

А. Підлужна¹, І. Григорчак¹, М. Никипанчук², С. Войтович³

Вплив інтеркаляційного модифікування структури тальку меледрітом на термодинамічні та кінетичні параметри літій-інтеркаляційних струмоутворюючих реакцій в катодах на його основі

¹Національний університет «Львівська політехніка», Інститут прикладної математики фундаментальних наук, Кафедра прикладної фізики та наноматеріалознавства, вул.Котляревського 1, Львів 79013 Україна, e-mail: ussurian@yahoo.com

²Національний університет «Львівська політехніка», Інститут хімії та хімічних технологій, Кафедра загальної хімії, вул.Котляревського 1, Львів 79013 Україна

³Кафедра медичної інформатики, медичної та біологічної фізики, Івано-Франківський Національний медичний університет, вул. Галицька 2, Івано-Франківськ 76018, Україна

Природний тальк було модифіковано за двома режимами шляхом відпалу з меледрітом при 400 °С та 800 °С впродовж 2 год із наступною відмивкою 0.1 М розчином нітратної кислоти та дистильованою водою. Досліджено вплив вказаної модифікації на параметри літійової інтеркаляції в катодах на основі досліджуваних тальків. Встановлено, що найкращим режимом модифікації є відпал тальку із меледрітом при 400 °С, що дозволяє зменшити опір стадії перенесення заряду та збільшити розрядну ємність до 650 мАгод/г.

Стаття постуила до редакції 03.05.2013; прийнята до друку 15.09.2013.

Вступ

Застосування в якості катодних матеріалів літійових джерел струму природних дешевих екологічно чистих матеріалів з високою електроємністю одиниці маси та об'єму являється одним з пріоритетних напрямків сучасних технологій енергоресурсозбереження. Певні спроби вже зроблені на цьому шляху [1, 2]. В роботі [2] показано принципову можливість реалізації в шаруватому тальку літій-катіонної струмоутворюючої реакції і приведено фазово-термодинамічний аналіз утворюваних сполук інтеркалювання. Намагання [2] покращити питомі характеристики відповідних джерел струму шляхом галогенної коінтеркаляції не дали очікуваного результату, ба навіть навпаки.

Спроби отримання сполук інтеркалювання тальку описані також в роботах [3, 4], в яких автори досліджували впровадження меледріту в міжшаровий простір. Зважаючи на те, що меледріт легко може бути деінтеркальований зі структури господаря ми поставили за мету вивчити застосування процедури інтеркаляція – деінтеркаляція для модифікування кристалічної ґратки тальку задля покращення кінетичних параметрів реакцій літійового інтеркаляційного струмоутворення. Цьому і

присвячена дана робота.

I. Експериментальна частина

Згідно з роботою [3] з метою інтеркаляційної модифікації структури було виготовлено гомогенну суміш 5-ти мікронної фракції тальку з меледрітом. Порошки було взято у масовому співвідношенні тальк: меледріт як 2:1. Зразки для модифікації сформовано пресуванням наважок суміші в таблетки дискової форми діаметром 8 мм та товщиною 10 мм. Зразки поміщено в кварцеві ампули та вакуумовано. Першу ампулу за I режимом модифікації витримано при температурі 400 °С впродовж 2 годин. Другу ампулу за II режимом модифікації витримано при температурі 800 °С впродовж 2 годин. Охолодження ампул відбувалось в режимі виключеної печі. Екстракцію гостьового компоненту з міжшарових областей мартиці-господаря проведено первинним відмиванням 0,1 М розчином нітратної кислоти HNO_3 , а потім дистильованою водою до нейтрального рН методом багаторазової декантациї.

Рентгеноструктурні дослідження тальку у вихідному стані та після легування проводились на

рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 із Cu_{Ka}

випромінюванням ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), монохроматизованим відбиванням від площини (200) монокристала LiF.

Дослідження електрохімічних особливостей літєвої інтеркаляції в катоди на основі синтезованих або модифікованих матеріалів здійснювали в триелектродній комірці, в якій як анод та електрод порівняння виступав металічний літєвий електрод, як електроліт використано 1 М розчин літій тетрафтороборату в *g*-бутиролактоні. Стабільність металічного літію та електроліту при виготовленні електрохімічних систем забезпечено проведенням усіх операцій в сухій інертній атмосфері.

Дослідження кінетичних параметрів процесу літєвої інтеркаляції здійснено із застосуванням методу імпедансної спектроскопії в діапазоні частот $10^{-2} \div 10^5$ Гц за допомогою вимірювального комплексу PGStat30, оснащеного FRA2 модулем виробництва фірми ESO CHEMIE (Нідерланди).

II. Результати та їх обговорення

Задля утворення інтеркальованої сполуки методика експерименту передбачає експонування матеріалу – господаря і гостьового компонента в температурному полі при 400°C (I режим) та при 800°C (II режим). Для виписування схеми інтеркаляційних реакцій насамперед необхідно проаналізувати стабільність реагентів за даних умов.

Згідно з [5 - 8] параметри I режиму забезпечують стабільність хімічного складу тільки тальку. Рентгенівський аналіз засвідчив, що при останній температурі рентгенодифрактограма меледриту трансформується до рентгенодифрактограми, яка відповідає структурі натрій фториду. Очевидно, що вакуумування інтенсифікуватиме процес розкладу Na_2SiF_6 на NaF та SiF_4 . Для II режиму порушується стабільність структури і матеріалу – господаря. За даними [9 - 12] в температурному інтервалі $500 \div 800^\circ\text{C}$ тальк починає губити свою кристалізаційну воду, а понад 800°C розпочинається його трансформація до структури енстатиту $MgSiO_2$.

З метою з'ясування особливостей трансформації структури при обидвох режимах проаналізуємо отримані рентгенодифрактограми (рис. 1). Порівняння рентгенограм вихідного та кислотообробленого при кімнатній температурі з наступною відмивкою тальку не виявило помітних змін в структурі. Вони з'являються після першої стадії інтеркаляційної модифікації – впровадження в тальк уже при 400°C гостьового компонента, природу якого слід ототожнити з SiF_4 , оскільки в продуктах взаємодії не виявлено дифракційних максимумів, що відповідають меледриту. При цьому слід зауважити, що натрій фторид, температура плавлення якого становить 995°C ,

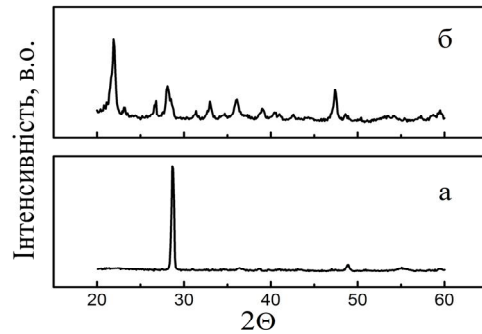


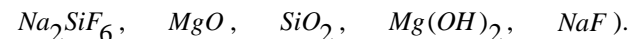
Рис. 1. Рентгенодифрактограма вихідного (а) та модифікованого за II режимом (б) тальку.

рентгеноспектрально не візуалізується за даних умов. Усі найінтенсивніші лінії в дифрактограмі інтеркалату



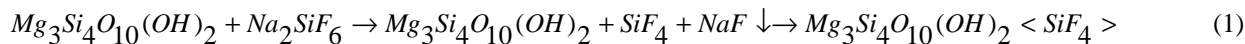
отриманого при 400°C , відповідають лініям вихідного тальку з тими ж відносними інтенсивностями (за виключенням ліній для кутів $2q = 20,9800^\circ$ та $45,8266^\circ$), проте незначно змішених в сторону більших кутів розсіювання. Після деінтеркаляції положення максимумів реверсують по кутовій осі (на $\Delta d \approx 0,02$), показуючи тим самим перехід від зменшення параметрів кристалічної ґратки до їх збільшення.

Для другого режиму проведення процесу рентгенодифрактограма змінюється більш радикально (рис. 1,б). При її аналізі насамперед перевірялась можливість розкладу вихідних сполук, а також, формування нових (вільних Mg і Si , MgF_2 ,



Співпадіння поодиноких ліній низької інтенсивності (без збереження відповідності у взаємній інтенсивності рефлексів) від зазначених сполук і відсутність для них найінтенсивнішого дифракційного максимуму, що відповідає міжплощинній віддалі рівній $4,04 \text{ \AA}$ дозволяє зробити два припущення. Перше з них полягає в тому, що найінтенсивніша дифракційна лінія *a* – кристобаліту відповідає міжплощинній віддалі рівній $4,04 \text{ \AA}$. Крім цього, на експериментальній дифрактограмі присутні майже всі дифракційні лінії *a* – кристобаліту, які відповідають міжплощинним віддалям (в \AA): $4,04, 3,13, 2,85, 2,48, 2,11, 2,02, 1,93, 1,87, 1,69, 1,61, 1,57, 1,49, 1,43, 1,40, 1,37, 1,34, 1,30, 1,27, 1,09$. Друге полягає в тому, що в тальку до найбільш інтенсвних теж відноситься лінія, яка відповідає міжплощинній віддалі рівній $4,04 \text{ \AA}$. Якщо допустити, що зазначена лінія є міжшаровою лінією (002) інтеркальованого тальку з періодом ідентичності $8,092 \text{ \AA}$, то повинні були б бути присутні міжшарові лінії з віддалями, що менші від періоду ідентичності у 3, 4, 5, 6, 7, 8 разів. На дифрактограмі дійсно присутні лінії, що відповідають міжплощинним віддалям (в \AA): $2,69, 2,02, 1,61, 1,34, 1,01$. Здавалось би, що невеликим цієї моделі є те, що в результаті інтеркалювання відбувається зменшення міжшарової віддалі. Але

таке зменшення не є дивним і часто зустрічається в інтеркаляційних процесах [13, 14]. На користь другої моделі може також служити зауважене зменшення об'єму матеріалу в процесі спікання в контексті відміченого вище збільшення параметрів



За другим режимом стадія інтеркаляційного впровадження не є завершальною, а представляє собою передуючу стадію подальших всеможливих фізико-хімічних взаємодій в системі господар-гість $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 < SiF_4 >$, та найімовірніше завершується утворенням сполуки автоінтеркалювання CAI, коли продукт взаємодії фторкремнієвої кислоти з тальком при 800 °C автоінтеркалюється у структуру модифікованого тальку.

Для дослідження впливу вказаного модифікування на параметри літєвої інтеркаляції в катоди на основі тальків було виміряно імпеданс літєвих елементів. На рис. 2 наведено загальний вигляд діаграм Найквіста процесів літій-катіонного впровадження при значеннях мольного літєвого навантаження $x = 3$ і $x = 8$ для вихідного (крива 1) та інтеркаляційно – модифікованого тальку при обидвох режимах (криві 2, 3).

Видно суттєвий вплив режимів меледрітно-інтеркаляційної модифікації на параметризацію залежностей $-\text{Im}(Z) = f\{\text{Re}(Z)\}$ при збереженні їх

кристалічної ґратки отриманого інтеркалату після його деінтеркаляції. Тоді виходячи з цього I режим інтеркаляції закінчується утворенням сполуки інтеркаляційного впровадження згідно схеми:

типового вигляду у порівнянні з інтеркаляційно немодифікованим тальком. Для визначення кінетичних параметрів літій-катіонної струмоутворюючої реакції було проведено комп'ютерне моделювання імпедансних залежностей за допомогою програми ZView-2. З метою параметричної ідентифікації в якості алгоритму з умовним входом була вибрана структура імпедансної моделі у вигляді, показаному на рис. 3.

В ній R_{in} - опір електроліту, серія послідовно під'єднаних ланок $R_{ct} \parallel C_{dl}$ і $R_1 \parallel C_1$ відображає перенесення заряду, відповідно, через межу: розчин електроліту/тальк і через міжзеренні бар'єри, при чому R_{ct} - опір стадії перенесення заряду, C_{dl} - ємність подвійного електричного шару. Ланка $R_t \parallel C_t \parallel W$ пов'язана з перенесенням заряду через шар активного матеріалу, при цьому: опір R_t відображає перенесення власних носіїв в об'ємі електроду; дифузійний імпеданс Варбурга W

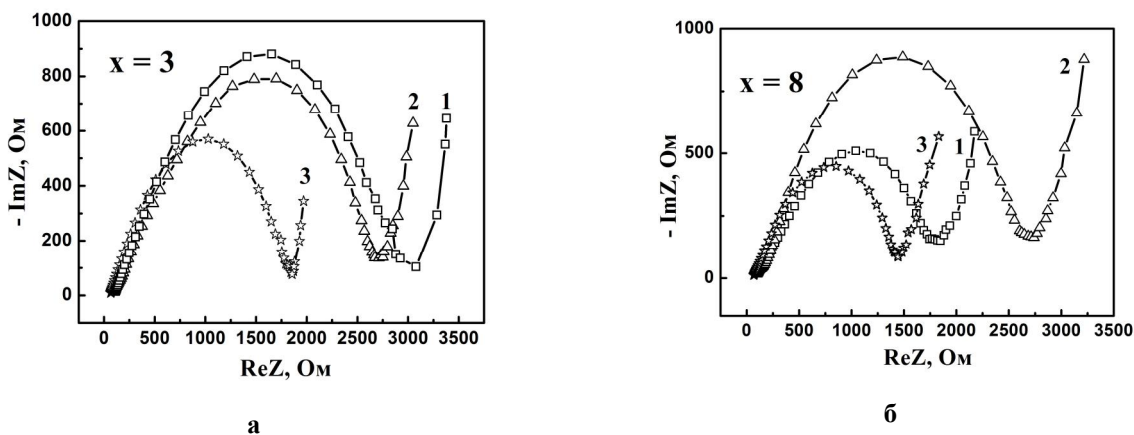


Рис. 2. Діаграми Найквіста процесу літєвої інтеркаляції при значеннях ступеня гостьового навантаження $x = 3$ (а) та $x = 8$ (б) для вихідного (1), модифікованого за I режимом (2) та за II режимом (3) тальків.

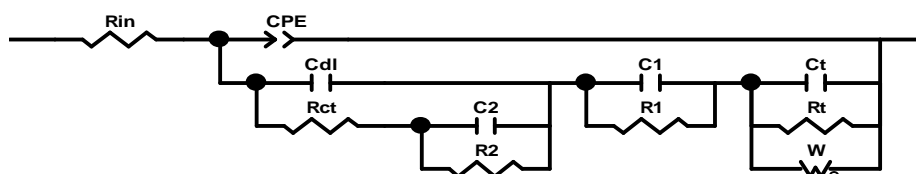


Рис. 3. Електрична еквівалентна схема процесу літєвої інтеркаляції в катоди на основі тальків модифікованих меледрітом.

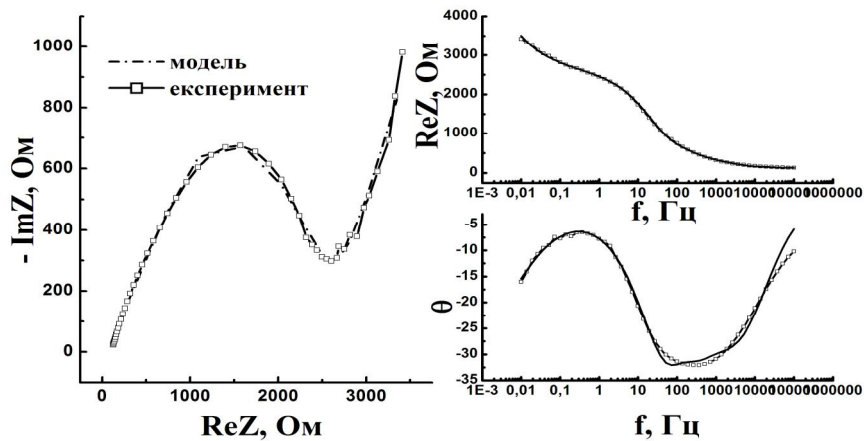


Рис. 4. Експериментальні діаграми Найквіста та Бодє процесу літєвої інтеркаляції модифікованого тальку та модельні криві отримані за схемою поданою на рис. 3.

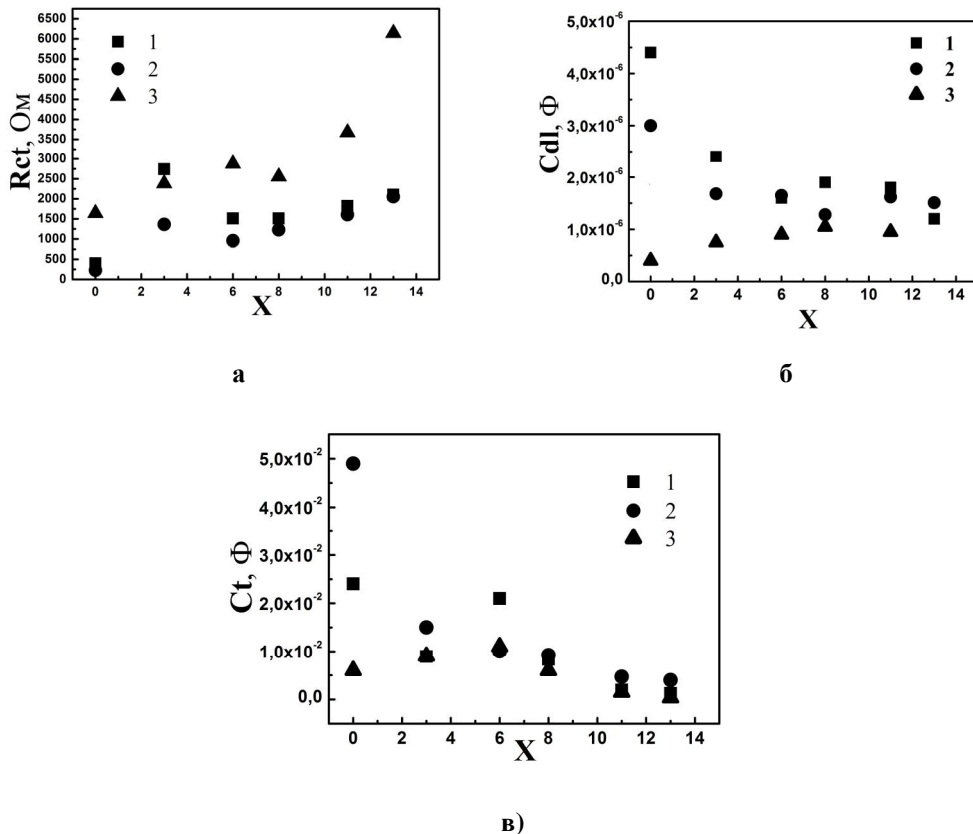


Рис. 5. Залежність опору стадії перенесення заряду R_{ct} (а), ємності подвійного електричного шару C_{dl} (б) та ємності матриці C_t (в) від ступеня літєвого гостьового навантаження x для вихідного (1) та інтеркаляційно модифікованого тальку за першим (2) та другим (3) режимами.

зумовлений концентраційною поляризацією при впровадженні літію; елемент C_t представляє ємність матриці, в яку роблять внесок ємність області просторового заряду в шарі тальку і геометрична ємність цього шару. Підланка $R_2 \parallel C_2$ вказує на

можливу двостадійність процесу впровадження літію. Елемент постійної фази CPE відображає пористість структури електроду [15]. На рисунку 4 показано ступінь співпадіння експериментальних та змодельованих імпедансних характеристик за схемою (рис. 3) на прикладі тальку з 13-мольним

Таблиця 1

Параметри електричної еквівалентної схеми процесу літєвої інтеркаляції в досліджувані тальки із різним ступенем літєвого гостьового навантаження

Параметри еквівалентної схеми	Матеріал	Ступінь літєвого гостьового навантаження X , г-екв/моль					
		$x = 0$	$x = 3$	$x = 6$	$x = 8$	$x = 11$	$x = 13$
R_1 Ом \times см ²	Вихідний	113,3	251,9	308,4	301,2	390,1	513,9
	I режим	131,6	274,4	234,4	141,6	147,8	183,6
	II режим	111,8	442,9	430,1	214,2	170,9	224,2
R_2 Ом \times см ²	Вихідний	132,2	279,8	212,7	298,0	454,6	980,6
	I режим	1028,8	848,2	390,0	194,0	155,0	-
	II режим	69,2	363,8	438,8	215,0	229,9	271,2
C_1 мкФ/см ²	Вихідний	6,500	3,900	0,850	1,170	1,070	0,870
	I режим	--	1,800	0,008	0,012	0,006	0,017
	II режим	5,370	0,730	1,010	0,027	0,063	0,009
C_2 мкФ/см ²	Вихідний	0,231	0,530	0,130	0,143	0,115	0,098
	I режим	0,018	0,270	0,370	0,700	0,990	0,450
	II режим	0,440	4,50	0,020	1,000	1,500	1,380

вмістом Li. Слід зазначити, що похибка по кожному параметру не перевищувала 2 - 3 %.

Визначені за результатами комп'ютерної параметричної ідентифікації значення параметрів R_{ct} , C_{dl} і C_t для різних ступенів літєвого гостьового навантаження вихідного (1) та інтеркаляційно модифікованого тальку за першим (2) та другим (3) режимами ілюструються рис. 5.

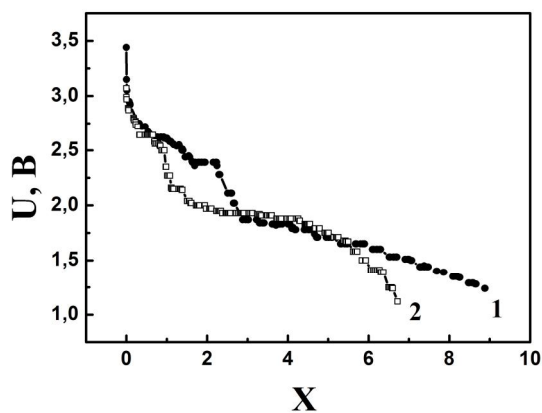


Рис. 6. Гальваностатична розрядна крива літєвих елементів з катодами на основі тальку модифікованого за I режимом (1) та II режимом (2).

Таблиця 2

Значення коефіцієнтів дифузії літію в вихідному та модифікованому меледритом тальку

Матеріал	Значення коефіцієнту дифузії D , см ² /с
Тальк вихідний	$1,46 \cdot 10^{-13}$
Тальк I режим	$5,6 \cdot 10^{-11}$
Тальк II режим	$1,6 \cdot 10^{-10}$

Числові значення R_1 , C_1 , R_2 та C_2 зведено в таблицю 1.

Співставляючи значення отриманих кінетичних параметрів, зменшення R_{ct} при II режимі інтеркаляційної модифікації слід пов'язати зі зниженням діелектричного екранування, спричиненого зменшенням вектора поляризації одиниці об'єму матеріалу для САІ. Така ситуація повинна ініціювати зменшення ємності подвійного електричного шару C_{dl} за рахунок зменшення діелектричної проникливості, підсилене ростом товщини ПЕШ межі розділу з електролітом, що і спостерігається на експерименті (рис. 5,б). У свою чергу зменшення діелектричного екранування спричиниться до росту сорбційної ємності, в крайньому разі, для початкових ступенів літєвої інтеркаляції на користь і свідчать дані, наведені в таблиці. Така тенденція не суперечить і поведінці ємності матриці C_t для значень ступеня літєвого навантаження $x > 3$. Однак для початкових ступенів літєвої інтеркаляції ріст C_t найімовірніше пов'язувати з переважанням геометричного внеску, зумовленого розвиненням активної поверхні над внеском від ємності області просторового заряду в САІ.

Використовуючи отримані імпедансні дані та результати термодинамічного аналізу за методом ЕРС (рис. 6) були розраховані коефіцієнти дифузії літію в досліджуваних матеріалах згідно формули [16]:

$$D = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{V_m}{s n F} \right)^2 \left(\frac{dE_{\hat{a}e}}{dx} \right)^2 \right\},$$

тут x - ступінь гостьового навантаження літію, s - коефіцієнт Варбурга, V_m - середнє арифметичне молярних об'ємів матеріалу катода і розрядженого катода, D - коефіцієнт дифузії, $E_{\hat{a}e}$ - напруга

розімкнутого кола елементу $Li_x\tilde{N}\dot{A}^2 / Li$.

Отримані числові значення коефіцієнтів дифузії, наведені в таблиці 2, засвідчили їх зростання більш як на три порядки після інтеркаляційної активації.

Висновки

Як видно, з практичної точки зору найбільш цінним є І режим модифікації тальку меледритом при

температурі 400 °С впродовж 2 годин, адже зменшення значення опору стадії перенесення заряду практично впродовж всього процесу літій-інтеркаляційної струмоутворюючої реакції та зростання коефіцієнту дифузії спричинятиме підвищення потужнісних параметрів відповідних літєвих джерел струму. Одночасно, порівняно з ІІ режимом, перший забезпечує зростання питомої ємності на 180 мАгод/г, досягаючи значення при розряді до 1,2 В 650 мАгод/г.

- [1] F.J. Anaissi, G.J.-F. Demets, H.E. Toma, A.C.V. Coelho, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 464, 48 (1999).
- [2] І.І. Григорчак, *Доповіді НАН України*, 6, 110 (2002).
- [3] H. Tateyama, S. Nishimura, K. Tsunematsu, K. Jinnai, Y. Adachi, M. Kimura, *Clays and Clay Minerals*, 40(2), 180 (1992).
- [4] H. Tateyama, H. Noma, S. Nishimura, Y. Adacha, M. Ooi, K. Urabe, *Clays and Clay Minerals*, 46(3), 245 (1998).
- [5] M. Nakahira, T. Kato, *Twelfth National Conference on Clays and Clay Minerals (Atlanta, JGeorgia; 1963)*, p. 21.
- [6] J.B. Holt, I.B. Cutler, M.E. Wadswart, *Twelfth National Conference on Clays and Clay Minerals (Atlanta, JGeorgia; 1963)*, p. 55.
- [7] J.H. Rayner, G. Brown, *Clays and Clay Minerals* 21, 103 (1973).
- [8] H.de Souza Santos, K. Yada, *Clays and Clay Minerals* 36(4), 289 (1988).
- [9] Kirak H. Yilmaz, S. Guler, C. Guler, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32, 1919 (1999).
- [10] M. Nakahira, T. Kato, *Twelfth National Conference on Clays and Clay Minerals (Atlanta, JGeorgia, 1963)*, p. 21.
- [11] M. Zhang, Q. Hui, X.J. Lou, S.A.T. Redfern, E.K.H. Salje, S.C. Tarantino, *American Mineralogist* 91, 816 (2006).
- [12] S. Petit, F. Martin, A. Wiewiora, P. Parseval, A. Decarreau, *American Mineralogist* 89, 319 (2004).
- [13] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин, И.К. Бдикин, С.Г. Титова, *Физика твердого тела* 42(9), 1567 (2000).
- [14] Ю.М. Вольфкович, Т.М. Сердюк, *Электрохимия* 38(9), 1043 (2002).
- [15] И.П. Черныш, И.И. Карпов, Г.П. Приходько, В.М. Шай, *Физико-химические свойства графита и его соединений (Наукова думка, Київ, 1990)*.
- [16] З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б.С. Саввова-Стойнова, В.В. Елкин *Электрохимический импеданс (Наука, Москва 1991)*.

A. Pidluzhna¹, I. Grygorchak¹, M. Nykypanchuk², S. Voitovych³

The Influence of Talc Intercalation Modification by Malladrite on Thermodynamic and Kinetic Parameters of Lithium-Intercalation Current Generation in Talc-Based Cathodes

¹Department of Applied Physics and Nanomaterial Science, Institute for Applied Mathematics and Fundamental Sciences, Lviv Polytechnic National University, Kotlyarevsky str. 1, Lviv, 79013 Ukraine, e-mail: ussurian@yahoo.com

²Department of General Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical Technologies, Lviv Polytechnic National University, Kotlyarevsky str. 1, Lviv, 79013 Ukraine

³Department for Biophysics, Informatics and Computers, Ivano-Frankivsk National Medical University, Galytska str 2, 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine

Natural talc was modified in two modes by annealing with malladrite at 400 °C and 800 °C for 2 h followed by washing with 0.1 M solution of nitric acid and distilled water. The effect of the modification on the parameters of lithium intercalation in talc based cathodes was investigated. As it was found the best mode of talc modification is the annealing with malladrite at 400 °C. It reduces the charge transfer resistance and leads to increase in specific capacity up to 650 mAh/g.

Keywords: talc, lithium electrochemical intercalation, impedance spectroscopy.