ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 4, № 3 (2003) С. 481-484

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 4, № 3 (2003) P. 481-484

УДК 541.136.2

ISSN 1729-4428

Б.П. Бахматюк[1], Р.В. Ільницький[2], В.І. Мандзюк[2], І.Ф. Миронюк[2], Б.К. Остафійчук[2]

Термодинамічні закономірності та кінетика електрохімічного впровадження літію в цеолітові структури

[1]Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, 79000, Україна
[2]Прикарпатський університет ім. В. Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна

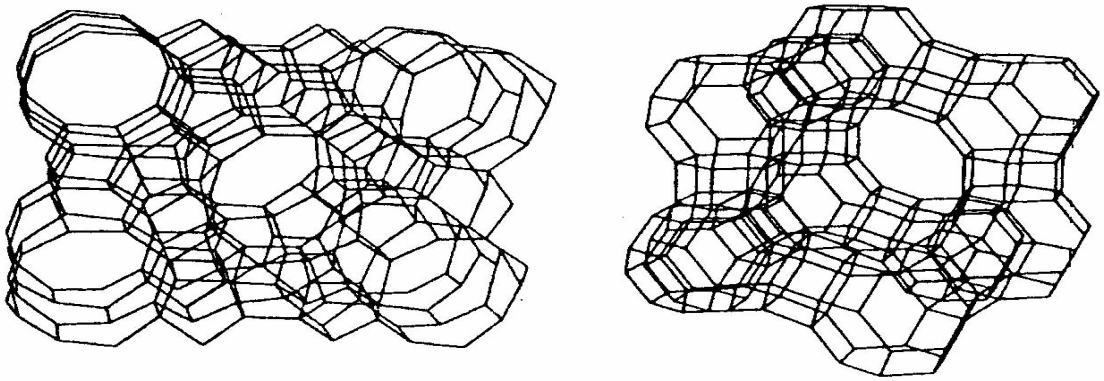
В роботі подані експериментальні результати процесів інтеркаляції літію в цеоліти структурою ZSM-5 та фожазит та їх інтерпретація на основі сучасних уявлень електрохімії. Проведено аналіз розрядних характеристик матеріалів та перспективи їх використання в якості катодів для електрохімічних джерел живлення.

Ключові слова: інтеркаляція, цеоліт, енергія Гіббса, ентропія, питома ємність, імпедансна спектроскопія, коефіцієнт дифузії, опір стадії перенесення заряду.

Стаття поступила до редакції 10.10.2003; прийнята до друку 20.10.2003.

Цеоліти є одним із різновидностей речовин складної молекулярної будови з "гостьовими" позиціями, які цікаві з точки зору активних матеріалів для джерел струму з інтеркаляційним механізмом струмоутворення. Їх синтетичні форми уже знайшли широке застосування в найрізноманітніших сферах народного господарства як каталізатори, адсорбенти, наповнювачі, компоненти миючих речовин, кормові добавки і т. д. [1]. З метою відповіді на вищеозначену задачу нами в якості об'єкту досліджень були вибрані синтетичні цеоліти загальної формули дегідратованої фази $Na_n[Al_nSi_{96-n}O_{192}]$ з $n < 27$. Як видно з рис. 1, різному значенню відношення $\kappa = SiO_2 / Al_2O_3$ відповідають різні структури: при $\kappa = 13$ маємо цеоліт ZSM – 5, а при $\kappa \sim 2{,}5$ – Y, або фожазит [1].

Для експериментів перший з них синтезувався гідротермальним методом за допомогою темплату – тетрапропіламонію бромистого, а другий – силікатним методом без застосування автоклаву, на основі рідкого скла. Розмір часток цеоліту ZSM – 5 складав, в середньому, 3 – 4 мкм (питома поверхня 400 м^2/г, вільний об'єм 0,32 см^3/см^3), а для фожазиту вільний об'єм був дещо вищим – 0,48 см^3/см^3. Вони мають регулярну пористу структуру (для ZSM – 5 орторомбічну, P_{nma}, а для Y - кубічну, F_{d3m}), причому, конфігурація вхідних вікон порожнин та каналів ("гостьових" областей) залежить від природи цеоліту, а розміри вікон сумірні з розмірами молекул. Каркас цеоліту ZSM – 5 утворений системою каналів – прямих та зигзаговидних, які між собою перетинаються. Доступ до них обмежений вікнами (~ 6 Å), побудованими із 10 зв'язаних один з одним тетраедрів $(Al,Si)O_4$. Для фожазиту розмір вікон ~



а б

Рис. 1. Фрагменти структур цеолітів ZSM – 5 (а) та Y(б).

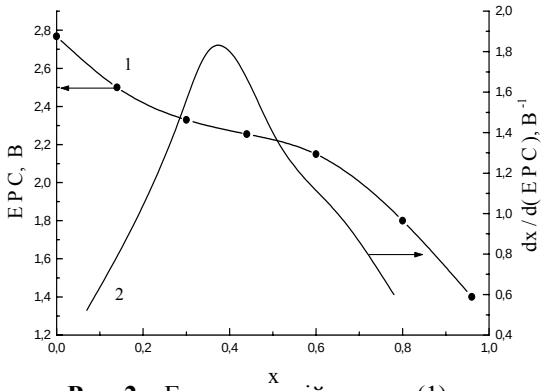


Рис. 2а. Електрорушійна сила (1) та диференціальна ємність (2), як функції концентрації впровадженого літію в цеоліт ZSM - 5

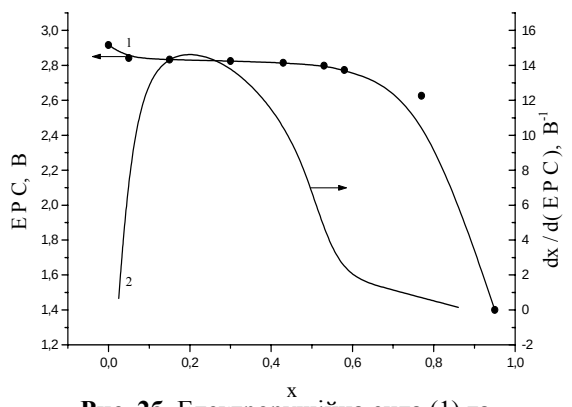


Рис. 2б. Електрорушійна сила (1) та диференціальна ємність, як функції концентрації впровадженого літію в цеоліт Y

7,4 Å у 12 – членних кільцях та 22 Å – у 6 – членних.

На рис. 2 (а – б) наведено залежності зміни енергії Гіббса реакції інтеркалювання катіонами літію та диференціальної ємності від концентрації "гостьового" компоненту. Видно, що для досліджуваних цеолітів характерне утворення неперервного ряду нестехіометричних фаз впровадження без гетерофазних станів на всій дослідженій концентраційній x – осі. При цьому збільшення розміру вікон у алюмосилікатних цеолітах призводить до слабшої залежності ΔG від *x* у всьому інтервалі $0 < x < 1$, а значить і забезпечує більшу розрядну питому енергію.

Для розрахунку структур розрядних кривих катодних інтеркальованих матеріалів на базі досліджуваних цеолітів важливе значення мають функціональні залежності dx / dE (x). Наявні на них максимуми з урахуванням вигляду функцій dS(x) (рис. 3) для ZSM – 5 і Y відображають не фазові переходи II роду, а швидше вказують на невизначальне значення взаємодії "гість – господар" в отримуваних інтеркалатах. Зменшення вікон, що обмежують доступ до "гостьових" каналів у ZSM – 5 призводить до того, що уже не можна описувати підсистему інтеркалянту вільним решітковим газом, як це наближено мало місце у Li_xY, а слід враховувати взаємодії, як це робиться в моделях Арманда [2], чи Озуку [3].

Порівнюючи температурні залежності зміни ентропії розчинення літію для алюмосилікатних цеолітів, можна прийти до висновку, що зростання відношення *к* в 5 разів, змінює на протилежний характер функції ΔS(T): для фожазиту він є немонотонним при $x \sim 0$, перестаючи бути залежним від температури при $x > 0{,}15$ (рис. 4), а для ZSM – 5 – навпаки.

З точки зору практичного застосування алюмосилікатні цеоліти дозволяють досягати значення питомої ємності ~ 430 мА·год/г, що суттєво перевищує відповідні значення для відомих, широко застосовуваних у літієвих елементах катодних матеріалів [4]. Тому з'ясування кінетики інтеркаляції літієм є актуальною задачею.

Вплив концентрації впровадженого літію в порожнини та канали досліджуваних цеолітів на кінетичні параметри процесу інтеркалювання був вивчений методом імпедансної спектроскопії [5]. Двохелектродні комірки з цеолітом у 1М розчині $LiBF_4$ на γ – бутиролактоні та літій – металевим електродом розряджались в гальваностатичних

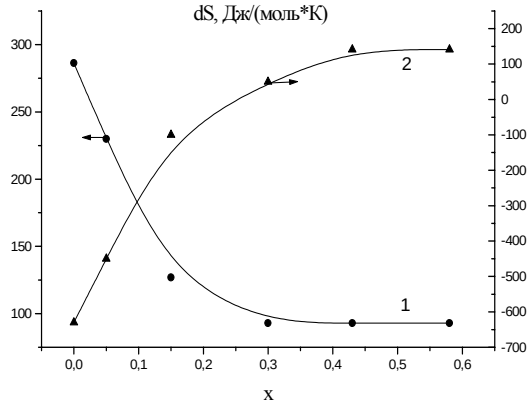


Рис. 3. Ентропія розчинення літію в Li_xHY як функція степені "гостьового" навантаження при температурах 25 °C (1) і 40 °C (2).

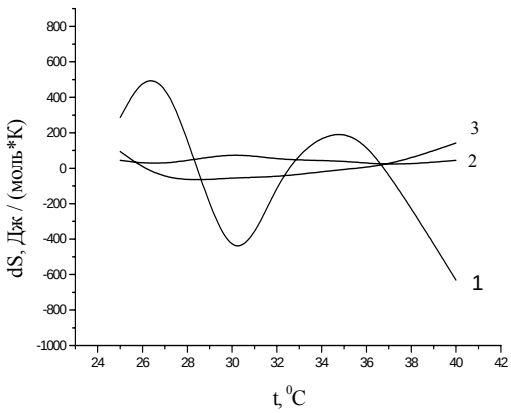
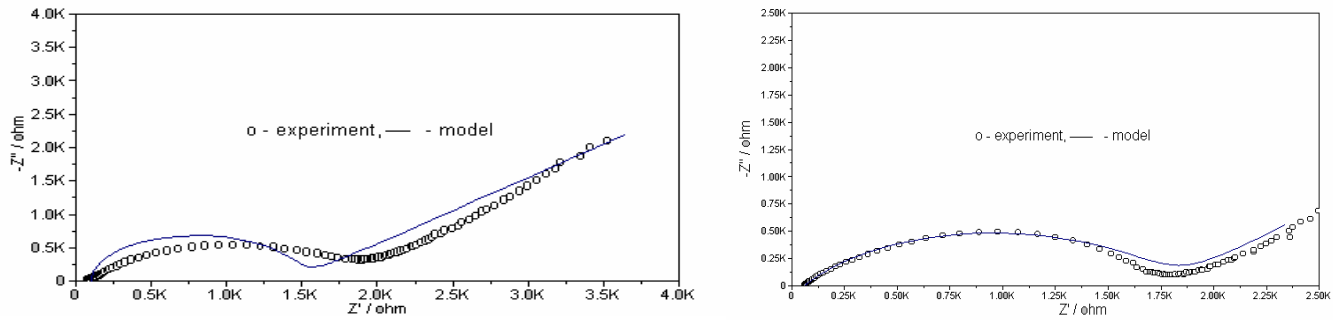


Рис. 4. Температурні залежності ентропії розчинення літію в інтеркальованому цеоліті ($Li_x\{HY\}$) при x = 0 (1), x = 0,15 (2) та x = 0,58 (3).



а б

Рис. 5. Імпедансні залежності Li_xZSM-5 для x = 0,96(а) та Li_xHY, x = 0,14.

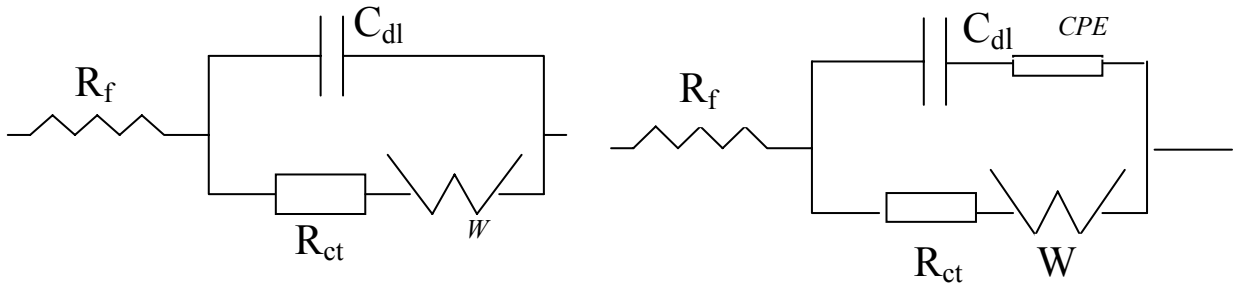


Рис. 6. Еквівалентні схеми для електродів Li_xZSM-5 (а) і Li_x HY(б).

умовах густиною струму $i = 10^{-5}$ А/см^2 до певного значення x з інтервалу $0 < x < 1$. Після розряду комірки витримувались протягом 24 годин до досягнення рівноважних умов. Імпедансні вимірювання проводились з допомогою установки Autolab / FRA-2 (Голландія) в частотній області $10^{-2} – 10^5$ Гц. Одержані діаграми Найквіста, рис. 5, виявляють петлю у високочастотній області (0,5 – 10^5 Гц) і пряму лінію під кутом близько 45°в області низьких частот $10^{-2} – 0,5$ Гц, що є типовим для процесу інтеракалювання [6] (рис. 5).

Наведені експериментальні дані для ZSM-5 добре моделюється еквівалентною схемою Рендлса – Ершлера, а для Y - схемою Рендлса – Ершлера, модифікованою послідовно включеним елементом постійної фази (CPE) (рис. 6).

Коефіцієнти Варбурга (σ) визначались як тангенси кута нахилу прямолінійних ділянок залежностей $Z' - \omega^{-1/2}$ (рис. 7). Тоді, використовуючи рівняння [7]:

$$\sigma = \{U_m/nF(2D)^{1/2}\}\{dE/dx\},$$

де U_m – молярний об'єм розрядженого матеріалу, dE – рівноважна напруга розрядженої комірки, D – коефіцієнт дифузії, можна знайти числові значення останнього. Опір стадії перенесення заряду визначався в автоматичному режимі за допомогою інстальованої комп'ютерної програми. Похибка складала 4 – 7 %.

Залежності основних кінетичних параметрів (R_{ct}, D) процесу літієвого інтеркалювання ZSM-5 в області $0 < x < 1$ мають досить складний характер. На початку дослідженої області до x = 0,07 відбувається

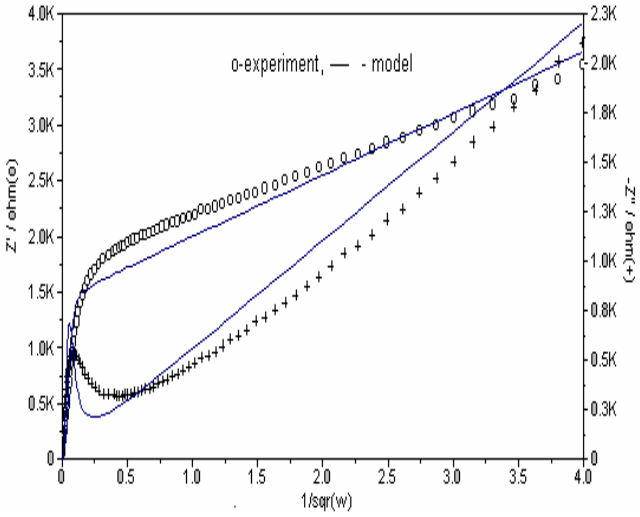


Рис. 7. Залежності $Z' - \omega^{-1/2}$ для Li_xZSM-5 при x = 0,96.

зростання коефіцієнту дифузії літію до $1,02 \cdot 10^{-10}$ см^2/с (рис. 8) при майже постійному значенні R_{ct} (рис. 9). Дальше в області $0,077 < x < 0,32$ спостерігається зменшення швидкості дифузії до $D = 3,2 \cdot 10^{-13}$ см^2/с і збільшення R_{ct} до 4913 Ом·см^2, тобто відбувається погіршення головних кінетичних параметрів процесу. До x = 0,64 наявне уже збільшення швидкості дифузії до $D = 1 \cdot 10^{-11}$ см^2/с, а R_{ct} зменшується до 4215 Ом·см^2 при x = 0,44 і росте на проміжку $0,44 < x < 0,52$ до 6095 Ом·см^2. Цікаво зауважити, що при $0,64 < x < 1$ відбувається як зменшення коефіцієнтів дифузії, так і

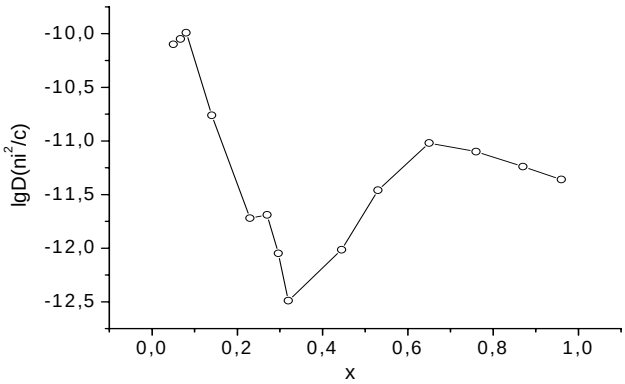


Рис. 8. Залежність коефіцієнта дифузії літію від концентрації впровадженого літію для Li_xZSM-5.

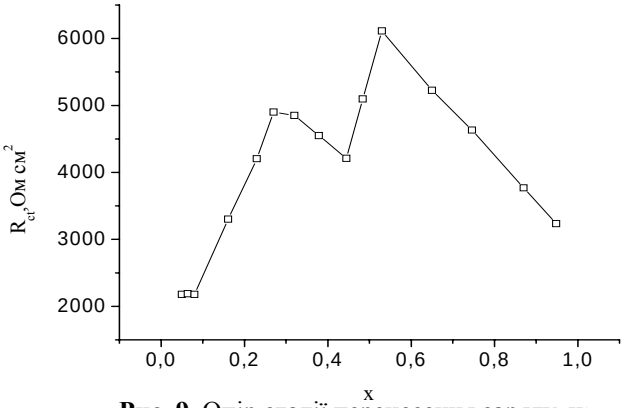


Рис. 9. Опір стадії перенесення заряду як функція літієвого гостьового навантаження в Li_xZSM-5.

зменшення опору перенесення заряду, тобто для випадку кінетики із спільним дифузійно -кінетичним контролем погіршення дифузії компенсується, в певній мірі, зменшенням опору стадії перенесення заряду.

Визначені основні кінетичі параметри (D, R_{ct}) процесу інтеркалювання літієм фожазиту (Y) співставимі з відповідними параметрами для цеоліту ZSM-5. Так наприклад, для x = 0,14 D = $8{,}5\cdot10^{-13}$см^2/с, а R_{ct} = 2931 Ом·см^2. При цьому, більший розмір вікон послаблює вплив на кінетичні параметри взаємодій “гість-гість” та “гість-господар”.

Робота виконана в рамках проекту №1709 УНТЦ.

Бахматюк Б.П. – кандидат хімічних наук, ст. наук. співробітник
Ільницький Р.В. – мол. наук. співробітник кафедри МіНТ
Мандзюк В.І. – аспірант кафедри МіНТ
Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, директор експ. – досл. заводу ІХП НАНУ
Остафійчук Б.К. – доктор фізико-математичних наук, завідувач. кафедри МіНТ.

[1] K. Tanabe, W.F. Holderich. Industrial application of solid aced - base catalust // *Appl. Catal.,* **181**, pp. 399-434 (1999).
[2] A.S. Nagelberg, W.L. Worrell. Alkali metal intercalated transition metal disulfides: a thermodynamic model // *J. Solid State Chem.,* **38** (3), pp. 321-334 (1981).
[3] C. Julien, B. Yebka. Voltage spectroscopy and phase diagram of intercalation in compounds // *Proc. NATO ASI Conf. on New trends in intercalation compounds for energy storage.* Sozopol (Bulgaria), p. 35 (2001).
[4] *Modem battery technology.* Ed. Tuck C. D. S. New-York, Bills Horwook, 579 p. (1991).
[5] Э.В. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Стойнова, В.В. Елкин. *Электрохимический импеданс.* Наука, М. (1991).
[6] Б.П. Бахматюк, І.І. Григорчак, А.В. Заслонкін, З.Д. Ковалюк, В.В. Нетяга. Імпеданс шаруватого монокристалічного дисульфіду титану, інтеркальованого літієм // *Науковий вісник Чернівецького ун-ту (Фізика. Електроніка)* Вип.86, сс. 81-83 (2000).
[7] S.R. Naraayanan, D.H. Shen, S. Surampudi, A.J. Affid and G. Halpert. Electrochemical impedance spectroscopy of lithium-titatium disulfide rechargeable // *J. Eletrochem. Soc.,* **140**(7), pp. 1813-1842 (1993).

B.P. Bahmatyuk[1], R.V. Ilnytskyy[2], V.I. Mandzyuk[2], I.F. Myronyuk[2], B.K. Ostafiychuk[2]

The Thermodynamic Regularities and Kinetic of Lithium Electrochemical Interstition into Zeolite Structures

[1]National University “Lvivska Politechnika”,12, S. Bandera Str., Lviv, 79000, Ukraine
[2]Precarpathian University named after V. Stefanyk, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

The both experimental results of the lithium intercalational processes into zeolite structures and its interpretation on the basis of the modern electrochemical ideas are given in the work. The analysis of the discharge characteristics of samples and the perspective of its use as cathodes for electrochemical power sources are carried out.