

УДК 544.163.3+ 546.06+ 54.061

© А. А. Селютин, Н. В. Краснов, Е. П. Подольская

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{O}_2$ МЕТОДОМ MALDI-MS**

Разработана методика синтеза сложного оксида LiCoO_2 со стабилизированной структурой методом магнитного разбавления в LiGaO_2 . Впервые проведен качественный элементный анализ твердых растворов $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{CoO}_2\text{—LiGaO}_2$ методом MALDI-MS.

Кл. сл.: MALDI MS, масс-спектрометрия, сложные оксиды, твердые растворы, качественный анализ

ВВЕДЕНИЕ

Соединения с общей формулой LiMO_2 (M — 3d-элемент) активно изучаются достаточно долгое время и интерес к ним не ослабевает. Связано это в первую очередь с тем, что многие сложные оксиды типа LiMO_2 обладают свойствами, которые позволяют рассматривать их как перспективные катодные материалы для химических источников тока [1]. Они используются не только в электронной, компьютерной технике и т.д., но, как показывают работы последних лет, являются модельными системами для изучения спин-спиновых взаимодействий в низкоразмерных магнетиках [2, 3]. Особенности этих систем связаны с уникальной возможностью атомов лития занимать позиции 3d-элемента, а также с его способностью к обратимой интеркаляции [4–6].

Кроме этого, повышенное внимание к сложным оксидам LiMO_2 обусловлено разнообразием их магнитных свойств. Среди рассматриваемых оксидов есть антиферромагнетики, ферромагнетики, парамагнетики, диамагнетики, слабые ферромагнетики и т. д. Свойства LiMO_2 во многом определяются типом реализовавшейся кристаллической сверхструктуры. Все многообразие структур, характерных для LiMO_2 , базируется на структуре каменной соли; различие заключается в способе распределения катионов по позициям базовой структуры. Это распределение может быть как статистическим, так и упорядоченным, приводящим к образованию сверхструктуры. В твердых растворах сложных оксидов тип и степень упорядочения могут меняться в зависимости от вида 3d-элемента, химического состава и концентрации компонентов. В связи с этим интерес представляет изучение систем, степень структурного порядка в которых меняется в зависимости от условий синтеза и химического состава [1].

Известно, что состав сложных оксидов, содержащих литий, напрямую влияет на электрофизические свойства катодных материалов литий-ионных источников тока. Но системного подхода к исследованию цепи состав—структура—свойства не существовало, и в качестве такого подхода нами недавно было предложено исследование влияния на свойства только состава оксида при фиксации кристаллической структуры [7]. Так, для исследования свойств LiCoO_2 часть атомов Co была заменена на Ga с получением твердого раствора $\text{LiCo}_y\text{Ga}_{1-y}\text{O}_2$; при этом кристаллическая структура, свойственная LiGaO_2 , была полностью сохранена, что было доказано с помощью рентгенофазового анализа. Кроме того, изучение магнитных и спектральных свойств $\text{LiCo}_y\text{Ga}_{1-y}\text{O}_2$ показало, что наличие самоорганизации не только атомов кобальта, но и лития в кластеры в данной структуре обеспечивает магнитные и электрофизические свойства в LiCoO_2 . Однако остается непонятным, почему литий, который не имеет неспаренных электронов, оказывается способным участвовать в образовании кластера $[\text{M}_n\text{Li}_{n-1}\text{O}_{5n}]^{6n-1}$ [8].

В соответствии с системным подходом логично было бы предположить, что частичная замена атомов лития на другой металл I группы, например на натрий, позволит исследовать механизм включения атомов лития в кластер. Методы твердофазного синтеза, позволяющие получить данные структуры, предполагают жесткие условия, такие как высокая температура прокаливания (1000 °C), что может привести к полному вытеснению атомов лития натрием из узлов кристаллической решетки.

Стандартные методы качественного анализа не позволяют надежно установить состав таких сложных систем даже на качественном уровне. Тем более что совместный анализ (атомно-абсорбционный спектральный анализ) на содер-

жание Li и Na дает большую ошибку или же показывает артефактное отсутствие лития в образце.

На сегодняшний день одним из наиболее чувствительных методов качественного анализа является масс-спектрометрия. При масс-спектрометрическом анализе (MALDI-MS) в режиме регистрации положительных ионов зачастую в качестве ионизирующей частицы используются катионы металлов первой группы [9]. При этом в диапазоне низких масс надежно детектируются сигналы, принадлежащие ионам K^+ (m/z 38.96) и Na^+ (m/z 22.99). Можно предположить, что данный метод позволит обнаружить в образце и литий.

Соответственно основной задачей данной работы является исследование возможности одновременного качественного элементного анализа твердого раствора $Li_{1-x}Na_xCo_{0.07}Ga_{0.93}O_2$ методом MALDI-MS.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез твердых растворов $0.07 Li_{1-x}Na_xCoO_2—0.93 LiGaO_2$ ($x = 1; 0.9; 0.8; 0.7; 0.6; 0.5; 0.4; 0.3; 0.2; 0.1; 0.01$) проводился керамическим способом по схеме, представленной на рис. 1. Исходными материалами были карбонат лития, карбонат натрия и соответствующие оксиды следующих марок: оксид галлия "ОСЧ" и оксид кобальта (III) "ЧДА".

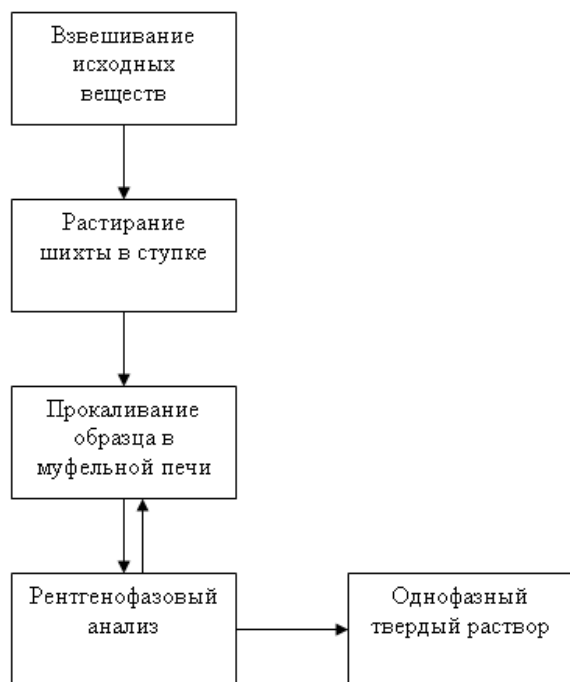
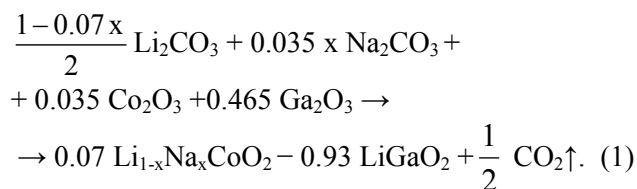


Рис. 1. Схема синтеза твердых растворов

Для получения твердых растворов смесь исходных веществ, взятых в количествах, соответствующих стехиометрическим уравнениям, тщательно перетерли в яшмовой ступке в течение 1 ч. Уравнение реакции синтеза твердых растворов $Li_{1-x}Na_xCo_{0.07}Ga_{0.93}O_2$:



Растертую смесь прессовали в таблетки, помещали в муфельную печь и прокаливали. Выбор температуры синтеза и времени прокаливания был сделан на основании методики получения диамагнитной матрицы $LiGaO_2$ [10] и проводимого в процессе синтеза рентгенофазового анализа. $LiGaO_2$ был получен при прокаливании в течение 20 ч при $T = 1193$ К, а твердые растворы $LiCo_yGa_{1-y}O_2$ — в течение 30 ч при температуре $T = 1223$ К. Поскольку карбонат лития обладает высокой летучестью при температурах синтеза, он был взят в 15 %-м избытке. Такого избытка необходимо и достаточно для получения стехиометрических сложных оксидных систем, содержащих в своем составе литий [11, 12].

Рентгенофазовый анализ полученных твердых растворов был проведен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1. Прокаленные образцы растирали в порошок в яшмовой ступке и подвергали анализу. Анализ дифрактограмм производили при помощи картотеки Powder Diffraction File. После получения однофазных препаратов рассчитывались параметры элементарной ячейки твердых растворов по формуле для орторомбического $LiGaO_2$.

Определение общего содержания кобальта в твердых растворах $0.07 Li_{1-x}Na_xCoO_2—0.93 LiGaO_2$ проводилось фотоколориметрическим методом, т. к. малые концентрации кобальта затрудняют проведение анализа объемным методом.

Колориметрическое определение кобальта основано на реакции кобальта с нитрозо-R-солью. Измерения проводились на фотоэлектродиметре ФЭК-М при синем светофильтре ($\lambda = 460$ нм). Использовалась кювета длиной 5 см. Измеряемый диапазон оптической плотности составляет приблизительно 0.05–0.5, что позволяет определять многие элементы и их соединения в широком интервале содержаний — от $\sim 10^{-6}$ до 50 % по массе. Для дополнительного повышения чувствительности и селективности определений существенное значение имеют подбор реагентов, образующих интенсивно окрашенные комплексные соединения

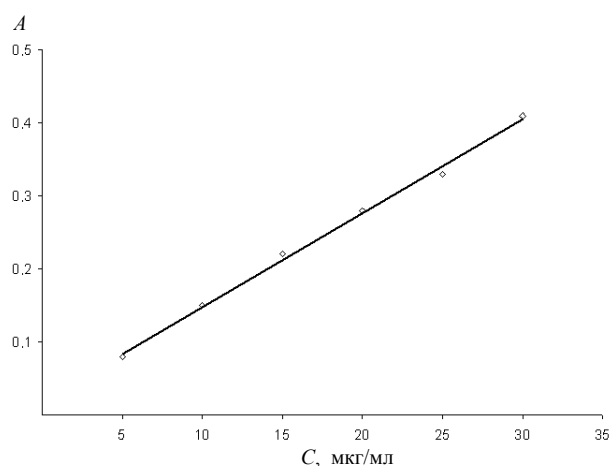


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от концентрации калибровочных растворов

с определяемыми веществами, выбор состава растворов и условий измерений. Погрешность определения составила не более 5 %.

Для получения калибровочной кривой использовался стандартный раствор, содержащий 0.00281 г оксида кобальта (III), растворенного в HCl (конц.). Раствор доводился до метки в колбе на 1 л. Для приготовления серии эталонных растворов в конические колбы на 50 мл наливали 15 мл воды и помещали аликвоты стандартного раствора 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 мл. Затем к ним добавляли 0.5 мл HCl, 3–5 капель HNO₃, 2 мл нитрозо-R-соли, 5 мл ацетата натрия. Содержимое доводили до кипения, прибавляли 2 мл HNO₃ и кипятили в течение 1–2 мин. После этого растворы охлаждали и переносили в мерные колбы на 50 мл. Объем доводили до метки дистиллированной водой, и после перемешивания измерялась оптическая плотность.

Раствор сравнения приготавливали по той же методике, что и эталонные растворы, но без ввода соли кобальта.

Навески препаратов взвешивали на аналитических весах, растворяли в минимальном количестве HCl (конц.) при нагревании, затем после охлаждения переносили в мерную колбу на 250 мл и доводили до метки дистиллированной водой. К аликвоте в 2 мл добавляли реагенты в том же порядке, как и при приготовлении эталонных растворов. После измерения оптической плотности раствора по калибровочной кривой находилось содержание кобальта (рис. 2).

Масс-спектрометрический анализ проводили с помощью масс-спектрометра Axima Performance с источником MALDI, оснащенный УФ-лазером (337 нм), в режиме детектирования положительных и отрицательных ионов с использованием режима рефлектрона. 1 мг сложного оксида раство-

ряли в 0.5 мл 10 %-го HCl. На подложку наносили 1 мкл раствора с 0.5 мкл матрицы CHCA. Масс-спектры регистрировали при следующих настройках ионного источника: напряжение — 20 кВ, напряжение на линзах (Lens) — 6.5 кВ, напряжения на рефлектроне (Ref) — 24.38 кВ, при помощи программы MALDI-MS Shimadzu Biotech (Shimadzu, Япония). Ионы детектировали в диапазоне m/z от 1 до 400. Калибровку проводили по основным сигналам матрицы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с предложенным системным подходом в процессе синтеза было важным зафиксировать один из параметров, характеризующий состав оксида. В качестве такого параметра было выбрано содержание кобальта и галлия, что было обеспечено стехиометрией уравнения реакции (1). Содержание кобальта определяли методом фотоколориметрии. Анализ показал, что содержание кобальта и соответственно галлия в твердых растворах $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_y\text{Ga}_{1-y}\text{O}_2$ полностью соответствует стехиометрии ($y = 0.0698 \pm 0.0005$). Кроме того, было важно удостовериться в отсутствии исходных веществ в составе твердого оксида и доказать его однородность. Для этого был проведен рентгенофазовый анализ полученного образца, который показал, что после 30 ч прокаливания на дифрактограмме присутствуют только пики, отвечающие структуре LiGaO_2 . Таким образом, были получены однофазные твердые растворы.

Как описывалось выше, анализ на содержание лития и натрия в таких системах является принципиальным, поскольку влияние содержания щелочных металлов в твердых растворах LiMO_2 на их физико-химические свойства велико, и стандартные химические методы не позволяют определять совместное содержание лития и натрия в таких сложных системах. Поэтому качественное определение элементного состава твердого раствора проводили методом масс-спектрометрии.

Для проведения анализа важно было обеспечить перевод каждого элемента в форму иона. Для этого образец твердого раствора был растворен в соляной кислоте. Поскольку для анализа применяли масс-спектрометр с источником ионизации MALDI, в масс-спектре диапазон низких масс значительно заселен сигналами, привнесенными матрицей. Но стоит отметить, что сигналы, принадлежащие матрице, не пересекались с сигналами образца. В масс-спектре, полученном при масс-спектрометрическом анализе в режиме регистрации положительных ионов надежно детектируются сигналы с m/z 7.03, 22.98, что соответствует Li^+ и Na^+ (таблица, рис. 3). Кроме того, в масс-спектре найден сигнал, принадлежащий кобальту, находящемуся в форме Co^+ с массой 58.93 Да (рис. 3).

Результаты качественного масс-спектрометрического анализа сложного оксида $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_{0,07}\text{Ga}_{0,93}\text{O}_2$

№	Ион	Масса _{эсп.} (Да)	Масса _{расч.} (Да)	Режим регистрации ионов
1	Li^+	6.01 7.03	1 изотоп 6.01 2 изотоп 7.02	Положительных
2	Na^+	22.98	22.99	Положительных
3	Co^+	58.93	58.93	Положительных
4	LiClLi^+	47.99 49.00 49.00 50.99	1 изотоп 47.99 2 изотоп 49.00 3 изотоп 49.00 4 изотоп 50.99	Положительных
5	O^-	15.99	15.99	Отрицательных
6	GaCl_4^-	208.79 210.79 212.79 214.79 216.79	1 изотоп 208.80 2 изотоп 210.79 3 изотоп 212.79 4 изотоп 214.79 5 изотоп 216.79	Отрицательных

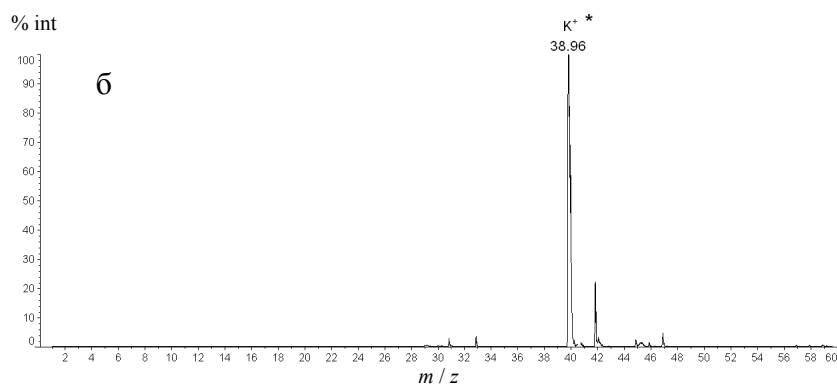
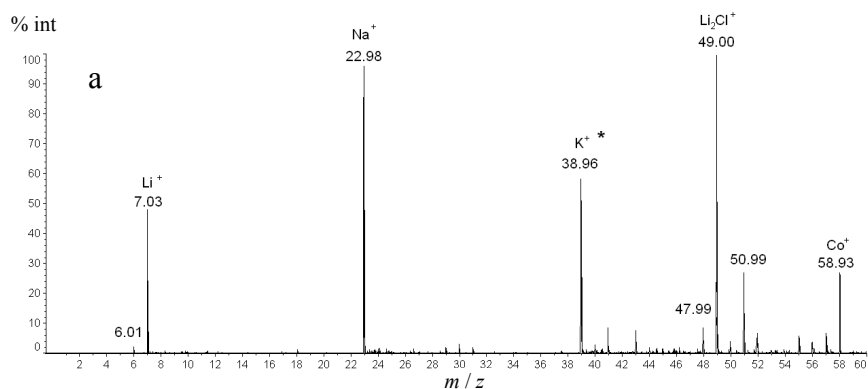


Рис. 3. Масс-спектр образца (а) и матрицы (б), полученные в режиме регистрации положительных ионов (диапазон масс 0–60 Да).

* — ион K^+ привнесен из матрицы

Наряду с сигналами самих ионов металлов в масс-спектре на диапазоне масс от 1 до 60 Да обнаружен сигнал с m/z мажорного пика 49.00, возможно, принадлежащий LiClLi^+ . Это предположение подтверждается как значением m/z , так и полным совпадением изотопного распределения, представленного на масс-спектре с расчетным для соединения Li_2Cl^+ (рис. 4). Таким образом, в процессе масс-спектрометрического анализа в режиме регистрации положительных ионов было получено подтверждение наличия в образце трех элементов: лития, натрия и кобальта, — однако в области масс-спектра, не заселенной пиками матрицы, сигналов,

которые можно было бы отнести к галлию или же его соединениям, обнаружено не было.

Поэтому был проведен масс-спектрометрический анализ образца сложного оксида в режиме регистрации отрицательных ионов. Так же, как и в предыдущем случае, поиск значимых сигналов проводился в области масс-спектра, не заселенного пиками матрицы. Наряду с пиками, принадлежащими кислороду (ион кислорода регистрируется в форме O^- 15.99 Да) и хлору (Cl^- 34.95; 36.96 Да), в масс-спектре был обнаружен сигнал,

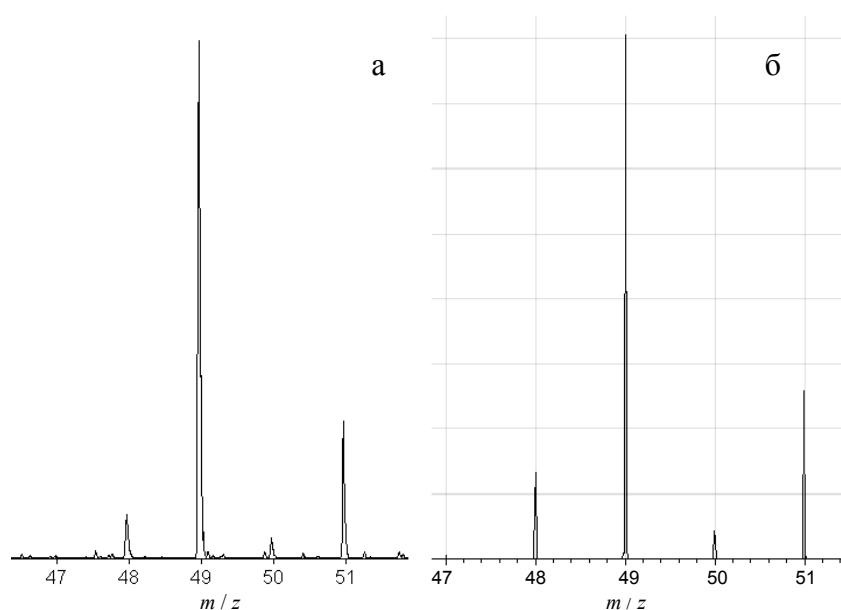


Рис. 4. Сравнение экспериментально полученного изотопного распределения Li_2Cl^+ с расчетным.
а — экспериментальные данные, б — расчет

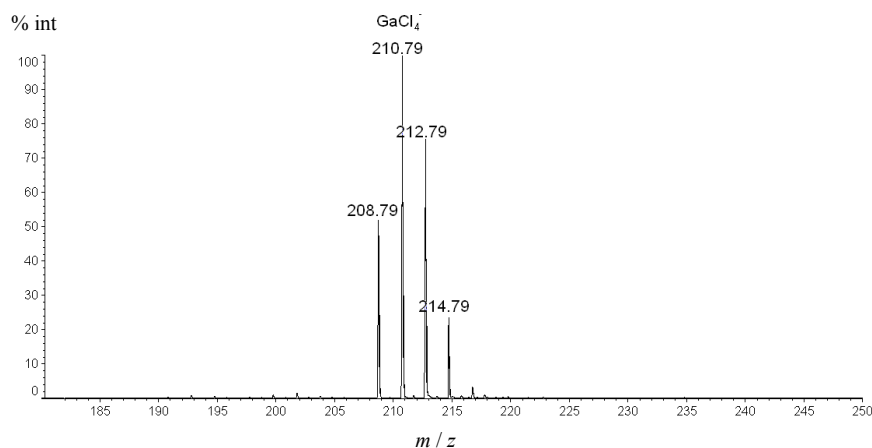


Рис. 5. Масс-спектр образца, полученный в режиме регистрации отрицательных ионов (диапазон масс 180–250 Да)

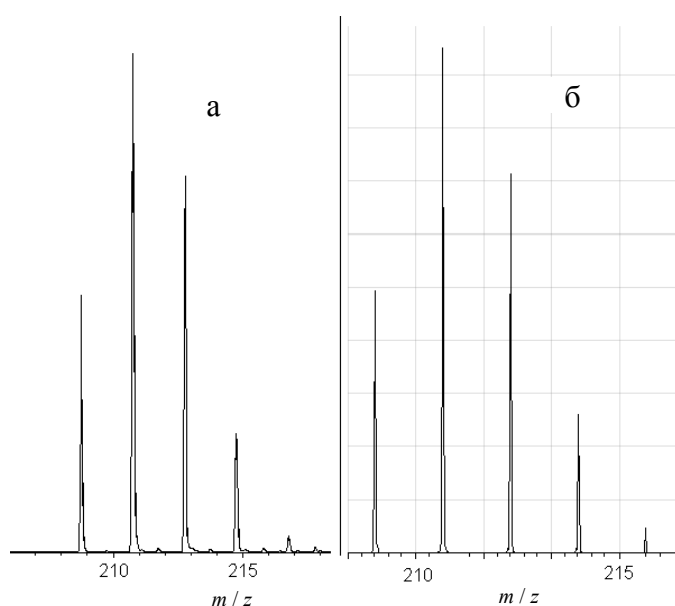


Рис. 6. Сравнение экспериментально полученного изотопного распределения GaCl_4^- с расчетным (а — экспериментальные данные, б — расчет)

имеющий сложное изотопное распределение с моноизотопной массой 208.79 Да (рис. 5, таблица). Расчеты показали, что данный сигнал может принадлежать соединению GaCl_4^- , что полностью подтверждается совпадением вида изотопного распределения в спектре с теоретическим распределением (рис. 6).

Таким образом, в результате работы был полностью подтвержден элементный состав сложного оксида. Методом MALDI-масс-спектрометрии в режиме регистрации положительных ионов были обнаружены ионы лития, натрия и кобальта, а в режиме регистрации отрицательных ионов надежно детектируются ион кислорода и соединение, содержащее галлий.

Полученные данные позволяют решить основные проблемы целенаправленного синтеза оксидных материалов для литий-ионных аккумуляторов со стабильной кристаллической структурой и заданными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Келлерман Д.Г. Магнитные свойства сложных оксидов LiMO_2 ($M = \text{Sc—Ni}$) с различными типами катионного упорядочения // *Успехи химии*. 2001. Т. 70, № 9. С. 874–889.
2. Greedan J.E. Geometrically frustrated magnetic materials // *J. Mater. Chem.* 2001. V. 11. P. 37–53.
3. Reitsma A.J.W., Feiner L.F., Oles A.M. Orbital and spin physics in LiNiO_2 and NaNiO_2 // *New J. Phys.* 2005. V. 7. P. 1–32.
4. Hirano A., Kanie K., Ichikawa T., et al. Neutron diffraction study on layered rocksalt $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ at high temperature // *Solid State Ion.* 2002. V. 152-153. P. 207–216.
5. Bianchi V., Caurant D., Baffier N., et al. Synthesis,

structural characterization and magnetic properties of quasistoichiometric LiNiO_2 // *Solid State Ion.* 2001. V. 140. P. 1–17.

6. Келлерман Д.Г. Роль катионного распределения и дефектов различной природы в формировании структуры и свойства фаз LiMeO_2 (Me—Mn, Ni, Co, Fe). Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Екатеринбург: УрГУ, 2006. 46 с.
7. Селютин А.А., Кожина И.И., Бобрышева Н.П. Стабилизация заданного типа структур оксидов LiMO_2 посредством изоморфного замещения диамагнитными атомами // *Сб. тр. 8-го Международного симпозиума "Порядок, беспорядок и свойства оксидов, ОДРО-2005"*. Сочи, 2005. Т. 1. С. 70.
8. Селютин А.А., Осмоловский М.Г., Бондаренко О.К. и др. Нанокластерообразование в оксидных системах, содержащих 3d-элементы // *Изв. РАН. Серия физическая*. 2006. Т. 70, № 7. С. 1016–1019.
9. Laremore T.N., Linhardt R.J. Improved matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometric detection of glycosaminoglycan disaccharides as cesium salts // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2007. V. 21. P. 1315–1320.
10. Marezio M. The crystal structure of LiGaO_2 // *Acta Cryst.* 1965. V. 18. P. 481–484.
11. Бобрышева Н.П., Селютин А.А., Белозор В.В. Электронная структура нанокластеров из атомов меди в сложных купратах, содержащих европий и литий // *Вестн. СПбГУ. Сер. 4*. 2004. Вып. 1. С. 123–127.
12. Бобрышева Н.П., Селютин А.А. Магнитное разбавление $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{Cu}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{O}_4$ // *Вестн. СПбГУ. Сер. 4*. 2003. Вып. 2. С. 112–114.

Санкт-Петербургский государственный университет (Селютин А.А.)

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (Краснов Н.В., Подольская Е.П.)

Контакты: Селютин Артем Александрович,
selutin@inbox.ru

Материал поступил в редакцию 17.09.2010.

DETERMINATION OF THE ELEMENTAL COMPOSITION OF SOLID SOLUTIONS $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Co}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{O}_2$ BY MALDI-MS

A. A. Selyutin¹, N. V. Krasnov², E. P. Podolskaya²

¹*Saint-Petersburg state university*

²*Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg*

The method of synthesis of complex oxide LiCoO_2 with the structure stabilized by the magnetic dilution in LiGaO_2 was developed. For the first time the qualitative elemental analysis of solid solutions of $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{CoO}_2$ — LiGaO_2 by MALDI MS was carried out.

Keywords: MALDI MS, mass spectrometry, complex oxides, solid solutions, qualitative analysis