

Сравнительный анализ свойств лития в микро- и наноструктурах

Ву Кунь, Чжун Хаовэнь, Ван Бо

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

(634050, г. Томск, проспект Ленина, 30),

Научный руководитель: Ерофеева Галина Васильевна

Статья посвящена сравнительному анализу Li как в микро-, так и в наноструктурах: тип и параметр решетки прямой линии ОЦК-типа, обратной ГЦК. Приведено, что кристалл лития имеет поверхность Ферми, реальная поверхность Ферми лития замкнута и близка к сферической с максимальным отклонением $4,6 \pm 1,0\%$ от сферы. Указано, что несколько свойств Li в микро и наноструктурах различны. Коэффициент линейного теплового расширения уменьшается. Температура плавления имеет небольшое падение (от 181°C до 180°C). Активность наночастиц на поверхности велика, поэтому для плавления наноструктурированного металла нужна меньше температура. Характеристики прочности, а также точки кипения остаются неизменными. Квантовый размерный эффект оказывает основное влияние на изменение свойств Li. В конце описана технология производства и проанализировано влияние нанолитиевых материалов на производство ионно-литиевых аккумуляторов, Введен способ приготовления nano лития: источник лития раствор получают путем растворения растворимого в воде соль лития или гидроксид лития в воде и растворимый в воде дисперсию к раствору добавляют источника лития. Указаны , области применения нанолития.

Ключевые слова: тип решетки и параметры лития, зона Бриллюэна, поверхность Ферми, квантовый размерный эффект, нанопорошок, зона Бриллюэна.

Comparative analysis of the properties of lithium in micro and nanostructures

Wu Kun , Zhong Haowen , Wang Bo

National Research Tomsk Polytechnic University (634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30),

Scientific adviser: Galina Vasilyevna Erofeeva

Summary: The article is devoted to the comparative analysis of Li in both micro and nanostructures: the type and lattice parameter of the bcc-type straight line lattice, inverse of fcc. It is shown that a lithium crystal has a Fermi surface, the real Fermi lithium surface is closed and close to spherical with a maximum deviation of $4.6 \pm 1.0\%$ of the sphere. It is indicated that several properties of Li in micro and nanostructures are different. The coefficient of linear thermal expansion decreases. The melting point has a slight drop (from 181°C to 180°C). The activity of nanoparticles on the surface is high, so less temperature is needed to melt the nanostructured metal. Strength characteristics and boiling points remain unchanged. The quantum size effect has a major effect on the change in the properties of Li. At the end, the production technology is described and the influence of nano-lithium materials on the production of lithium-ion batteries is introduced. A method for preparing nano-lithium has been introduced: a lithium source solution is obtained by dissolving a water-soluble lithium salt or lithium hydroxide in water and a water-soluble dispersion. The application areas for nanolithium are indicated.

Keywords: lattice type and lithium parameters, Brillouin zone, Fermi surface, quantum size effect, nanopowder, Brillouin zone.

Введение:

Из всех щелочных металлов литий характеризуется самыми высокими температурами плавления и кипения ($180,54$ и 1340°C , соответственно), у него самая низкая плотность при комнатной температуре среди всех металлов ($0,533\text{ г/см}^3$, почти в два раза меньше плотности воды). Вследствие своей низкой плотности литий всплывает не только в воде, но и, например, в керосине. Маленькие размеры атома лития приводят к появлению особых свойств металла. Например, он смешивается с натрием только при температуре ниже 380°C и не смешивается с расплавленными калием, рубидием и цезием, в то время как другие пары щелочных металлов смешиваются друг с другом в любых соотношениях.

Тип решетки и параметры лития,

Металлический литий имеет кубическую объемноцентрированную решетку (координационное число 8), пространственная группа $I m\bar{3}m$, параметры ячейки $a = 0,35021$ нм, $Z = 2$.

На рисунках 1 представлены прямая и обратная решетки лития.

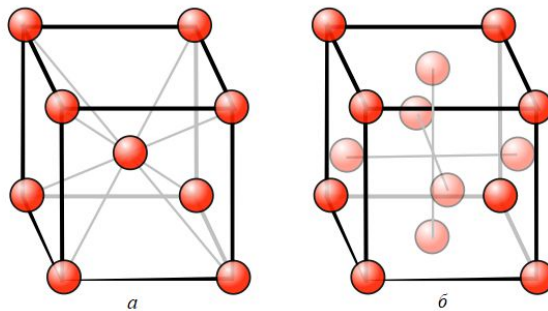


Рисунок 1 – Решетка ОЦК (а) и соответствующая ей обратная ГЦК решетка (б) лития

Поверхность Ферми и зона Бриллюэна лития

В математике и физике твердого тела первая зона Бриллюэна является однозначно определенной примитивной ячейкой в обратном пространстве. Точно так же, как решетка Браве делится в реальной решетке на ячейки Вигнера–Зейца, обратная решетка разбивается на зоны Бриллюэна. Границы этой ячейки задаются плоскостями, связанными с точками на обратной решетке. Важность зоны Бриллюэна вытекает из блоховского описания волн в периодической среде, в котором установлено, что решения могут быть полностью охарактеризованы их поведением в первой зоне Бриллюэна, что показано на рисунке 2.

Первая зона Бриллюэна (часто называемая просто зоной Бриллюэна) может быть построена как объем, ограниченный плоскостями, которые отстоят на равные расстояния от рассматриваемого узла обратной решетки до соседних узлов [1]. Альтернативное определение следующее: зона Бриллюэна — множество точек в обратном пространстве, которых можно достигнуть из данного узла, не пересекая ни одной брэгговской плоскости [2].

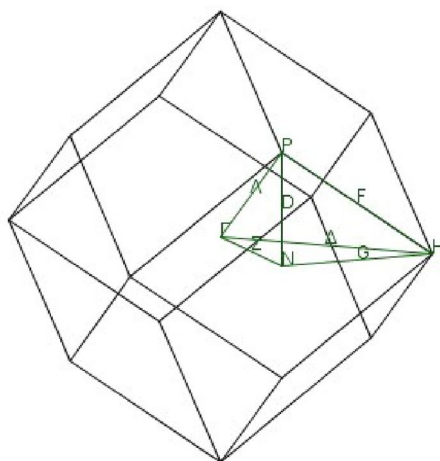


Рисунок 2 – Первая зона Бриллюэна для ОЦК решетки лития

На рисунке 3 приведена поверхность Ферми для лития.

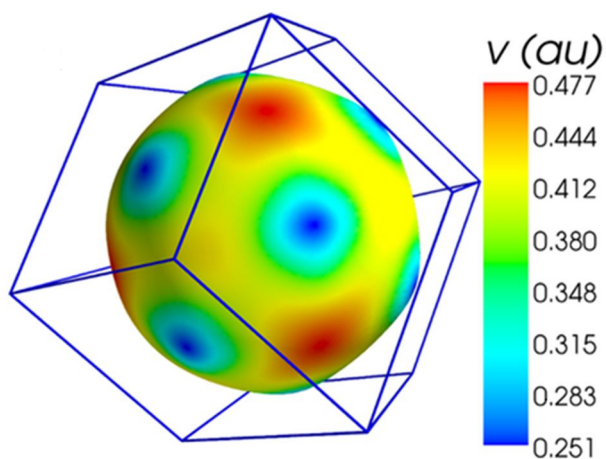


Рисунок 3 – Поверхность Ферми для лития [3]

Ферми поверхность лития закрыта и близка к сферической с максимальным отклонением $4,6 \pm 1,0\%$ от сферы.

Изменение свойств лития при переходе к наноразмерам

В таблице 1 представлена сравнительная характеристика некоторых физических свойств лития в микро- и наномасштабах.

Таблица 1 - Сравнение свойств лития в микро[4]- и наноструктурах [5]

Параметр	Микро	Нано	Размер, нм	Вид наноматериала
Плотность, г/см ³	0,530	0,534	50	Нанопорошок

Температура плавления, °С	181	180	50	Нанопорошок
Коэффициент линейного термического расширения, мкм/м·К	56	46	120	Нанокристалл

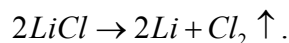
Из таблицы следует, что при переходе к наноразмерностям, по-видимому, только одно физическое свойство уменьшается (коэффициент линейного теплового расширения). Температура плавления имеет небольшое падение (от 181 ° С до 180 ° С). Активность наночастиц на поверхности велика, поэтому для плавления наноструктурированного металла нужна меньше температура. Характеристики прочности, а также точки кипения остаются неизменными. Возможно, потребуются изучить еще более дисперсные нанопорошки для проявления размерных эффектов.

Согласно статье, написанной Л. Хосом де Жонгом «Квантовые размерные эффекты в термодинамических свойствах металлических наночастиц» [6], эффекты квантового размера заставляют термодинамические свойства металлических наночастиц зависеть от того, имеют ли они нечетное или четное число электронов. Дальнейшие исследования свойств наночастиц лития по-прежнему крайне необходимы!

Технология получения

Способ приготовления нано лития, отличающийся тем, источник лития раствор сначала получают путем растворения растворимого в воде соль лития или гидроксид лития в воде и растворимый в воде дисперсию к раствору добавляют источника лития. Агент образует смешанный раствор, а затем спрей и рассеивает смешанный раствор через порт подачи и распределитель жидкости через порт подачи и распределитель жидкости в пористый наполнитель в заправочной зоне кольцевой вращающийся уплотненный слой. В то же время добавляли раствор CO₂ или водорастворимого карбоната.быстро и тщательно смешивая водорастворимую соль лития или раствор гидроксида лития с CO₂ газом или растворимого в воде водного раствора карбоната под действием центробежной силы, и частицы карбоната нано-литиевые, Выпускное отверстие кровати выгружают, а белый нано-карбонат лития (Li₂CO₃) Порошок, полученный после обработки фильтрации, промывки и сушки.[7]

В настоящее время для получения металлического лития его природные минералы или разлагают серной кислотой (кислотный способ), или спекают с CaO или CaCO₃ (щелочной способ), или обрабатывают K₂SO₄ (солевой способ), а затем выщелачивают водой. В любом случае из полученного раствора выделяют плохо растворимый карбонат лития Li₂CO₃, который затем переводят в хлорид LiCl. Электролиз расплава хлорида лития проводят в смеси с KCl или BaCl₂ (эти соли служат для понижения температуры плавления смеси):



В дальнейшем полученный литий очищают методом вакуумной дистилляции.

Применение

Известная японская компания "Toshiba" создала аккумуляторы, в которых используются нано-литиевые частицы. Он набирает 80% своей емкости всего за одну минуту зарядки. Конструкция еще нуждается в доработке, но фирма намерена начать серийный выпуск новых аккумуляторов уже в 2006 году. Они будут предназначены для электромобилей и портативного электроинструмента.

Новый тип литий-ионной батареи, которая в три раза превышает емкость существующей емкости и может заряжаться всего за шесть минут. Литий-ионные батареи называются потому, что ионы лития заряжаются и разряжаются между анодом и катодом основной батареи.

Анод был покрыт нанокристаллами титаната лития. Если активная площадь 1 грамма пористого углерода, из которого изготовлен анод, составляет около 3 квадратных метров, площадь ионного обмена увеличивается до 100 квадратных метров после нанесения покрытия на нанокристаллы.

Литий является материалом из которого изготавливают аноды химических источников тока и различного рода гальванических элементов с твердым электролитом, которые работают на основе неводных жидких и твердых электролитов.

Молибдат лития и кобальтат показали наилучшие свойства в эксплуатации и энергоёмкость в качестве положительно электрода в аккумуляторах из лития. Гидроксид лития является одним из компонентов, которые используют для изготовления щелочных аккумуляторов.

Литий используют для изготовления ракетного топлива, высокоэффективных лазеров на центрах свободной окраски, и для изготовления различной оптики.

Перхлорат лития является прекрасным окислителем. Сульфат лития применяют в дефектоскопии. Нитрат лития нашёл своё применение в пиротехнике.

Сплавы лития с различными металлами, например с золотом или серебром, являются весьма эффективными припоями. Также подобные сплавы используются в качестве перспективных материалов в космонавтике и авиации. Также на основе этого металла, создана специальная керамика, которая затвердевает при комнатной температуре, применяется она успешно в военной технике, металлургии и прогнозируется, что в ближайшее время она найдёт своё применение в термоядерной энергетике. Непревзойдённой прочностью обладает стекло на его основе.

В радиоэлектронике, кроме галлия и других сплавов используется триборат лития – цезия, как оптический материал.

Литий используется как в чёрной, так и в цветной металлургии. Применяется он для раскисления и повышения пластичности и прочности сплавов.

Карбонат лития считается наиважнейшим веществом при выплавке алюминия, и потребление его с каждым годом всё увеличивается.

Применение литию нашли и в ядерной энергетике. Например, гафниат лития, является одним из основополагающих веществ в составе эмали, которая предназначается для захоронения высокоактивных ядерных отходов, содержащих токсичное вещество плутоний.

Литий применяется и в термоядерной энергетике. И при сушке газов. И даже в медицине, так как его соли обладают лечебными свойствами.

Список литературы

1. Физическое материаловедение: Учебник для вузов. / Под общей ред. Б.А. Калина. Том 6. Конструкционные материалы ядерной техники. / Б.А. Калинин, П.А. Платонов, Ю.В. Тузов, И.И. Чернов, Я.И. Штромбах. – М.: НИЯУ МИФИ, 2012. – 736 с.
2. Физическое материаловедение: Учебник для вузов. / Под общей ред. Б.А. Калина. Том 1. Физика твердого тела. – М.: МИФИ. – 2012. – 635 с.
3. Физическое материаловедение: Учебник для вузов. / Под общей ред. Б.А. Калина. Том 5. Материалы с заданными свойствами. – М.: МИФИ. – 2012. – 635 с.
4. Американские элементы, микроуровни лития. [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://www.americanelements.com/li.html>
5. Американские элементы, литиевые наночастицы. [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://www.americanelements.com/lithium-nanoparticles-7439-93-2>
6. Y. Volokitin, J. Sinzig, L. J. de Jongh. Quantum-size effects in the thermodynamic properties of metallic nanoparticles / Nature volume 384, pages 621–623. 1996
7. Wan Chunrong, Ren Jianguo, He Xiangming. Способ получения нано лития карбоната/ Патент: CN 201010144824