

МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ КАРБОНАТА ЛИТИЯ

В.П. Исупов, Н.В. Еремина, Н.В. Булина

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск

E-mail: isupov@solid.nsc.ru

Исследовано изменение структурно-морфологических и дисперсных характеристик карбоната лития после его механической активации в планетарном активаторе АГО-2. Показано, что активация приводит к возрастанию удельной поверхности твердого тела, уменьшению размера кристаллитов, изменению распределения частиц по размерам. Нагревание механически активированного карбоната лития сопровождается уменьшением ширины рефлексов, что свидетельствует о процессах кристаллизации карбоната лития. Полученные данные представляют интерес для понимания процессов механохимического синтеза сложных литийсодержащих оксидов.

Ключевые слова:

Карбонат лития, механическая активация.

Key words:

Lithium carbonate, mechanical activation.

Карбонат лития используется при механохимическом синтезе сложных литийсодержащих оксидов: ниобата лития [1], алюмината лития [2], феррита лития [3] и т. д. Традиционный вариант этого метода синтеза заключается в механической активации смеси реагентов, один из которых – карбонат лития, с последующей термической обработкой механически активированной смеси. Несмотря на столь широкое использование процессов активации карбоната лития для синтеза литийсодержащих оксидов, поведение при активации этого соединения изучено достаточно слабо. Исследование механической активации индивидуального соединения полезно для понимания процессов механохимического синтеза сложных литийсодержащих оксидов и является целью настоящей работы.

В работе использовали карбонат лития марки ч. (ТУ 6-09-3728-83) производства ЗАО «Редких металлов» г. Новосибирска. Механическая активация карбоната лития проводилась в планетарной центробежной мельнице АГО-2, на воздухе, в стальных барабанах объемом 200 мл, при ускорении 40g в течение 1, 5 и 10 мин. Для времени 5 и 10 мин активация проводилась дискретно – по 2,5 мин, с перерывом. Для активации использовали стальные шары с диаметром 5 мм, отношение массы вещества к массе шаров 1:20.

Исходный и механически активированный карбонат лития исследовались методами РФА, ИК, РФА in situ, измерения удельной поверхности и распределения частиц по размерам. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) с использованием CuK_α -излучения, на воздухе, в диапазоне $2\theta=10\ldots60^\circ$ со скоростью 2 град/мин. Для рентгенофазового анализа in situ использовали дифрактометр Bruker D8 Advance (Германия) с высокотемпературной камерой НТК 1200 N, в кюветах из Al_2O_3 , используя CuK_α -излучение, на воздухе, в диапазоне $2\theta=10\ldots60^\circ$. ИК-спектры снимали на приборе Tensor 27. Удельную поверхность оценивали по адсорбции-десорбции ар-

гона. Для измерения дисперсности гидроксида алюминия и продуктов его взаимодействия с карбонатом лития использовали лазерный измеритель дисперсности частиц «Микросайзер-201А», в качестве дисперсионной среды использовали этиловый спирт. Оценка ОКР и микродеформаций осуществлялась с использованием программы Topas V4.2.

Исходный карбонат лития имеет достаточно невысокую удельную поверхность ($0,7 \text{ м}^2/\text{г}$) и состоит из частиц, размер которых варьируется от 2 до 100 мкм (рис. 1, 2).

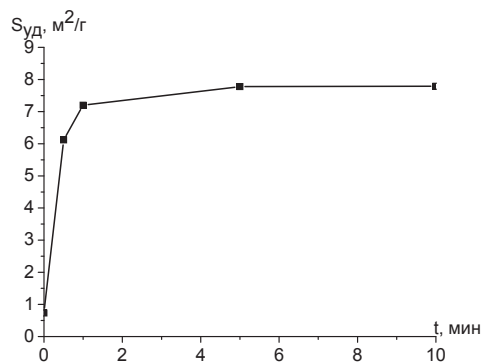


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности карбоната лития от времени его механической активации

Механическая активация карбоната лития в течение 0,5 мин сопровождается существенным увеличением удельной поверхности карбоната лития и резким изменением его дисперсного состава: происходит практически полное исчезновение частиц с размерами более 66 мкм, увеличение содержания фракции с размерами частиц менее 5 и от 20 до 30 мкм. Увеличение времени активации до 1 мин сопровождается небольшим возрастанием удельной поверхности и относительно слабо сказывается на кривой распределения частиц по размерам. Последующее увеличение времени активации до 5 и 10 мин приводит к выходу удельной поверхности на плато.

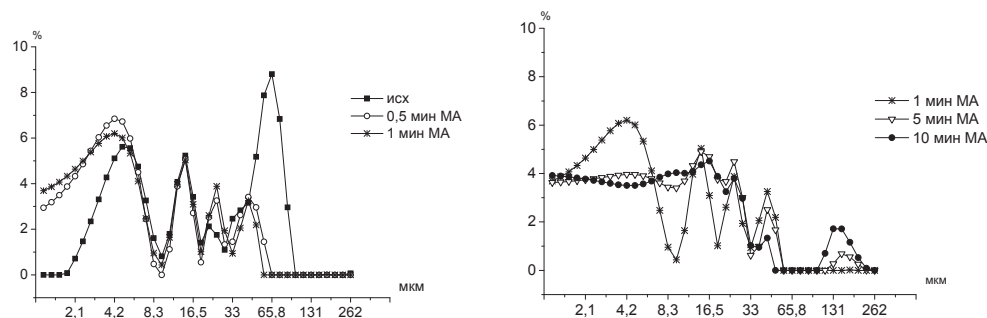


Рис. 2. Изменение дисперсности карбоната лития при различном времени механической обработки

На кривой распределения частиц по размерам наблюдается существенное снижение доли мелких частиц с размерами менее 7 мкм, а также наблюдается появление крупных агрегатов с размерами частиц от 110 до 230 мкм. Данные изменения в дисперсности частиц можно интерпретировать как процессы агрегирования мелких частиц.

Средний размер частиц D в исходном карбонате лития, определенный из удельной поверхности по формуле $D=6/\rho S$, где ρ – плотность карбоната ($2,11 \text{ г/см}^3$); S – удельная поверхность ($0,7 \text{ м}^2/\text{г}$), составляет $D=6/2,11 \cdot 0,7=4 \text{ мкм}$. При активации в течение 10 мин средний размер частиц, определенный из удельной поверхности, уменьшается до $0,46 \text{ мкм}$. Сравнение размеров частиц, определенных из удельной поверхности, с размерами частиц, полученными из данных по лазерному светорассеянию, говорит о том, что исходный карбонат лития и продукты его активации состоят из достаточно крупных агрегатов более мелких частиц.

Механическая обработка приводит к изменению не только удельной поверхности и размера агрегатов частиц, но и профиля рефлексов на рентгенограммах, что может быть связано с изменением величин ОКР и микродеформаций (рис. 3).

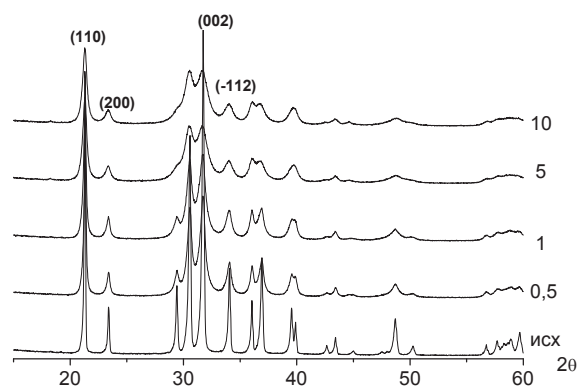


Рис. 3. Изменение рентгенограмм карбоната лития при механической активации

Активация в течение непродолжительного времени (0,5 мин) приводит к существенному (на порядок) снижению величины ОКР (рис. 4).

Дальнейшее увеличение времени механической обработки практически не меняет значения ОКР. Механическая активация карбоната лития сопро-

вождается существенным увеличением микродеформаций. Наибольшее изменение микродеформации происходит на начальных этапах активации карбоната лития.

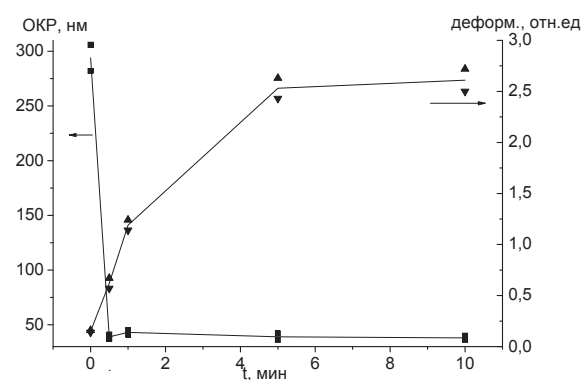


Рис. 4. Изменение ОКР и микродеформаций карбоната лития при различном времени механической обработки

Активация относительно слабо влияет на положение и форму полос в ИК-спектрах карбоната лития, относящихся к валентным колебаниям связи С–О карбонатной группы (рис. 5). Это свидетельствует о достаточно слабом возмущении карбонат-ионов в процессе механической обработки.

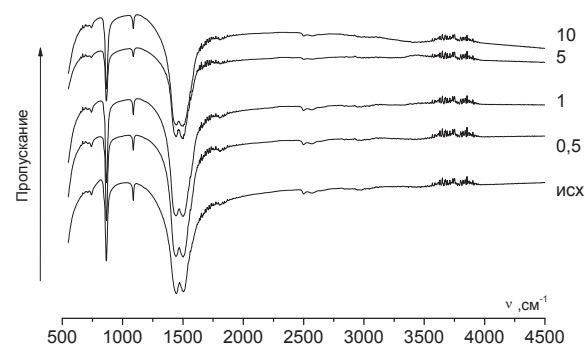


Рис. 5. ИК-спектры исходного карбоната лития и продуктов его механической активации

Как отмечалось выше, процесс механохимического синтеза сложных оксидов включает в себя термическую обработку механически активированных смесей реагентов, один из которых карбонат лития. Поэтому представляет интерес исследование процессов, происходящих при термической

обработке механически активированного карбоната лития. Для эксперимента был использован образец, полученный при активации карбоната лития в течение 10 мин. В качестве метода исследования был использован рентгенофазовый анализ *in situ*. Образец нагревался со скоростью 10 град/мин. до температуры измерения, во время измерения температура образца поддерживалась постоянной. Анализ рентгенограмм *in situ* свидетельствует о том, что повышение температуры отжига приводит к монотонному и достаточно существенному возрастанию величины ОКР, что свидетельствует о процессах кристаллизации твердого тела (рис. 6). Поведение микродеформаций при отжиге качественным образом отличается от изменения ОКР. Возрастание температуры отжига до 100 °С приводит к увеличению микродеформаций, последующее повышение температуры сопровождается снижением этой величины, что также говорит о процессах кристаллизации твердой фазы (рис. 7).

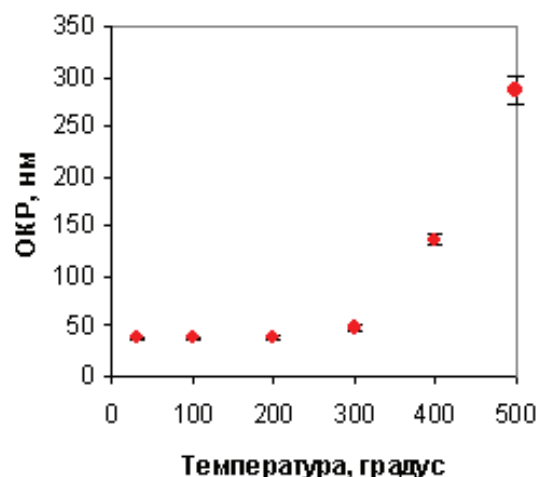


Рис. 6. Зависимость ОКР механически активированного карбоната лития от температуры термической обработки

Полученные данные позволяют предполагать следующую картину, происходящую при механиче-

ской активации карбоната лития и термической обработке продуктов активации. При механической активации происходит диспергирование твердого тела и образование агрегатов микронных размеров, содержащих субмикронные частицы карбоната лития. Механическая обработка приводит также к уменьшению размера кристаллитов и увеличению величины микродеформации. Нагревание механически активированного карбоната лития приводит к отжигу дефектной структуры твердого тела: увеличению размера ОКР во всем исследованном температурном интервале (до 500 °С), а также к снижению величины микродеформации при температурах отжига выше 300 °С. Полученные данные могут быть использованы для прогнозирования процессов, происходящих при механохимическом синтезе сложных оксидов.

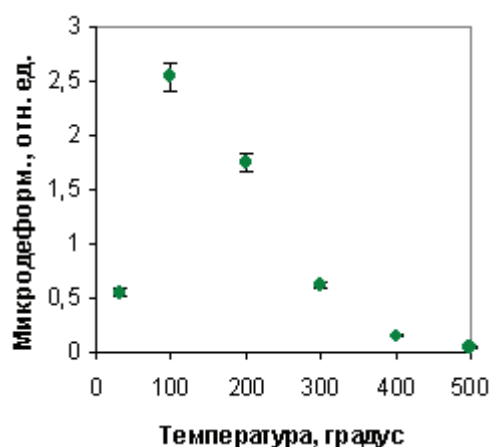


Рис. 7. Зависимость микродеформации механически активированного карбоната лития от температуры термической обработки

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2012–2013 гг.», междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 123, проекта ОХНМ № 5.7.8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gusev A.A., Isupov V.P., Avvakumov E.G. Mechanochemical synthesis of lithium niobate doped copper oxide // KONA, Powder and particle journal. – 2012. – P. 236.
2. Способ получения гамма-моноалюмината лития: пат. 2347749 Рос. Федерация. № 2007130969/15; заявл. 13.08.07; опубл. 27.02.09, Бюл. № 6.
3. Widatallah H.M., Berry F.J. The influence of mechanical milling and subsequent calcination on the formation of lithium ferrites // Journal of Solid State Chemistry. – 2002. – V. 164 (2). – P. 230–236.

Поступила 14.12.2012 г.