/10.1134/S003602441203034X>
36. Balakirev V.F., Vedmid' L.B., Fedorova O.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 868.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622060043>
37. Buzanov G.A., Nipan G.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 7. P. 1035.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622070051>
38. Bärnighausen H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1970. V. 374. № 2. P. 201. <https://doi.org/10.1002/zaac.19703740209>
39. Nyokong T., Greedan J.E. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. № 1. P. 398. <https://doi.org/10.1021/ic00131a071>
40. Barad C., Kimmel G., Hayun H. et al. // Materials. 2020. V. 13. № 9. Art. 2201.
<https://doi.org/10.3390/ma13092201>
41. Waintal A., Gondrand M. // Mater. Res. Bull. 1967. V. 2. № 9. P. 889.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(67\)90099-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(67)90099-2)
42. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
43. Grundy A.N., Hallstedt B., Gauckler L.J. // J. Phase Equilib. 2003. V. 24. P. 21. <https://doi.org/10.1007/s11669-003-0004-6>

PHASE EQUILIBRIA IN THE QUASI–TERNARY Li₂O–Mn₂O₃–Eu₂O₃ SYSTEM

G. A. Buzanov*, G. D. Nipan

*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS
Moscow, 119071 Russia*

*e-mail: gbuzanov@yandex.ru

Series of samples of quasi–ternary Li₂O–Mn₂O₃ – Eu₂O₃ system, synthesized from of precursors subjected to preliminary mechanochemical activation and annealed in air at temperatures of 700–1100°C have been systematically studied by powder X–ray diffraction (pXRD) and thermal analysis (TG–DSC) methods. The possibility of substituting Mn for Eu for the LiMn_{2–x}Eu_xO₄ spinel phase is estimated. Within the framework of the Li–Mn–Eu concentration triangle, a subsolidus isobaric diagram and a projection of the liquidus surface of the Li–Mn–Eu–O system were constructed using models of polythermal phase diagrams of the LiEuO₂–LiMnO₂ and LiEuO₂–LiMn₂O₄ sections. The temperatures of eutectic equilibria with the participation of three crystalline phases and a melt were determined.

Keywords: phase equilibria, solid solutions, spinel, multicomponent systems, Li–ion batteries