

І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, І.Ю. Костів,
І.І. Григорчак, У.Я. Джура

Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в гідроксид магнію

¹Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, e-mail: myrif@rambler.ru, тел: +38 0342 59-60-29
²Національний університет «Львівська Політехніка», вул. Степана Бандери, 12, м. Львів, 79013
e-mail: ivangr@rambler.ru

Вивчена електрохімічна інтеркаляція іонів літію в матеріал катоду гальванічного джерела, сформованого на основі дисперсного гідроксиду магнію з частинками нанометричного масштабу. Дослідні зразки $Mg(OH)_2$ відрізнялися між собою за розмірами частинок, формою та структурними параметрами. Їх одержували методом осадження, використовуючи у якості магнійвмісного прекурсора кристалогідрат $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ та сіль $NaMgF_3$.

З'ясовано, що струмоутворюючий процес у таких джерелах базується на впровадженні іонів літію в структурні канали гідроксиду магнію та заміщенні ними протонів гідроксильних груп.

Виявлений вплив морфологічного стану частинок гідроксиду магнію на струмогенеруючий процес.

При розряді джерела до напруги 1,5 В номінальну питому енергетичну ємність, рівну $872 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$, демонструє тільки катодний матеріал на основі пластинчастих частинок. Питома енергетична ємність джерел з катодами на основі тонких пластівчастих та сформованих із них трубчастих частинок $Mg(OH)_2$ значно нижча і становить відповідно $344 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ та $229 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$.

Низька енергетична спроможність катодів, виготовлених із даних матеріалів, пов'язана саме з морфологією частинок гідроксиду магнію, яка обумовлює невідгдану їх орієнтацію по відношенню до аноду.

Першочергове зв'язування іонів Li^+ кислотними хемосорбованими карбоксильними групуваннями на розвиненій поверхні пластівчастих та трубчастих частинок сприяє утворенню пасивуючого літійового покриття, яке приводить до стрімкого зменшення електрорушійної сили гальванічного джерела.

Ключові слова: електрохімічна інтеркаляція, катодні матеріали, гідроксид магнію, оксид магнію, морфологія частинок, шарувата структура, імпеданс, питома енергетична ємність.

Стаття постушла до редакції 05.04.2008; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ

Одержання високодисперсних гідроксидів металів з частинками нанометричного масштабу у вигляді трубок, стержнів, пелюсток, квіток або іншої форми та поглиблене вивчення їх фізико-хімічних властивостей дозволяють знайти нові області функціонального застосування таких матеріалів.

Гідроксид магнію використовується у якості абсорбента, наповнювача полімерних матеріалів [1,2], служить прекурсором для одержання оксиду магнію та складних оксидних систем – феритів [3], застосовується для виготовлення електродів літійових електрохімічних джерел електричної енергії [4].

У природі гідроксид магнію зустрічається у вигляді мінералу бруситу та у волокнистій різновидності – мінералу немаліту [3,5].

Синтетичний гідроксид магнію одержують переважно методом осадження. Він передбачає реакційну взаємодію розчину магнійвмісних солей –

$Mg(NO_3)_2$; $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; $MgSO_4$ із розчином гідроксидів лужних металів – $NaOH$; KOH або гідроксидом амонію – NH_4OH [3,6].

Кристалу $Mg(OH)_2$ належить тригональна сингонія [7]. Його елементарна комірка відповідає просторовій групі $R\bar{3}m$ (структурний тип CdI_2).

Кристалічна ґратка $Mg(OH)_2$ побудована із трьохшарових пакетів $HO - Mg - OH$ (рис. 1). Перший і третій шар кожного пакету містить аніони OH^- , які укладені в порядку, що відповідає щільній кульковій гексагональній упаковці. Між зазначеними шарами знаходиться шар із катіонів Mg^{2+} , причому катіони займають октаедричні пустоти, які утворені шістьма аніонами (по три із першого та третього шару).

Розмір і форма частинок гідроксиду магнію залежить від технологічних умов його одержання [8,9].

У процесі реакційної взаємодії водних розчинів $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ та $NaOH$ (рН середовища 10,5-12,0) в температурному інтервалі 20-80 °С формуються

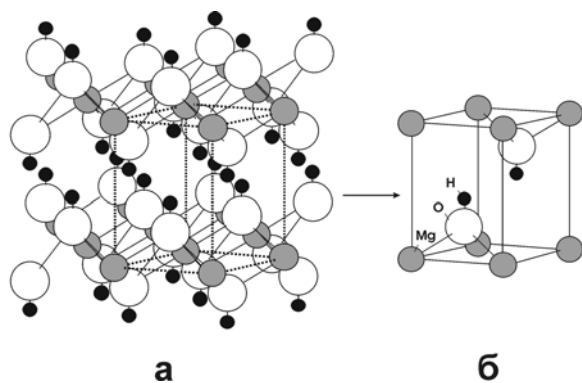


Рис. 1. Кристалічна гратка $Mg(OH)_2$ (а) та її ромбоєдрична комірка (б).

пластинчасті кристали нанометричного масштабу [6]. Розмір пластинчастих частинок, отриманих за таких умов, може становити 50-150 нм, а їх товщина 4-10 нм. Однак, під час синтезу значна доля частинок, що мають товщину < 4 нм скручуються у трубки діаметром 5-15 нм.

Ми з'ясували, що скручування пластинчастих кристалів здійснюється внаслідок хемосорбції на їх поверхні карбонатної кислоти із водного середовища [6]. Хемосорбовані на гранях (101) нанокристалів $-Mg-O-\overset{O}{\parallel}{C}-O-Mg-$ групи локально збільшують поверхневий натяг, що приводить до скручування тонких пластинок.

З'ясовано, що пластинчасті частинки $Mg(OH)_2$ не скручуються у трубки в тому випадку, коли відстань між сусідніми атомами кисню на поверхні нанокристалів буде рівною або меншою за довжину містка $O-C-O$ в молекулі CO_2 . Такі умови для збереження пластинчастої форми $Mg(OH)_2$ створюються при використанні у якості магнійвмісного прекурсора складної солі $NaMgF_3$. Велика швидкість конденсаційних процесів під час формування нанокристалів приводить до утворення вакансій у аніонній підгратці гідроксиду магнію. Зменшення в даному випадку величини параметрів комірки матеріалу забезпечує ненапружений стан хемосорбованим групам $-Mg-O-\overset{O}{\parallel}{C}-O-Mg-$.

Іншу форму частинок $Mg(OH)_2$, а саме у вигляді наноквіток, автори [10] отримували після реакційної взаємодії $MgCl_2$ і $CO(NH_2)_2$ в гідротермальних умовах. Характерно, що на початковому етапі синтезу утворюються сферичні частинки – цибулини з гладкою поверхнею, які сформовані із індивідуальних нанолістів.

Упродовж останнього десятиліття деякі гідроксиди металів стали об'єктами поглибленого вивчення їх електрохімічних властивостей з метою можливого використання в якості електродного матеріалу літєвих та літійонних електрохімічних джерел енергії [4,11,12].

За здатністю до повторної зарядки електрохімічні джерела можуть бути одноразового та багаторазового використання. Від'ємним електродом джерел одноразового використання є металічний літій. У

джерелах акумуляторного типу даний електрод переважно виготовляють із графітізованого вуглецю, в структурні канали якого впроваджені атоми літію. Хімічна формула такого матеріалу LiC_6 [13]. Через відсутність нульвалентного літію в перезаряджувальних джерелах їх називають літійонними.

Принцип роботи літєвих та літійонних джерел базується на інтеркаляційному механізмі струмоутворення.

При розряді неперезаряджуваного джерела відбувається розчинення літію на від'ємному аноді та впровадження іонів літію в структурні порожнини матеріалу позитивного катоду.

У літійонних гальванічних елементах катодне інтеркалювання та анодне деінтеркалювання літію здійснюється зворотно, тобто процеси заряду і розряду джерела зводяться до переносу іонів літію з одного електроду на інший.

За весь період вдосконалення літєвих та літійонних джерел електричної енергії для позитивного електроду запропоновано велику кількість неорганічних речовин. Серед них можна виділити галогени, галогеніди – I_2 , $(CF_x)_n$; сульфіді, селеніди та телуриди – Mo_6S_8 , CuS , Bi_2Se_3 , $InSe$, $GaSe$, Bi_2Te_3 ; оксиди металів – V_2O_5 , MnO_2 , CuO та інші [13,14].

Широке практичне використання мають джерела з катодами на основі діоксиду марганцю MnO_2 та сульфиду молібдену Mo_6S_8 . Питома енергетична ємність вказаних катодів відповідно складає $600 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ та $1000 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ [15].

Позитивний електрод сучасних літійонних гальванічних джерел виготовляють також на основі оксидів металів, здатних абсорбувати іони літію і утворювати шпінельні сполуки – $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$ [16]. Найбільшу питому енергетичну ємність мають електроди, виготовлені із шпінелі $LiCoO_2$ – $120 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$.

Недоліком катодних матеріалів на основі оксидів металів є неможливість здійснення повної деінтеркаляції літію. Для прикладу сполуку Li_xNiO_2 циклюють тільки в інтервалі $0,5 < x < 1,0$.

За структурними ознаками найбільш придатними для інтеркаляційних процесів струмоутворення є матеріали, що мають специфічну, а саме шарувату будову.

До матеріалів, що мають шарувату будову і добре себе зарекомендували в якості катодного матеріалу можна віднести природній та синтетичний тальк [17,18], оксид гідроксид титану $TiO(OH)_2$ [12].

Доступність протонів структурних гідроксильних груп ряду гідроксидів металів щодо їх обміну на іони лужних металів дозволяє вважати їх перспективними електродними матеріалами, що можуть замінити вугільні католи сучасних літійонних акумуляторів у зв'язку з їх недостатньо високою енергетичною спроможністю, схильністю до металізації, набуванням при інтеркаляції іонів літію і пов'язаним з цим можливим міжелектродним замиканням у процесі експлуатації джерела струму.

У ряді гідроксидів металів $Mg(OH)_2$ є недорогим і екологічно безпечним для людини і навколишнього

середовища, тому його доцільно досліджувати в першу чергу щодо можливого використання в якості електродного матеріалу.

У роботі ставилась мета дослідити електрохімічну інтеркаляцію літію в гідроксид магнію і з'ясувати вплив морфологічного стану частинок на процес струмоутворення.

I. Методи дослідження

Морфологію частинок гідроксиду магнію вивчали за їх зображенням, одержаним з допомогою електронного трансмісійного мікроскопа (ТЕМ) - прилад JEM-100 CX II. Прискорююча напруга при його роботі складала 100 кВ.

Рентгенографування дослідних зразків матеріалу проводили з допомогою дифрактометра ДРОН-4-0,7 у випромінюванні мідного аноду. Фокусування рентгенівських променів здійснювалось за схемою Брега-Брентано.

Інфрачервоні спектри (ІЧ спектри) дослідних зразків $Mg(OH)_2$ реєстрували з допомогою Фур'є-спектрометра Thermo Nicolet. Для цього наважку зразка (4 мг) змішували з KBr у співвідношенні 1:100, подрібнювали у вібраційному млині 10 хвилин. Із приготовленої суміші пресуванням формували прозору пластинку розміром $20 \times 5 \text{ мм}^2$.

Дослідні макети електрохімічних джерел на основі гальванічної пари $Li | Mg(OH)_2$ виготовлялися за трьохелектродною схемою.

Поляризаційний і порівняльний електроди розміром $10 \times 5 \times 0,5 \text{ мм}$ виготовляли із металевого літію, а активний електрод формували шляхом намазування робочої суміші на нікелеву сітку з подальшим ущільненням суміші з допомогою пресу. Робоча суміш містила 88 % гідроксиду магнію, 10 % ацетиленової сажі та 2 % зв'язуючої речовини.

В якості електроліту використовували одномолярний розчин $LiBF_4$ в γ -бутиролактоні.

Розрядження дослідних джерел струму здійснювали у гальваностатичному режимі при густині струму $20 \text{ мкА} \cdot \text{г}^{-1}$.

Кінетичні параметри електронно-діркового транспорту в досліджуваних матеріалах визначали методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот $10^{-2} \div 10^6 \text{ Гц}$ за допомогою вимірювального комплексу "AUTOLAB" фірми "ECO CHEMIE" (Голандія), використовуючи комп'ютерні програми FRA-2 та GPES. Отримані значення

використовувалися як вихідні для більш точного наближення $-\text{Im } Z = f(\text{Re } Z)$ - кривих за допомогою комп'ютерної програми обробки імпедансних спектрів "ZView-2".

II. Експериментальні результати та їх обговорення

Дослідні зразки гідроксиду магнію, що використовувалися у якості катодного матеріалу гальванічних джерел електричної енергії, відрізнялися між собою за розмірами частинок, формою та структурними параметрами (таблиця 1).

Магнієвмісними прекурсорами при одержанні в лабораторних умовах дослідних зразків $Mg(OH)_2$ служив кристалогідрат $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ класифікації «ч» (зразки 1 і 3) та складна синтетична сіль $NaMgF_3$ (зразок 2).

Особливістю процесу одержання частинок дослідного зразка 1 є те, що перед змішуванням водних розчинів магнієвмісного прекурсора та NaOH їх охолоджували до температури $0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Осаджений продукт відмивали від NaCl дистильованою водою і висушували при температурі $120 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 2 годин.

Температура реакційного середовища під час синтезу зразків 2 та 3 становила відповідно $20 \text{ }^\circ\text{C}$ та $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Оскільки товщина частинок дослідного зразка 1 в 4-5 разів перевищує товщину зразків 2 та 3 ми віднесли частинки першого зразка до пластинчастого типу, а частинки зразків 2 та 3 до пластівчастих, оскільки вони легко скручуються та згинаються під дією зовнішніх сил.

Розмір пластинчастих та пластівчастих частинок дослідних зразків 1 та 2 визначали в площині грані (101) за зображеннями, одержаними за допомогою ТЕМ (рис. 2), а їх товщину розраховували за об'ємно усередненою формою, одержаною апроксимацією дифракційного профілю рефлексів на рентгенограмах дослідних зразків (рис. 3) [19].

При виготовленні катоду літійового гальванічного джерела використали також MgO (зразок 4) з частинками кубічної форми (рис. 2, в). Оксид магнію отримували прожарюванням $Mg(OH)_2$ (зразок 3) при температурі $900 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 1 години.

Кристалу MgO належить кубічна структура типу NaCl. Дана структура забезпечує найщільнішу

Таблиця 1

Структурні та морфологічні параметри дослідних зразків

№ зразка	Вміст основної фази в матеріал, %	Форма частинок	Просторова група кристалу	Параметри комірки, Å		Розміри частинок, нм			
				a	c	L	h	l	d
1	$Mg(OH)_2$ -100	пластинчаста	$P\bar{3}m1$	3,1436	4,7710	40÷50	13÷18	-	-
2	$Mg(OH)_2$ -85,5	пластівчаста	$P\bar{3}m1$	3,1153	4,7568	20-80	3,6	-	-
3	$Mg(OH)_2$ -99,4	трубчаста	$P\bar{3}m1$	3,1441	4,7854	-	-	80-150	8÷15
4	MgO - 100	кубічна	$Fm\bar{3}m$	4,2225	-	30÷50	30÷50	-	-

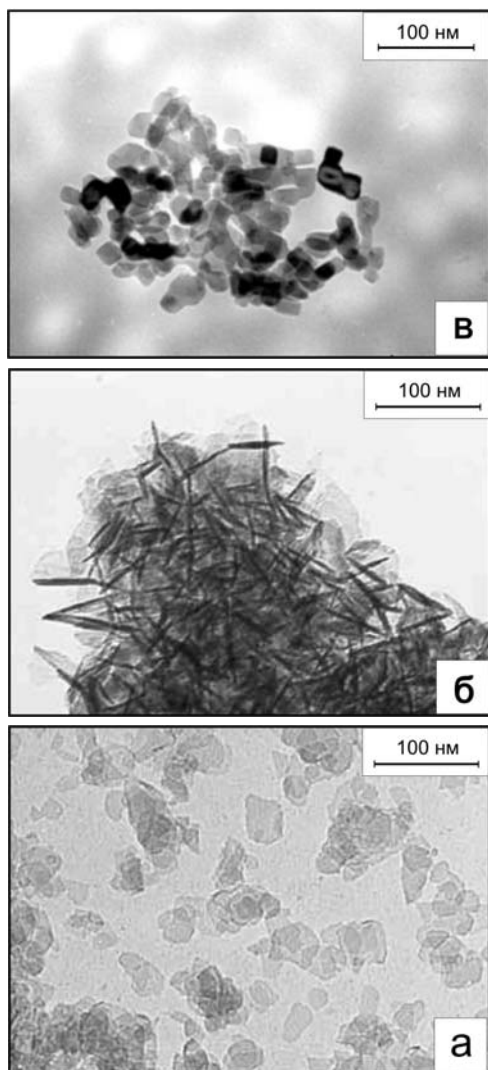


Рис. 2. Фотографічні зображення частинок дослідних зразків гідроксиду магнію 2(а), 3(б) та оксиду магнію 4(в).

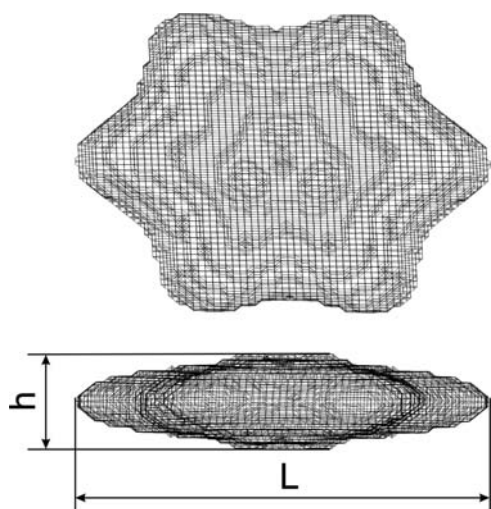


Рис. 3. Об'ємно усереднена форма частинки $Mg(OH)_2$, отримана методом апроксимації дифракційного профілю рефлексів на дифрактограмі зразка 1.

кубічну упаковку O^{2-} . У її октаедричних пустотах, що знаходяться посередині ребер і в центрі куба, розташовані Mg^{2+} [20].

Сорбційними центрами для зв'язування іонів Li^+ під час інтеркаляційного процесу можуть бути аніонні вакансії в об'ємі частинок або на їх поверхні.

На рисунку 4 приведені ІЧ спектри дослідних зразків $Mg(OH)_2$ та MgO . Коливання зв'язку $Mg - O$ в

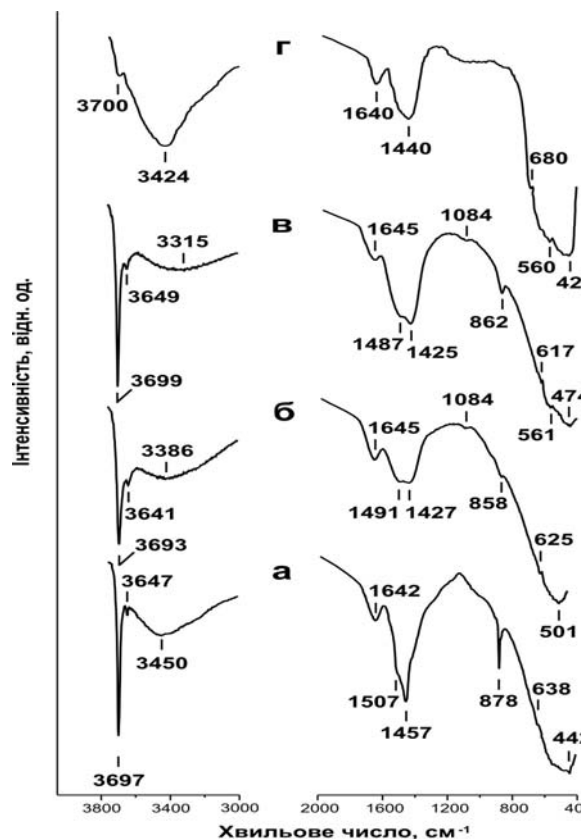


Рис. 4. ІЧ спектри дослідних зразків $Mg(OH)_2$ 1(а), 2(б), 3(в) та MgO 4(г).

спектрах гідроксиду магнію та оксиду магнію реєструються в частотному інтервалі $800-400\text{ cm}^{-1}$ [6]. Найбільш виразно в спектрах $Mg(OH)_2$ записуються валентні та деформаційні коливання зв'язку $O - H$, структурних гідроксилів $3699-3693\text{ cm}^{-1}$ та $1645-1642\text{ cm}^{-1}$; валентні коливання зв'язку $O - H$ гідроксилів карбоксильного іона $[HCO_3]^-$ ($3649-3641\text{ cm}^{-1}$); вироджені асиметричні коливання зв'язку $C - O$ карбоксильного ($1457-1425\text{ cm}^{-1}$) та карбонатного $[CO_3]^{2-}$ ($1507-1487\text{ cm}^{-1}$) іонів.

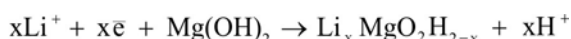
Симетричні позаплощинні деформаційні коливання карбонатного іона реєструються при $878-852\text{ cm}^{-1}$, а площинні при $638-617\text{ cm}^{-1}$.

Смуга при 1084 cm^{-1} у спектрі зразка 3 обумовлена розщепленням вироджених асиметричних коливань зв'язку $C - O$ та площинних деформаційних коливань карбонатного іона [21].

Аналізуючи одержані експериментальні результати, можна виявити взаємозв'язок між структурними параметрами комірки $Mg(OH)_2$ та частотою валентних коливань структурних гідроксильних груп. Із зменшення параметрів

комірки дослідних зразків 1-3 знижується частота валентних коливань ОН груп. Зменшення величини параметрів комірки в дослідних зразках 1 і 2 у порівнянні із значеннями параметрів зразка 3, пов'язане з утворенням вакансій у аніонній підгратці гідроксиду магнію внаслідок швидкого перебігу конденсаційних процесів під час рідкофазного синтезу [6].

Струмогенеруючий процес у літєвому гальванічному джерелі з катодом на основі гідроксиду магнію здійснюється в результаті заміщення протонів H^+ гідроксильних груп $Mg(OH)_2$ на іони літію згідно рівняння



Шарувата будова кристалу $Mg(OH)_2$ повинна сприяти легкому доступу іонів Li^+ до всіх ОН груп матеріалу для здійснення іонообмінного процесу.

Молярну кількість впровадженого літію x визначали за рівнянням

$$x = (nF)^{-1} \frac{MIt}{m} \quad (1)$$

У даному рівнянні n – кількість електронів атома матеріалу аноду, що задіяна в окислювально-відновному процесі; F – стала Фарадея; M і m – молярна маса та маса катодного матеріалу; I – розрядний струм; t – час розрядки.

За відомим значенням x визначали величину енергетичної ємності катодного матеріалу

$$c = \frac{xnF}{M} \quad (2)$$

Розрахована за даним рівнянням максимальна питома енергетична спроможність катоду літєвого гальванічного джерела, виготовленого із $Mg(OH)_2$ складає $918 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$.

Залежності електрорушійної сили E гальванічних джерел від кількості впровадженого літію x у матеріалу катоду приведені на рисунку 5.

Стаціонарний потенціал гальванічної системи $Li | Mg(OH)_2$ при $x=0$ рівний $2,9 \text{ В}$. Однак в джерелах з катодами, сформованих із трубчастих та пластівчастих частинок $Mg(OH)_2$, вже на самому початку інтеркаляційного процесу ($0,1 x$) різко зменшується е.р.с. до $2,7 \text{ В}$, а при подальшому зростанні концентрації впровадженого літію до $0,3 x$ (зразок 3) та $0,6 x$ (зразок 2) E знижується до $2,5 \text{ В}$.

При зменшенні електрорушійної сили в даних джерелах до $1,5 \text{ В}$ питома енергетична ємність катодних матеріалів відповідно склала $229 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ ($0,5 x$) та $344 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ ($0,75 x$).

Значно більшу енергетичну спроможність демонструє катодний матеріал на основі пластівчастих частинок $Mg(OH)_2$ (зразок 1). Гальванічне джерело із даним катодом у інтервалі від $0,3 x$ до $1,5 x$ знижує свою електрорушійну силу з $2,5 \text{ В}$ тільки на $0,2 \text{ В}$.

Питома енергетична ємність катодного матеріалу, при розряді джерела до $E = 1,5 \text{ В}$, становить $872 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ ($1,9 x$).

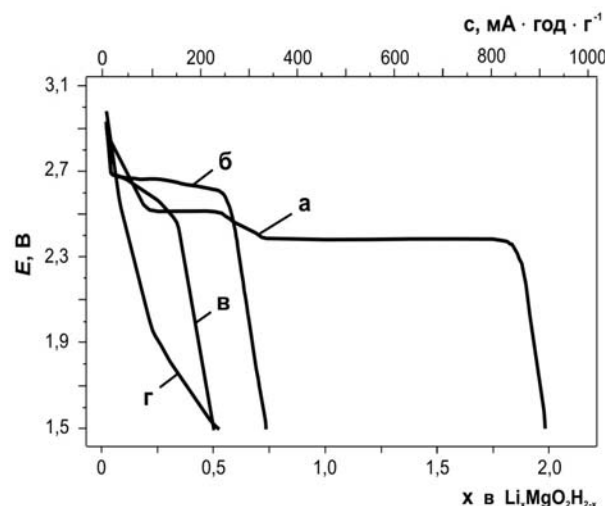


Рис. 5. Залежність електрорушійної сили E гальванічного джерела від молярної концентрації іонів Li^+ у катодному матеріалі на основі дослідних зразків $Mg(OH)_2$ 1(а), 2(б), 3(в) та MgO 4(г).

Одержані експериментальні результати засвідчують значний вплив на струмогенеруючий процес морфологічного стану частинок $Mg(OH)_2$.

Катодний матеріал на основі MgO (зразок 4) показує найнижчу струмогенеруючу спроможність. Стаціонарний потенціал такого джерела на початку інтеркаляційного процесу рівний $2,97 \text{ В}$. Вже при $0,25 x$ E джерела складає $1,9 \text{ В}$, а при $0,5 x$ знижується до $1,5 \text{ В}$.

Низька питома енергетична ємність катоду на основі оксиду магнію ($c = 200 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$) пов'язана з малою кількістю в об'ємі частинок сорбційних центрів для зв'язування іонів Li^+ . Струмоутворення в даному матеріалі переважно здійснюється за участю поверхневих ОН груп. Заповнення адсорбційних центрів поверхні іонами літію пасивує поверхню кристалу і приводить до стрімкого зниження електрорушійної сили гальванічного джерела.

Номінальна струмогенеруюча активність катодного матеріалу забезпечується тільки при використанні гідроксиду магнію із частинками пластинчастої форми.

Розглянемо за яких обставин морфологічний стан частинок може впливати на інтеркаляційний процес.

Шарувата кристалічна структура $Mg(OH)_2$ обумовлює найлегший доступ іонам Li^+ тільки через бокові грані гексагональних кристалів.

У пластівчастих кристалах дослідного зразка 2 площа усіх бокових граней складає лише шосту частину від площі граней (101). За таких обставин доцільно, щоб пакети пластівчастих або в'язки трубчастих частинок своїми боковими гранями були зорієнтовані в катоді паралельно до аноду, тобто в зручній позиції для проникнення іонів Li^+ в структурні канали матеріалу. Однак, під час формування катоду, що здійснюється шляхом пресування порошкової композиції, пластівчасті або трубчасті частинки орієнтуються переважно

перпендикулярно до напрямку стиснення матеріалу. Бокові грані пластівчастих та трубчастих частинок за даних обставин зорієнтовані в катоді переважно перпендикулярно до аноду.

У пластинчастих частинках площа бокових граней співрозмірна з площею базових граней. Частинки такої форми менш схильні міняти свою орієнтацію під час формування катодного електроду.

Таким чином низька енергетична спроможність катодів сформованих із пластівчастих та трубчастих частинок $Mg(OH)_2$ може бути пов'язана з не вигідною їх орієнтацією щодо аноду в гальванічному джерелі. У зв'язку з цим можна спрогнозувати, що найбільш придатним матеріалом для виготовлення катодів літєвих гальванічних джерел енергії буде гідроксид магнію з частинками у формі гексагональних призм із висотою співрозмірною або більшою за розмір базової грані (101).

Дослідження комплексного імпедансу гальванічного джерела з катодом на основі дослідного зразка 2 були проведені у двох концентраційних інтервалах гостьового навантаження катодного матеріалу $0 \leq x \leq 0,3$ та $0,5 \leq x \leq 0,75$.

Діаграми Найківста на рис. 6 вказують на те, що перебіг струмоутворюючих процесів носить кінетичний характер.

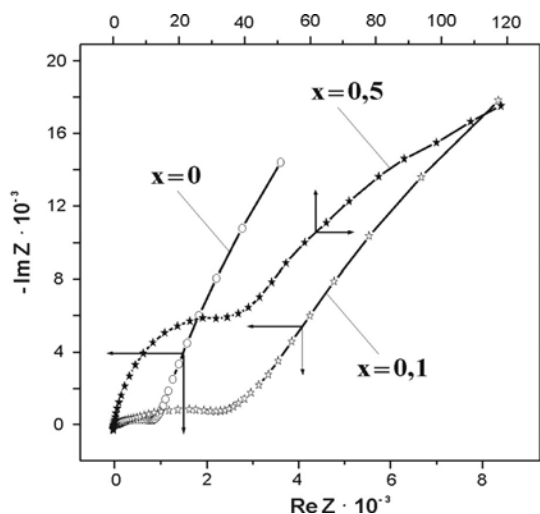


Рис. 6. Імпедансна діаграма катодного матеріалу на основі $Mg(OH)_2$ (зразок 2) із різним молярним вмістом іонів літію.

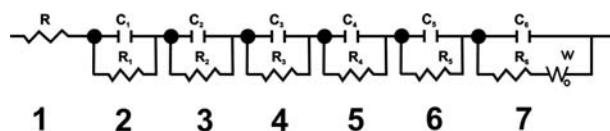


Рис. 7. Модель Войта.

Враховуючи можливість формування пасиваційних плівок на поверхні літєвого аноду та на поверхні частинок катодного матеріалу в якості алгоритму комп'ютерної ідентифікації комплексного імпедансу вибрана електрична еквівалентна схема,

зображена на рис. 7. Послідовно з'єднані в ній ланки, згідно моделі Войта [22] відображають перенесення заряду через електроди та електроліт (ланка 1); пасиваційну плівку на літєвому аноді (ланка 2); межу розділу електроліту та пасиваційну плівку на катоді (ланка 3); пасиваційну плівку на поверхні частинок гідроксиду магнію (ланка 4); межу розділу між пасиваційною плівкою та матеріалом $Mg(OH)_2$ (ланка 5); міжзернові бар'єри (ланка 6) та об'єм частинок гідроксиду магнію (ланка 7).

Окремі ланки еквівалентної схеми, крім елемента постійної фази R, містять ємнісний елемент C, який моделює акумулювання заряджених частинок. Імпеданс Варбурга W в ланці 7 параметризує дифузійні процеси в об'ємі частинок $Mg(OH)_2$.

Результати моделювання вибраної еквівалентної схеми дали добре співпадання з експериментальними даними. Відносна похибка параметризації складала 4-7 %, а коефіцієнт Крамерса-Кроніга не перевищував значення $5 \cdot 10^{-5}$.

Поведінку основних кінетичних параметрів при електрохімічній інтеркаляції іонів Li^+ в катодний матеріал ілюструють залежності на рис. 8-11.

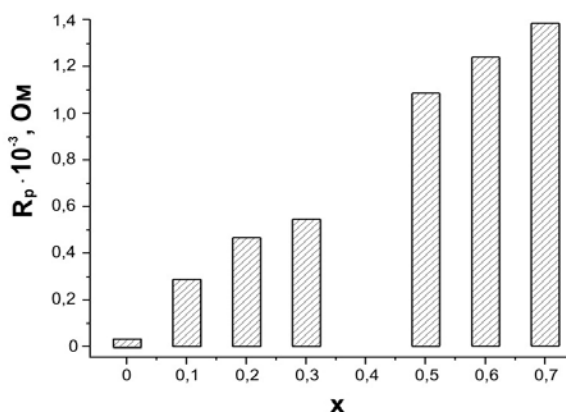


Рис. 8. Залежність опору пасиваційною плівки на поверхні частинок гідроксиду магнію від молярного вмісту літію в матеріалі катоду.

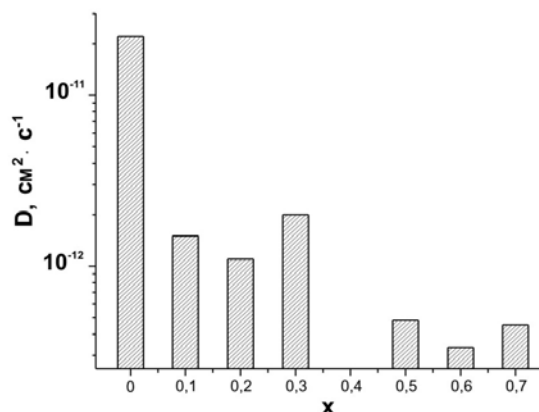


Рис. 9. Залежність коефіцієнта дифузії іонів літію від ступеня інтеркаляції катодного матеріалу.

З'ясувалося, що із зростанням молярного вмісту іонів Li^+ в матеріалі катоду монотонно збільшується

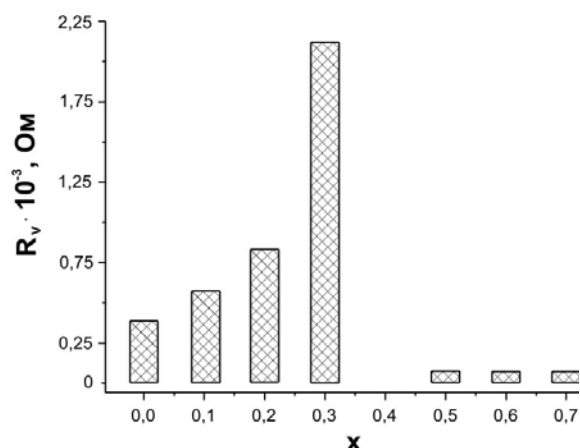


Рис. 10. Залежність опору перенесення заряду в об'ємі частинок гідроксиду магнію від молярного вмісту літію в матеріалі катоду.

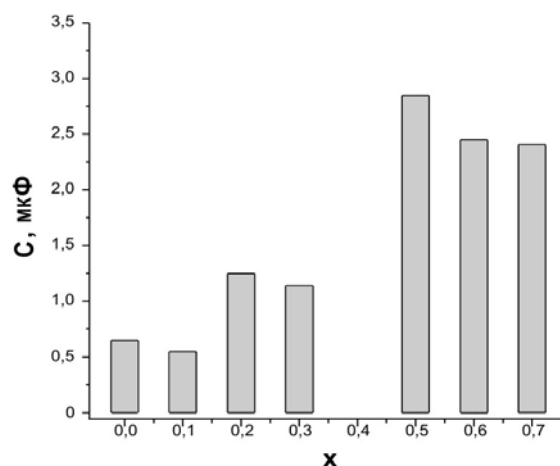


Рис. 11. Залежність ємності просторового заряду частинок гідроксиду магнію від ступеня інтеркаляції катодного матеріалу.

опір пасиваційного шару R_p на частинках $Mg(OH)_2$ (рис. 8), а коефіцієнт дифузії D іонів літію зменшується (рис. 9). Дуже велике його значення на початку інтеркаляційного процесу у поєднанні з низьким значенням опору перенесення заряду R_v в об'ємі частинок гідроксиду магнію (рис. 10) вказує на хороші кінетичні умови перебігу струмоутворюючої реакції. Характерно, що із зростанням концентрації впровадженого літію до $0,3 \times R_v$ збільшується, а в інтервалі $0,5 \leq x \leq 0,7$ різко зменшується.

Ємність просторового заряду C_v частинок $Mg(OH)_2$ за таких умов немонотонно зростає (рис. 11). Під час електрохімічної інтеркаляції іонів Li^+ в структуру гідроксиду магнію здійснюється заміщення протонів H^+ гідроксильних груп в об'ємі частинок та на їх поверхні. Однак, на поверхні частинок крім гідроксильних груп, зв'язаних безпосередньо з Mg^{2+} , знаходяться ОН групи, що належать хемосорбованим групуванням $[HCO_3]^-$. Кислий характер карбоксильного іона обумовлює

активну участь у іонообмінному процесі якраз гідроксильної групи зазначеного групування. Зв'язування іонів літію карбоксильними групуваннями та створення пасивуючого літійового покриття на поверхні зазначених частинок вже на початку інтеркаляційного процесу суттєво зменшує міжелектродний потенціал.

Таким чином, наявність хемосорбованих карбоксильних груп на поверхні гідроксиду магнію та специфічний морфологічний стан частинок обумовлюють суттєве зниження енергетичної спроможності катодного матеріалу на його основі.

Висновки

Струмоутворення в гальванічних джерелах з катодами на основі гідроксиду магнію базується на інтеркаляції іонів літію у структурні канали матеріалу та заміщенні протонів гідроксильних груп на іони Li^+ .

Виявлений вплив морфологічного стану частинок гідроксиду магнію на струмогенеруючий процес.

Катодний матеріал на основі пластинчастих частинок $Mg(OH)_2$ при розряді джерела до 1,5 В має питому енергетичну ємність рівну $872 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$. Питому енергетичну ємність джерел з катодами на основі тонких пластівчастих та сформованих із них трубчастих частинок гідроксиду магнію значно нижча і становить відповідно $344 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ та $229 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$.

Низька енергетична спроможність катодів, виготовлених із даних матеріалів, пов'язана саме з морфологією частинок гідроксиду магнію, яка обумовлює невідгідну їх орієнтацію по відношенню до аноду.

Першочергове зв'язування іонів Li^+ кислими хемосорбованими карбоксильними групуваннями на розвиненій поверхні пластівчастих та трубчастих частинок сприяє утворенню пасивуючого літійового покриття, яке приводить до стрімкого зменшення електрорушійної сили гальванічного джерела.

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи;

Челядин В.Л. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Коцюбинський В.О. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Григорчак І.І. – доктор технічних наук, професор кафедри інженерного матеріалознавства і прикладної фізики;

Костів І.Ю. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної і аналітичної хімії;

Джура У.Я. – аспірант кафедри теоретичної і прикладної хімії.

- [1] M. K. Mondal Absorption equilibria of dilute sulphur dioxide in Mg(OH)₂ slurry // *Fluid phase equilibria*, 262(1-2), pp. 111-120, (2007).
- [2] Jianping Lv, Longzhen Qiu and Baojun Qu. Controlled synthesis of magnesium hydroxide nanoparticles with different morphological structures and related properties in flame retardant ethylene-vinyl acetate blends // *Nanotechnology*, 15, pp. 1576-1581 (2004).
- [3] В.П. Чалый. *Гидроокиси металов* (Закономерности образования, состав, структура и свойства). Наукова думка, Киев. 160 с. (1972).
- [4] *Джерело електричного струму: Пат. №46973 А (Україна), Н01М4/10, 4/36 /* І.І. Григорчак, І.М. Будзуляк, Б.К. Остафійчук, В.Б. Орлецький, І.Ф. Миронюк, Р.В. Ільницький, Р.П. Лісовський (Україна).– №2001010485; Заявлено 23.01.2001; Опубл. 17.06.2002, Бюл. № 6. – 4.129с.
- [5] V.A. Perpelitsyn, T.I. Boriskova, É.K. Shtern and Yu.M. Galkin. Mineral composition and microstructure of brucite from the Kul'dursk deposits // *Refractories and Industrial Ceramics*, 29(3-4), pp. 155-161 (1988).
- [6] І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, І.Ю. Костів, У.Я. Джура // *Вісник Національного університету «Львівська Політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 609, сс. 404-412 (2008).
- [7] D.M. Sherman. Hartree-Fock band structure, equation of state, and pressure-induced hydrogen bonding in brucite, Mg(OH)₂ // *American Mineralogist*, 76, pp. 1769-1772 (1991).
- [8] H.J. Wu, L. Xiang, Y.C. Jin, Y. Jin. Preparation of highly-dispersed Mg(OH)₂ powders and influence factors // *Journal of Inorganic Materials*, 19(5): 1181-1185, 2004.
- [9] C. Henrist, J.-P. Mathieu, C. Vogels, A. Rulmont and R. Cloots. Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in dilute aqueous solution // *Journal of Crystal Growth*, 249(1-2), pp. 321-330 (2003).
- [10] Chenglin Yana, Dongfeng Xuea, Longjiang Zoub, Xiaoxing Yana and Wen Wang. Preparation of magnesium hydroxide nanoflowers // *Journal of Crystal Growth*, 282(3-4), pp. 448-454 (2005).
- [11] І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Р.В. Ільницький, І.І. Григорчак. Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в Mg(OH)₂ // *Тезиси докладов XXII научної конференції стран СНГ «Дисперсные системы»*, Одесса, 18-22 сентября, 2006. сс. 236-237.
- [12] І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Р.В. Ільницький, В.О. Коцюбинський, У.Я. Джура. Синтез, будова та електрохімічні властивості рентгеноаморфного H₂TiO₃ // *Фізика і хімія твердого тіла*, 9(1). сс. 36-50 (2008).
- [13] А.С. Фиалков. *Углерод: межслоевые соединения и композиты на его основе*. Аспект Пресс, Москва, 718 с. (1997).
- [14] А.М. Скундин, О.Н. Ефимов, О.В. Ярмоленко. Современное состояние и перспективы развития исследованый литиевых аккумуляторов // *Успехи химии*, 71(4), сс. 378-398 (2002).
- [15] А.Л. Львов. Литиевые химические источники тока // *Соросовский образовательный журнал*, 7(3), сс. 45-51 (2001).
- [16] И.А. Кедринский, В.Г. Яковлев. *Литий-ионные аккумуляторы*. Красноярск, Платина, 268 с. (2002).
- [17] І. Григорчак. Тальк, як новий матеріал-“господар” в інтеркаляційних нанотехнологіях // *Доповіді НАН України*, 6, сс. 110-113 (2002).
- [18] І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак, В.О. Коцюбинський, А.Ю. Підлужна, М.М. Міцов. Електрохімічна інтеркаляція іонами літію синтетичного силікату магнію // *Фізика і хімія твердого тіла*, 6(3) сс. 434-441 (2004).
- [19] D. Balzar, N.C. Popa. Analyzing Microstructure by Rietveld Refinement // *The Rigaku Journal*, 22, pp. 16-25 (2005).
- [20] *Очерки кристаллохимии*. Пер. с польск. Под ред. проф. Фринк-Каменецкого В.А. Л., Химия. 496 с. (1974).
- [21] Synthesis, Properties and Applications of Oxide Nanomaterials // *Edited by José A. Rodríguez and Marcos Fernández-García. John Wiley & Sons, Inc.* Chapter 10-11, pp. 289-323 (2007).
- [22] З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В. Елкин. *Электрохимический импеданс*. Наука, М. 331 с. (1991).

I.F. Myronyuk¹, V.L. Chelyadyn¹, V.O. Kotsyubynsky¹, I.Yu. Kostiv¹,
I.I. Grygorchak², U.Ya. Dgura¹

Electrochemical Intercalation of Lithium Ion in Milk Magnesia

¹*Preคาร์pathion National University named after V. Stefanyk, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
e-mail: myrif@rambler.ru, phone: +(0342) 59-60-29*

²*National University "Lvivska Politechnika", Bandery Str., 12, Lviv, 79013, e-mail: ivangr@rambler.ru*

The electrochemical lithium ion intercalation to the cathode material of the galvanic source formed on the basis of the disperse magnesium hydroxide with nano-matrix scale particles was studied. Experimental samples of Mg(OH)₂ differed from each other in the particle sizes, shapes, and structural parameters. They were obtained with the help of the precipitation method using crystalline hydrate MgCl₂ · 6H₂O and salt NaMgF₃ as a magnesium-containing precursor.

It is found out that the current-generating process in such sources is based on the insertion of lithium ions into the structural channels of magnesium hydroxide and on their substitution of protons of hydroxyl groups.

The influence of the morphological condition of magnesium hydroxide particles on the current-generating process was discovered.

Only the cathode material on the basis of the lamellar particles demonstrates the nominal specific power capacity of 872 mA · h · g⁻¹ when the discharge of the source is up to 1,5V. The specific energy capacity of the sources with the cathodes on the basis of thin flaky Mg(OH)₂ particles and tubular Mg(OH)₂ particles formed out of them is much lower and is 344 mA · h · g⁻¹ and 229 mA · h · g⁻¹, respectively. The low energy capacity of the cathodes produced from these materials is connected with the morphology of Mg(OH)₂ particles, which conditions their unfavorable orientation in relation to the anode.

The priority fixation of Li⁺ ions with acid chemisorbed carboxyl bunching on the developed surface of the flaky and tubular particles facilitates the formation of the passivating lithium overcoat, which causes the sharp decrease in the electromotive force of the galvanic source.

Key words: electrochemical intercalation, cathodic materials, milk magnesia, magnesia, morphology of particles, layer-like structure, impedance, specific power capacity.