

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАРБОНАТА ЛИТИЯ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Н.В. Еремина*, В.П. Исупов, Н.В. Булина, И.А. Бородулина

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: eremina@solid.nsc.ru

Литийсодержащие сложные оксиды широко применяются в электрохимической энергетике [1,2]. Для их получения часто используют предварительную механическую активацию (МА) Li_2CO_3 с другим компонентом (оксид или гидроксид), в мельницах различного типа и далее термическую обработку (ТО) активированной смеси. В результате механической активации происходят измельчение, перемешивание, возможно химическое взаимодействие между компонентами смеси. Последующая термическая обработка обычно сопровождается процессами их дезактивации. Изучение термической дезактивации механически активированных компонентов на фоне одновременно протекающей химической реакции представляет собой достаточно трудную экспериментальную задачу. Поэтому представляет интерес изучение поведения отдельных компонентов смеси при их механической активации и последующей термической обработке.

Целью настоящей работы явилось изучение дисперсных, структурных и микроструктурных характеристик Li_2CO_3 после его механической активации и последующей термической обработки.

В качестве исходного реагента использовался карбонат лития чистотой не ниже «хч». МА проводили в планетарном активаторе АГО-2, при центробежном ускорении 40g, на воздухе, в интервале от 0.5 до 10 мин. Исходный Li_2CO_3 , продукты его механической активации и последующей термической обработки исследовали методами РФА, РФА in situ, ИКС, КР, измерения удельной поверхности. Микроструктурные и структурные характеристики рассчитаны с помощью программы Topas № 4.2.

Кратковременная МА (0.5 мин) приводит к существенному увеличению удельной поверхности и уменьшению размера частиц карбоната лития (D), где $D = 6/\rho \cdot S$ (ρ – плотность карбоната (2.11 г/см^3), S – удельная поверхность), с 4 до 0.5 мкм (рисунок 1). Дальнейшее увеличение времени активации незначительно меняет удельную поверхность и размер частиц.

Рентгенограммы исходного карбоната лития содержат достаточно узкие рефлексы. Механическая активация приводит к уширению рефлексов, и снижению их интенсивности, что свидетельствует о протекании аморфизации, изменении размера кристаллитов и, возможно, величин микронапряжений.

Активация в течение 0.5 мин приводит к уменьшению размера кристаллитов ($D_{\text{окр}}$) до 40 нм и возрастанию величины микронапряжений (рисунок 2). Дальнейшее увеличение времени активации слабо влияет на размер кристаллитов, величина микронапряжений плавно возрастает, выходя на

плато при времени активации 5 мин. Степень аморфизации монотонно возрастает с увеличением времени активации, достигая 30%.

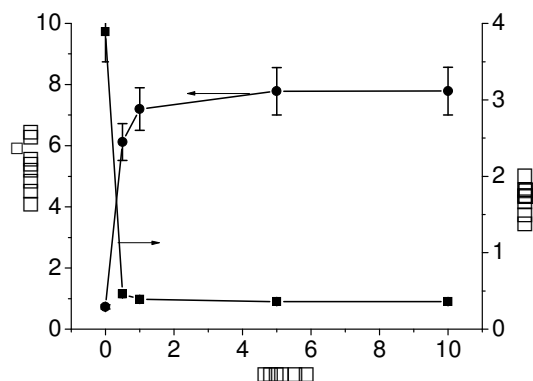


Рисунок 1. Зависимость удельной поверхности (S) и размера (D) «первичных» частиц от времени активации карбоната лития.

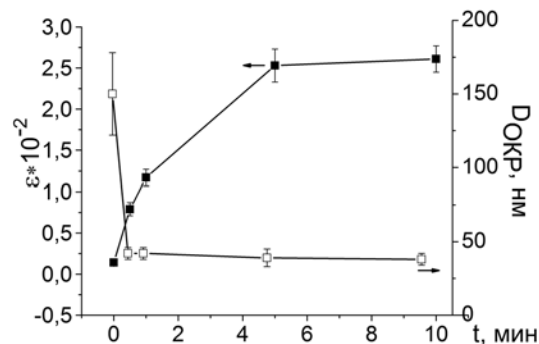


Рисунок 2. Зависимость размера кристаллитов ($D_{окр}$) и микронапряжений ($\epsilon \cdot 10^{-2}$) от времени МА Li_2CO_3 .

Активация слабо влияет на положение и форму полос в ИК-спектрах карбоната лития, относящихся к валентным колебаниям связи С–О карбонатной группы, расположенным в диапазоне $850 - 1500 \text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует о достаточно слабом возмущении карбонат ионов в процессе механической активации. Однако, на спектрах КР, в длинноволновой области ($120-270 \text{ см}^{-1}$) наблюдается монотонное снижение интенсивности полос, относящихся к решеточным колебаниям [3].

Параметры ячейки в процессе механической активации Li_2CO_3 меняются немонотонно, за исключением угла моноклинности. На начальных этапах активации (до 1 мин) наблюдается уменьшение всех параметров моноклинной ячейки, что свидетельствует о небольшом (около 0.5%) увеличении плотности карбоната лития, происходящем, по-видимому, в результате воздействия на вещество стесненного удара. Увеличение времени активации карбоната лития до 5 и далее до 10 мин приводит к возрастанию параметров ячейки (рисунок 3) и угла моноклинности.

Механическая активация приводит к разнонаправленному изменению в длине связей в полиэдре Li–O. Величина изменений варьируется в пределах от 3.6 до 4.4%. Наиболее сильные изменения длин связей Li–O1:1, Li–O2:1, Li–O2:6 (рисунок 4), наблюдаются на начальных этапах активации, а длина связи Li–O2:7 меняется монотонным образом в течение всего процесса МА. Углы $O_x\text{--}Li\text{--}O_y$, заметно изменяется уже при небольшом времени МА и эти изменения варьируются от 3 до 4 %.

Нагрев активированных 0.5, 1 и 5 мин, образцов Li_2CO_3 до 300°C слабо влияет на изменение удельной поверхности, дальнейшее повышение температуры приводит к монотонному снижению параметра. Для карбоната

лития, после 10 мин МА снижение величины удельной поверхности начинает происходить при более низкой температуре.

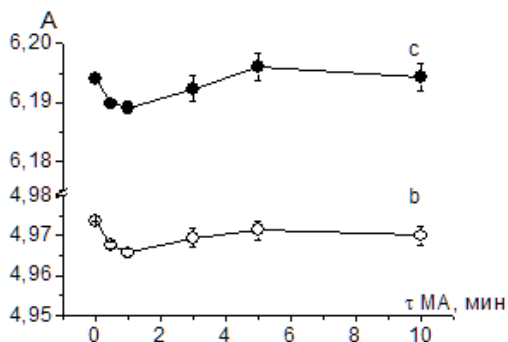


Рисунок 3. Зависимость параметров решетки карбоната лития от времени механической активации.

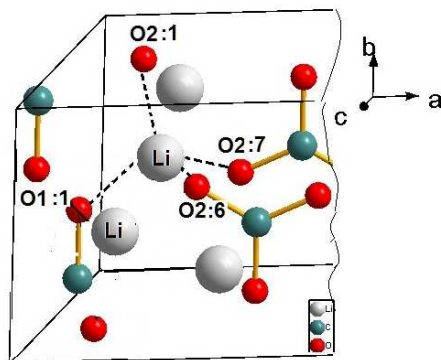


Рисунок 4. Элементарная ячейка карбоната лития.

Размер кристаллитов исходного карбоната лития в температурном интервале 30–300°C практически не изменяется, при дальнейшем повышении температуры происходит увеличение их размера (рисунок 5), что свидетельствует о процессах кристаллизации карбоната лития. В случае механически активированных образцов размер кристаллитов при нагревании до 300°C возрастает относительно слабо, наиболее существенные изменения размера кристаллитов наблюдаются при более высокой температуре.

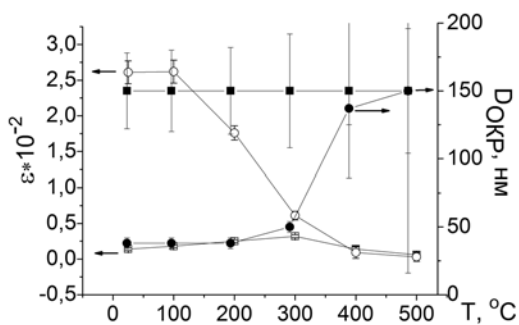


Рисунок 5. Зависимость размера кристаллитов ($D_{окр}$) и микронапряжений ($\epsilon \cdot 10^{-2}$) от температуры отжига, для исходного (■ и □) и активированного в течение 10 минут (● и ○) Li_2CO_3 .

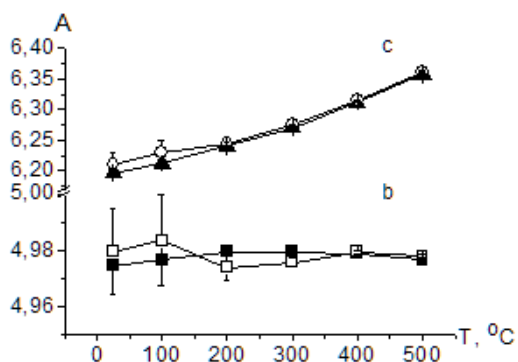


Рисунок 6. Зависимость от температуры ТО параметров решетки b и c, исходного (■ и ▲) и активированного 10 мин (□ и ○) карбоната лития.

Зависимость величины микронапряжений от температуры ТО для исходного карбоната лития имеет небольшой максимум при 300°C. Для механически активированных образцов зависимость микронапряжений от температуры иная: при температурах, превышающих 100°C, наблюдается монотонное уменьшение величин микронапряжений (рисунок 5).

Параметры решетки карбоната лития меняются в зависимости от температуры. Величины a , c и угла моноклинности монотонно возрастают при увеличении температуры, как для исходного карбоната, так и для продуктов его активации. При температуре 300°C и выше эти параметры в пределах ошибки измерения совпадают для всех образцов. Параметр b (рисунок 6), в отличие от параметров a и c , изменяется с температурой более сложным образом, причем разница между исходным и механически активированным карбонатом лития наблюдается во всем исследованном температурном интервале.

Таким образом, при механической активации карбоната лития в энергонапряженной мельнице АГО-2 происходит изменение его дисперсных, микроструктурных и структурных характеристик, а также образование рентгеноаморфной фазы. Образование последней, возможно связано с появлением областей с повышенной температурой при механической активации [4].

Последующая термическая обработка механически активированных образцов в интервале 25–500°C сопровождается рекристаллизацией твердого тела. На начальных этапах нагрева (до 200°C) происходит частичный отжиг микронапряжений и изменение параметров ячейки, при более высоких температурах наряду со снижением микронапряжений и изменением параметров ячейки наблюдается увеличение размера кристаллитов и снижение величины удельной поверхности

Поэтому при описании процессов механохимического синтеза сложных литийсодержащих оксидов необходимо учитывать изменение реакционной способности карбоната лития, обусловленное его рекристаллизацией, происходящей при достаточно низких температурах.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2016-00150).

Список литературы:

1. *Ju H., Luo J.H.* // Appl. Mech. Mater. 2011. V. 121–126. P. 3401–3405.
2. *Widatallah H.M., Berry F.J.* // J. Solid State Chem. 2002. V. 164(2). P. 230–236.
3. *Hase Y., Yoshida I.V.P.* // Spectrochimica Acta. V. 35A. 1979. P. 377-378
4. *Хайнике Г.* Трибохимия. М.: Мир, 1987.