ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 6, №3 (2005) С. 434-441

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 6, №3 (2005) P. 434-441

УДК 539.2.01

ISSN 1729-4428

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

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна
e-mail: chvlchem@rambler.ru , тел: +(0342) 59-60-75
**Національний університет «Львівська Політехніка», вул. Степана Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна*
e-mail: ivangr@rambler.ru, тел.+(032) 258-22-67

Методом осадження отриманий синтетичний силікат магнію з розміром частинок 40-300 нм і питомою поверхнею 344 $м^2/г$. Досліджені процеси електрохімічного інтеркалювання отриманого матеріалу літієм. Досягнута ступінь «гостьового» навантаження x = 4, що вказує на можливість його використання в якості катодного матеріалу для високоефективних літій-іонних джерел живлення.

Ключові слова: електрохімічна інтеркаляція, синтетичний силікат магнію, природній тальк, ступінь інтеркаляції, коефіцієнт Варбурга, опір стадії перенесення заряду.

Стаття поступила до редакції 17.05.2005; прийнята до друку 30.05.2005.

Вступ

Необхідність збільшення питомої ємності електрохімічних джерел живлення з інтеркаляційним механізмом струмоутворюючих реакцій актуалізувала пошук нових матеріалів, здатних ефективно абсорбувати іони лужних металів, зокрема літію. Перспективними в цьому аспекті є синтетичні силікатні матеріали, які за хімічним складом та будовою близькі до природних мінералів – тальку, монтморилоніту, палигорскіту [1]. З метою перевірки можливості застосування таких речовин в якості катодного матеріалу в даній роботі проведено комплексне дослідження структури синтетичного силікату магнію (ССМ) та перебігу його електрохімічної інтеркаляції іонами літію.

I. Методи отримання та дослідження синтетичного силікату магнію

Синтетичний силікат магнію одержували методом осадження, змішуючи при температурі 20°C водні розчини хімічно чистих солей Na_2SiO_3 та $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Доля атомів магнію і кремнію в осадженому матеріалі відповідала їх вмісту в природному тальку $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Синтезований порошковий матеріал відмивали від домішок солей дистильованою водою і сушили впродовж 10 годин при температурі 130°C.

Для з'ясування будови ССМ проводили його рентгенографування. Рентгенограми дослідних зразків записували з допомогою дифрактометра ДРОН-4-0,7 у випромінюванні кобальтового аноду з Ni фільтром у відбитому промені. Фокусування рентгенівських променів здійснювалось за схемою Брега-Брентано.

Термічну дегідратацію порошкового матеріалу вивчали методом дериватографії (дериватограф Q-1500D, Угорщина) при швидкості нагріву зразка 10 град. $хв^{-1}$.

Інфрачервоні спектри пропускання (ІЧ спектри) ССМ 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 20x5 $мм^2$.

Питому поверхню синтезованих порошків вимірювали методом адсорбції аргону з потоку аргон-гелієвої суміші при температурі 77,2 K, використовуючи для обліку об'єму адсорбованих газів хроматограф ХЛ-4. Похибка вимірів не перевищувала 6%. Для більш точного її визначення використовували аналізатор питомої поверхні Gemini 2360 (Micromeritics).

Морфологію частинок вивчали з допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (прилад JEM-100 CXII). Прискорююча напруга при його роботі складала 100 кВ.

Термодинамічні дослідження електрохімічного літієвого інтеркалювання СММ проводилося за методом електрорушійної сили (ЕРС) з використанням формалізму спектроскопії хімічного потенціалу. Всі виміри здійснювалися за триелектродною схемою в сухій інертній атмосфері.

Катод виготовлявся із однорідної суміші механічно змішаного досліджуваного активного матеріалу, струмопровідної сажі (10-20 мас.%) та зв'язуючого компонента – тефлону (1-4 мас.%). Для досягнення пастоподібної консистенції до отриманої суміші додавався ацетон. Пасту наносили на нікелеву сітку розміром 10×5 мм^2 і підпресовували. Два інші електроди – допоміжний (анод) і порівняльний – виготовляли із літієвої фольги шляхом її напресовування на нікелеву сітку. Виготовлені електроди витримувались протягом 30 хв в сушильній камері при температурі 150°C, після чого занурювались в розчин електроліту. В якості електроліту використовувався одномолярний (1M) розчин солі тетрафторборату літію ($LiBF_4$) в γ – бутиролактоні, який забезпечує одночасно хімічну та електрохімічну стійкість анод-катодної пари в процесі всієї роботи комірки. Всі операції по складанню комірки проводилися в камері, що осушувалася P_2O_5. Кінетика інтеркаляційних струмоутворюючих реакцій з'ясовувалася методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот 0,0001 Гц ÷ 1 МГц за допоиогою імпедансного спектрометра Autolab/FRA-2.

II. Експериментальні результати

За вибраних умов синтезу силікату магнію його питома поверхня складала 344 м^{2}г$^{-1}$. Розглядаючи частинки синтетичного та природного силікату магнію на фотографіях а і б (рис. 1), можна зауважити, що вони різні як за формою, так і за розмірами. Частинки тальку є пластинчатими. Форма частинок ССМ близька до сферичної. Будова синтетичного матеріалу є комірчаста і нагадує піну. Розмір частинок 40-300 нм, а пустих комірок 5-12 нм. Товщина перегородок між комірками 2-4 нм.

При порівнянні рентгенограм ССМ і природного тальку (рис. 2а, б) бачимо, що на дифрактограмі синтетичного матеріалу реєструються розмиті дифракційні лінії з максимумами інтенсивності при кутах (2θ) 21-28°; 35,3 і 59,6^o. Вказані максимуми за кутами дифракції близькі до усереднених значень кутів груп найбільш інтенсивних дифракційних ліній природного тальку. Це означає, що структурні мотиви аморфної фази ССМ за будовою близькі до структурних мотивів тальку.

Термогравіметричний (ТГ) аналіз ССМ (рис. 3, крива 1) вказує на його значну гідратованість. Втрата води внаслідок нагрівання до температури 800°C, при якій завершується дегідратація матеріалу, складає 27,9%. На графічній залежності втрати маси від температури можна виділити температурні інтервали 100-200°C, 200-440°C, 440-616°C і 616 800°C, в яких швидкість дегідратації ССМ має певне постійне значення, однак в кожному наступному інтервалі вона зменшується. Втрата води в зазначених інтервалах відповідно складає: 12,0; 9,0; 4,2 і 0,4%.

На кривій диференційно-термічного аналізу (ДТА) (рис. 3, крива 2) при нагріванні в

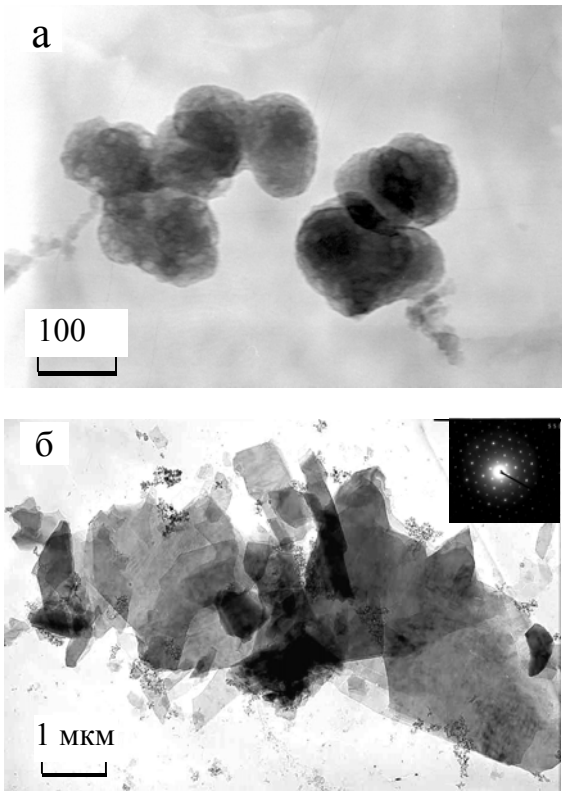

Рис. 1. Фотографії частинок синтетичного гідросилікату магнію (а) і природного тальку (б)

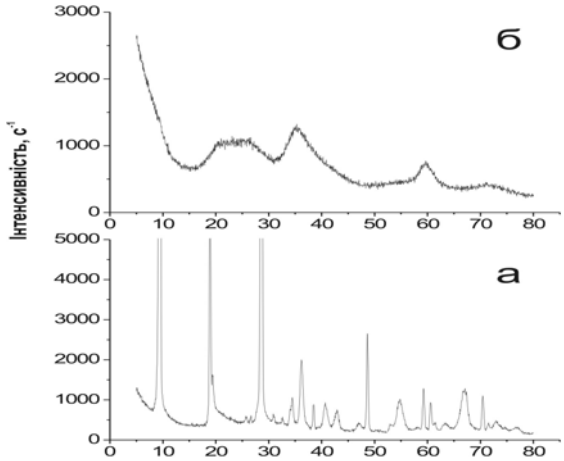

Рис. 2. Рентгенограми синтетичного гідросилікату магнію (а) і природного тальку (б)

температурному інтервалі 70-200°C реєструється незначний ендотермічний ефект. Він обумовлений структурними змінами в гідросилікаті, а саме релаксацією гратки в процесі вилучення зв'язаної води. Починаючи з температури 800°C на кривій ДТА спостерігається інтенсивний екзотермічний ефект з максимумом при температурі 850°C. Він пов'язаний з фазовим переходом – утворенням добре закристалізованого клиноенстатиту Mg_2SiO_3.

Згідно класифікації гідросилікатів за кривими ДТА [1] одержаний ССМ є монтморилонітом. Структурним мотивом монтморилоніту є тришаровий пакет, як і в природному тальку (рис. 4). Пакети зв'язуються одні з одними в упорядковані

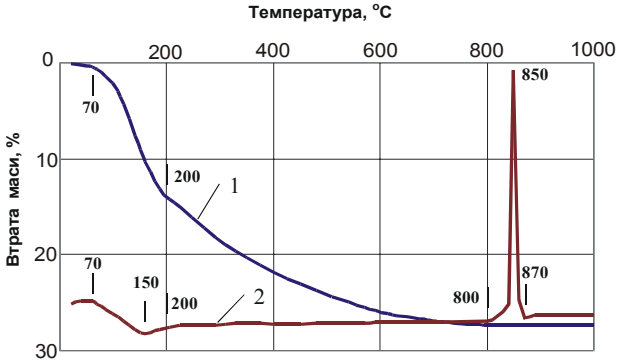

Рис. 3. Криві термогравіметричного (1) і диференціальнотермічного аналізу (2) синтетичного силікату магнію

структурні одиниці. Верхній і нижній шари пакету побудовані із тетраедрів $[SiO_4]_n$, що з'єднуються вершинами, утворюючи групи із псевдогексагональною симетрією, а середній шар – сформований із октаедрів $[MgO_6]_n$. Для нейтралізації надлишкового від'ємного заряду в октаедричних шарах комплексні іони $[Si_4O_{10}]^{4-}$ утримують гідроксильну групу. Пакети між собою, на відміну від тальку, відокремлюються шарами води [1,2]. Структурна формула одержаного гідросилікату магнію $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$.

Порівнюючи ІЧ спектри синтезованого силікату магнію і природного тальку (рис. 5, спектри а, б), можна зауважити, що гідратованість синтезованого матеріалу проявляється широкою смугою 3000-3600 см$^{-1}$. Вказана смуга в спектрі характерна для гідроксидів, гідратованих оксидів металів, наприклад, пірогенного діоксиду кремнію, гідросилікатів [3-5]. Її відносять до валентних коливань ОН-груп і сорбованих молекул води, між якими реалізуються різні в енергетичному відношенні водневі зв'язки.

Смуга при 1639 см$^{-1}$ зменшується за інтенсивністю в процесі дегідратації ССМ. Вона притаманна для багатьох гідратованих оксидних матеріалів [3] і її приписують деформаційним коливанням зв'язаної води.

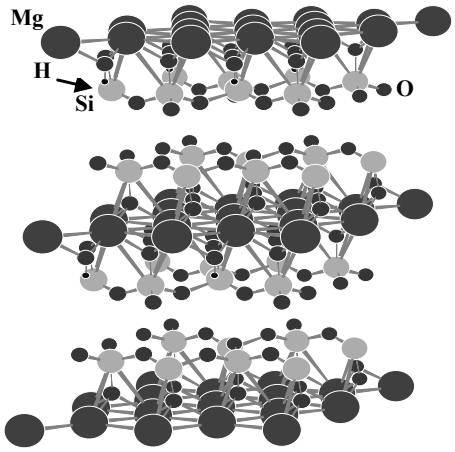

Рис. 4. Кристалічна структура тальку

Валентним коливанням гідроксильних груп ССМ відповідає смуга при 3676 см$^{-1}$. Таку ж частоту коливань мають структурні ОН-групи природного тальку.

В роботі [7] виявлено, що в кремнемагнезіальних матеріалах, одержаних методом осадження, смуга при 1090 см$^{-1}$, яка належить асиметричним валентним коливанням Si-O діоксиду кремнію, при збільшенні вмісту магнію в матеріалі від 0 до 43,3 мас.% її мінімум пропускання зміщується в довгохвильову область до 1010 см$^{-1}$. Зміну частоти коливань вказаної смуги автори пов'язують із заміщенням атомів кремнію на атоми магнію в тетраедрах SiO_4. Однак ми вважаємо, що в спектрі ССМ широка смуга з мінімумом пропускання при 1020 см$^{-1}$ належить асиметричним валентним коливанням зв'язку Si-O в мостикових групах Si-O-Mg. На її плече в довгохвильовій області накладається смуга з максимумом при 900 см$^{-1}$, яку ми відносимо до асиметричних валентних коливань Si-OH. В добре закристалізованому природному тальку плоска конфігурація гексагональних циклів створює умови для реєстрації різних оптичних мод асиметричних коливань зв'язку Si-O. В широкій інтенсивній смузі з мінімумом пропускання при 1018 см$^{-1}$ чітко виділяються моди при 1045, 1106 і 1209 см$^{-1}$.

Валентним коливанням зв'язку Mg-O природного тальку належить інтенсивна смуга з мінімумом поглинання при 669 см$^{-1}$. В ССМ вказані коливання проявляються широкою смугою при 640 см$^{-1}$. Розмитість смуги, ймовірно, пов'язана з деформованістю октаедрів MgO_6.

Деформаційним коливанням зв'язку Mg-O, наприклад, в оксиді магнію відповідає смуга при 1440 см$^{-1}$ [8]. Більш висока частота деформаційних коливань – 1497 см$^{-1}$ властива для нижчого оксиду – Mg_4O_3 і обумовлена суттєво меншою довжиною зв'язку Mg-O. В спектрі ССМ реєструється широка смуга з двома мінімумами пропускання при 1435 і 1487 см$^{-1}$. Наявність даної широкої смуги підтверджує спотвореність октаедрів MgO_6 в ССМ. Дане явище можна пов'язати із специфічною будовою тетраедричних шарів $[SiO_4]_n$.

В тальку деформаційні коливання Si-O-Si мають частоту 465-453 см$^{-1}$. Вказаним коливанням ССМ відповідає смуга при 473 см$^{-1}$. Значно вища частота деформаційних коливань Si-O-Si засвідчує, що середня довжина зв'язку Si-O в гідросилікаті є меншою ніж в природному тальку. Така невідповідність, ймовірно, обумовлена тим, що в тетраедричних шарах $[SiO_4]_n$ порушена симетрія гексагональних циклів. Очевидно, формуванню гексагональних циклів заважають молекули води, що координаційно зв'язані з гідроксильованими атомами кремнію. Координаційна ненасиченість гідроксильованих атомів кремнію на поверхні частинок пірогенного кремнезему і здатність їх зв'язувати ефектронодонорні молекули обґрунтована авторами [5].

Кожний тетраедр верхнього і нижнього шару орієнтує свою „вільну" вершину до середнього шару. Іони кисню вказаних вершин формують октаедричне оточення $[MgO_6]_n$ забезпечуючи значно меншу за

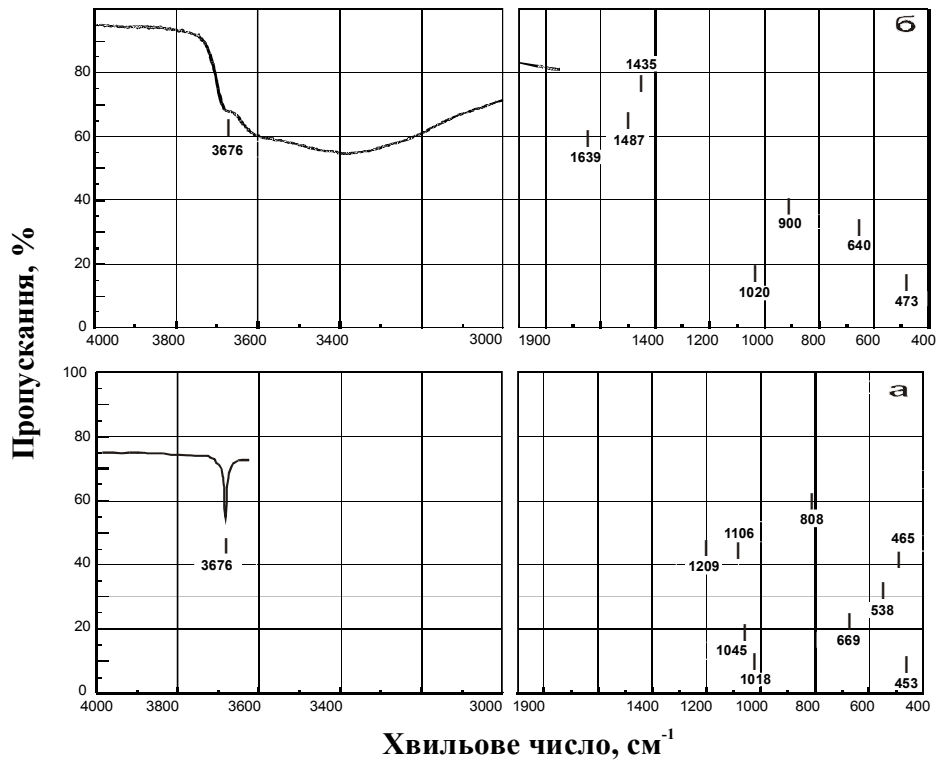

Рис. 5. ІЧ спектри синтетичного гідросилікату магнію (а) і природного тальку (б)

необхідну відстань О-О. За цих умов формуються спотворені октаедри MgO_6, в яких відстань від центрального іону магнію до іонів кисню в екваторіальній площині є меншою ніж до полюсних іонів кисню.

Виділені нами на кривій ТГА (рис. 3) температурні інтервали дегідратації ССМ відповідають різним формам молекулярно зв'язаної води. Міжпакетна вода за даними [1] вилучається в гідросилікатах у температурному інтервалі 70-200°С. Ми вважаємо, що значна кількість води, що виділяється при температурі 200-440°С утримується в структурних порожнинах тетраедричних шарів $[SiO_4]_n$. Координаційно зв'язана вода втрачається при нагріванні від температури 440°С до 616°С, а вода, що утворюється при конденсації структурних гідроксилів – в інтервалі температур 616-800°С.

Структурними позиціями для утримування іонів літію в ССМ можуть бути міжпакетні проміжки та гексагональні порожнини в тетраедричних шарах $[SiO_4]_n$.

Термодинамічне дослідження процесу електрохімічного впровадження Li^+ в досліджуваний матеріал показує порівняно високий ступінь "гостьового" навантаження – $x \approx 4$. Горизонтальні ділянки $\Delta G(x)$ (рис. 6) на отриманих залежностях x-E при $x \approx 0{,}6$; 1,3; 2; 3,6 та в інтервалах $2{,}1 < x < 2{,}5$ і $2{,}75 < x < 3$ можуть інтерпретуватися як наявність структурних змін (фазових переходів першого роду) в системі ССМ, а інтервали різкого спаду при $x \sim 0{,}8$; 1,85; 2,1; 2,6 та 3,4 відповідають впорядкуванню підсистеми інтеркаланту. Поява двофазної області зумовлюється взаємодією «гостьових» катіонів між собою та аніонами «господаря», при якій виникає дальній порядок аж до утворення сполуки постійного складу. У випадку, рівноважного співіснування обох фаз формується гетерофазна система з плато на x-E діаграмі. Фазовий перехід I роду може бути обумовлений і міжатомною взаємодією "гість-гість".

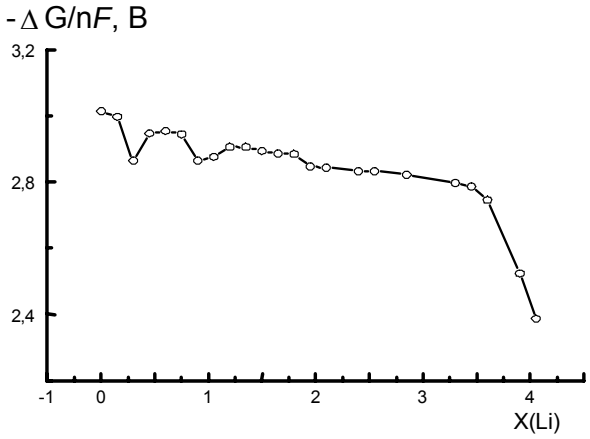

Рис. 6. Функціональна залежність зміни енергії Гіббса реакції інтеркаляції іонів літію в ССМ

Для з'ясування умови появи такої взаємодії розглянемо модельний гамільтоніан системи у вигляді:

$$H = H_0 + H_{int} + H_{h-g}, \qquad (1)$$

де:

$$H_0 = \sum_{\alpha,\kappa,\sigma} E_{\alpha,\kappa,\sigma} \mathcal{C}^{+}_{\alpha,\kappa,\sigma} C_{\alpha,\kappa,\sigma} \qquad (2)$$

– гамільтоніан матеріалу-"господаря" (тут α нумерує валентну зону і зону провідності, $\mathcal{C}^{+}_{\alpha,\kappa,\sigma}$ і

$C_{\alpha,\kappa,\sigma}$ – оператори народження та знищення електрона в стані з квазіімпульсом $\vec{k}$;

$$H_{int} = E_I \sum_{\sigma} (a_\sigma^+ a_\sigma + b_\sigma^+ b_\sigma) + U(n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} + n_{b\uparrow} n_{b\downarrow}) - \frac{1}{2}\Gamma(n_{a\uparrow} n_{b\uparrow} + n_{a\downarrow} n_{b\downarrow}) + I\sum_{\sigma}(a_\sigma^+ b_\sigma + h.e) + W\sum_{\sigma,\varsigma}(n_{a\sigma} n_{b\varsigma}) - W\sum_{\sigma}(n_{ba} + n_{bc}) + W_{ion} \quad (3)$$

– гамільтоніан "гостьової" підсистеми, вибраний у вигляді еквівалентному гамільтоніану Гайтлера-Лондона [5];

$$H_{h-g} = \sum_{\alpha,\kappa,\sigma}(V_{\alpha,\kappa} a_\sigma^+ C_{\alpha,\kappa,\sigma} + h.e) + \sum_{\alpha,\kappa,\sigma}(\ddot{V}_{\alpha,\kappa} b_\sigma^+ C_{\alpha,\kappa,\sigma} + h.e), \quad (4)$$

де $V_{\sigma\kappa} = -\int \varphi_{at}(\vec{r} - \vec{R}_1) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_1|} \psi_{\alpha,\kappa}(\vec{r}) d^3\vec{r}$,

$\ddot{V}_{\alpha,\kappa} = V_{\alpha,\kappa} \exp(i\vec{k}\vec{d}_z)$, $\varphi_{at}(\vec{r} - \vec{R}_1)$ – атомарна хвильова функція, $\psi_{\sigma,\kappa}$ – функція Блоха описує взаємодію "гостьового" компоненту з носіями заряду матриці; a_σ^+, a_σ, b_σ^+, b_σ – оператори народження і знищення іонів літію в двох нееквівалентних станах у матеріалі«господарі»; n_a, n_b, n_{ba}, n_{bc} – відповідні числа заповнення.

Взаємодія між двома впровадженими атомами літію (в одну або сусідні "гостьові" позиції) призводить до розщеплення їхньої гібридизованої орбіталі на зв'язуючу і антизв'язуючу вітки з енергетичним положенням відповідно під і над рівнем Фермі. Така топологія енергетичних рівнів інтеркалянту вказує на доцільність трансформації моделі Гайтлера-Лондона в метод молекулярних орбіталей для спрощення знаходження одноелектронних станів. Тоді, вводячи нові оператори:

$$\ddot{A}_\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_\sigma + b_\sigma); \quad \ddot{A}_\sigma^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_\sigma^+ + b_\sigma^+)$$

$$\ddot{B}_\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_\sigma - b_\sigma); \quad \ddot{B}_\sigma^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_\sigma^+ - b_\sigma^+), \quad (5)$$

в апроксимації Хартрі-Фока одержуємо:

$$\tilde{H}_{int} = \tilde{E}_1 A_\sigma^+ A_\sigma + \tilde{E}_2 B_\sigma^+ B_\sigma + \tilde{U}_{11} A_\uparrow^+ A_\uparrow A_\downarrow^+ A_\downarrow + \tilde{U}_{22} B_\uparrow^+ B_\uparrow B_\downarrow^+ B_\downarrow \quad (6)$$

де: $\tilde{E}_1 = E_I - W - |I|$, $\tilde{E}_2 = E_I - W + |I|$ $W = \frac{e^2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|}$,

(тут E_I – енергія електрона на інтеркальованому атомі, I – енергія гібридизації).

$$\tilde{H}_{h-g} = \sum_{\alpha,\kappa,}(2V_{\alpha,\kappa} \cos\frac{\vec{k}\vec{d}_z}{2} A_\sigma^+ C_{\alpha,\kappa,\sigma} + h.e) + \sum_{\alpha,\kappa,}(2V_{\alpha,\kappa} \sin\frac{\vec{k}\vec{d}_z}{2} B_\sigma^+ C_{\alpha,\kappa,\sigma} + h.e). \quad (7)$$

Для модифікованого гамільтоніану

$$\tilde{H} = H_0 + \tilde{H}_{int} + \tilde{H}_{h-g} \quad (8)$$

отримуємо:

$$\tilde{E}_1 = E_I - W - |I| + M_1;$$

$$\tilde{E}_1 = E_I - W + |I| + M_2, \quad (9)$$

де:

$$M_1 = \sum_{\varepsilon,\kappa} \frac{|V_{\alpha,\kappa}|^2 \cos^2 \frac{\vec{k}\vec{d}_z}{2}}{\omega - E_{\alpha,\kappa}};$$

$$M_2 = \sum_{\varepsilon,\kappa} \frac{|V_{\alpha,\kappa}|^2 \sin^2 \frac{\vec{k}\vec{d}_z}{2}}{\omega - E_{\alpha,\kappa}}; \quad (10)$$

Звідси знаходимо умову взаємного координування між впровадженими атомами літію з утворенням зв'язаного стану (E_F – енергія рівня Фермі):

$$\tilde{E}_1 \langle n_{A\uparrow} \rangle + W + E_c + (E_c - \langle n_{A\uparrow} \rangle) < 2E_F,$$

або:

$$E_F > E_I - W - |I| + M_1 + T \ln \frac{W}{E_c - E_I + |I| - M_1}. \quad (11)$$

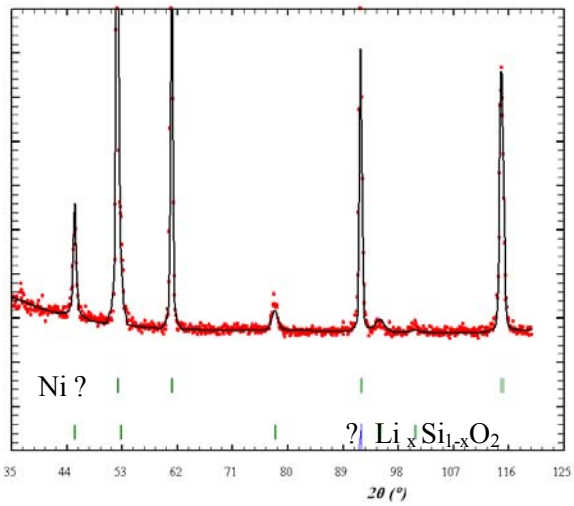

Рис. 7. Рентгенограма синтетичного тальку інтеркальованого Li^+ (x = 2.8). Вміст струмопровідної сажі в ССМ рівний 20 мас.%.

Із (11) видно, що і при ненульовій температурі можливе взаємне координування впроваджених атомів літію, причому без участі фононів. Більш пологий характер ΔG(x) в околі x = 0,6; 1,3; 2; 3,6 вказує на фазовий перехід II роду. Локальні мінімуми енергії Гіббса літієвої інтеркаляції в околі точок x = 0,25 та 0,75 можуть пояснюватися розпадом інтеркалату на збіднену і пересичену літієм області пов'язаним з термодинамічною нерівноважністю системи «аморфна фаза-впорядкована фаза». Поява останньої при інтеркалюванні підтверджується даними рентгенівського аналізу (рис. 7).

Рентгенофазовий аналіз, проведений з використанням методики та програмного забезпечення [13], дозволив однозначно

ідентифікувати новоутворену фазу як сполуку із структурним впорядкуванням типу NaCl, в якій кисневі аніони формують гранецентрований куб, а іони Li^+ та, можливо, Si^{4+} займають октаедричні порожнини. Стала гратки цієї фази становить 4,0287 ± 0,0009 Å.

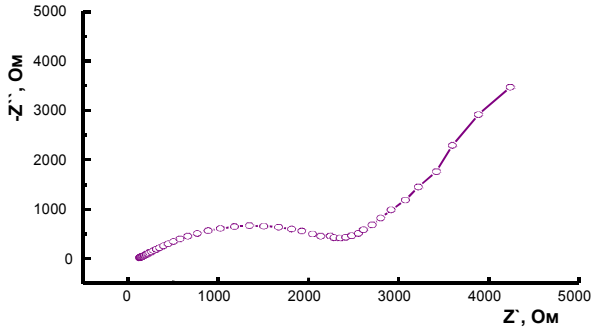

Рис. 8. Діаграми Найквіста інтеркальованого СММ

Явища утворення інтеркаляційних сполук впровадження типу $Li_xMe_{1-x}O_2$ достатньо добре вивчені для оксидів перехідних металів [7]. Їх структура може бути описана, виходячи з умови надструктурного впорядкування катіонів у різним чином спотвореній матричній гранецентрованій кисневій гратці, де іони Li^+ та перехідного металу займають порожнини, утворені щільно упакованими кисневими шарами. Характерним є орторомбічний тип впорядкування (просторова група R-3m). Сталі граток таких сполук лежать в межах a = 2,85 ÷ 3,10 Å, c = 11,0-14,7 Å [7]. Трансформацію гексагональної гратки в кубічну виявлено для сполук $LiNiO_2$ та $LiCoO_2$, отриманих механохімічними методами [9]. Явища подібного впорядкування спостерігалися раніше тільки при високотемпературних твердофазних реакціях для металічних оксидів типу $LiFeO_2$ (просторова група Fm-3m, стала гратки a = 4,158 Å) [9]. Останнім часом з'явились повідомлення про синтез сполук $LiMO_2$ золь-гель методом або методом катіонного заміщення [10]. Фазова стабільність впорядкованих структур типу AMO_2 (A – лужний метал, M – перехідний метал) досліджувалася теоретично авторами [12] як функція розміру та заряду катіонів. Виявлено, що структурне впорядкування типу α-$LiFeO_2$ (Fm-3m) вигідне енергетично для випадку приблизно однакових іонних радіусів катіонів, в той час, як збільшення різниці між їх розмірами веде до зростання фазової стабільності структури типу α-$LiNaO_2$. Проте наведені розрахунки вимагають подальшого експериментального підтвердження.

Поява гетерофазного стану катодного матеріалу при значеннях ступеня «гостьового» навантаження $x \geq 0{,}15$ виявлено нами і при інтеркаляції α-кварцу. Ймовірно, основну роль у формуванні таких структур відіграє механізм взаємного координування інтеркальованого літію. Вищезгадані процеси супроводжуються значними змінами в рентгеноаморфній фазі ССМ, про що свідчить зсув

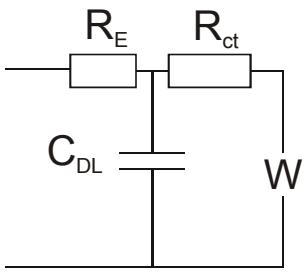

Рис. 9. Еквівалентна схема Рандлеса-Ершлера

головного дифузного "гало" в малокутову область. Максимум дифузного "гало" розміщений при $S = 1{,}28\ A^{-1}$, що зовсім не характерно для синтетичного тальку, і для вуглецевої сажі.

Метод імпедансної спектроскопії дозволив отримати додаткову інформацію про кінетику трансформації структури ССМ після електрохімічного впровадження іонів Li^+.

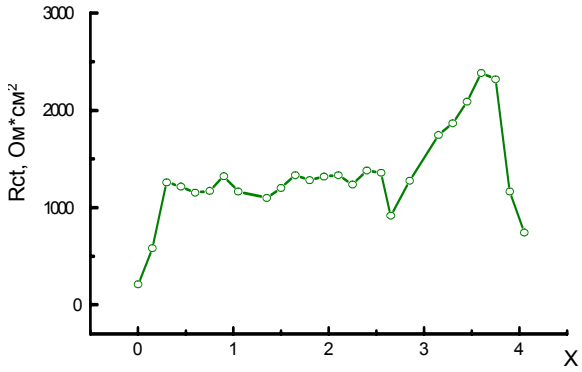

Рис. 10. Концентраційна залежність опору стадії перенесення заряду

Побудовані у комплексній площині діаграми Найквіста (рис. 8) відповідають фарадеєвським процесам з вираженим кінетично-дифузійним характером і моделюються еквівалентною схемою Рандлеса-Ершлера (рис. 9). Опір стадії переносу заряду (Rct) є немонотонною функцією ступеня «гостьового» навантаження (рис. 10). Його різкий ріст в концентраційному інтервалі $0 < x < 0{,}25$ обумовлений компенсацією вільних носіїв заряду у вихідній матриці при інтеркаляції Li^+ і пов'язаний із зсувом рівня Фермі до середини забороненої зони. Коефіцієнт дифузії D(x), який є обернений коефіцієнту Варбурга, зменшується із зростанням «гостьового» навантаження (рис. 11). При $x > 3{,}5$ D(x) починає різко спадати. У вказаному інтервалі спостерігається також суттєве зменшення опору стадії перенесення заряду. Зазначені зміни D(x) і Rct пов'язані з формуванням на поверхні електроду покриття Li_2O.

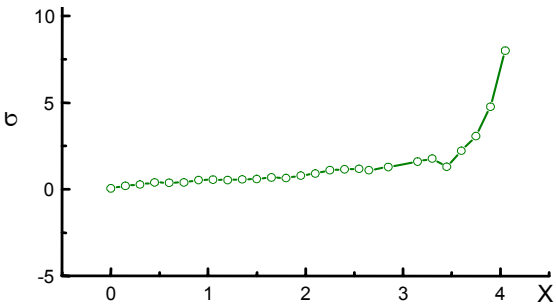

Рис. 11. Коефіцієнт Варбурга як функція ступеня «гостьового» навантаження

Висновки

На основі аналізу і узагальнення отриманих експериментальних результатів досліджень запропонована феноменологічна модель процесу електрохімічної інтеркаляції іонів літію в катодний матеріал на основі синтетичного силікату магнію.

Перший етап процесу ($0 < x < 0{,}25$) характеризується впровадженням Li^+ в міжпакетні проміжки та в гексагональні порожнини тетраедричних шарів $[SiO_4]_n$. Цьому етапу відповідає зростання опору стадії переносу заряду.

Другий етап процесу ($0{,}25 < x < 2{,}5$) пов'язаний з формуванням та ростом на поверхні наночастинок ССМ зародків кристалічної фази $Li_xSi_{1-x}O_2$, що відбувається при сталих значеннях опору стадії переносу заряду та електрорушійної сили.

На третьому етапі процесу ($2{,}5 < x < 3{,}1 \div 3{,}5$) частинки катодного матеріалу повністю покриваються шаром полікристалічного $Li_xSi_{1-x}O_2$, внаслідок чого різниця хімічних потенціалів катод-анод зменшується і відповідно різко зростає опір стадії перенесення заряду.

На завершальному етапі процесу ($x > 3{,}5$) на поверхні катодного матеріалу формується пасивуючий шар оксиду літію, про що засвідчує спад опору стадії перенесення заряду та коефіцієнта дифузії носіїв струму.

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій, проректор з наукової роботи;
Челядин В.Л. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Остафійчук Б.К. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій, ректор;
Будзуляк І.М. – кандидат фізико-математичних наук, докторант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Григорчак І.І. – доктор технічних наук, провідний науковий співробітник;
Коцюбинський В.О. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Підлужна А.Ю. – аспірант кафедри загальної хімії;
Міцов М.М. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

[1] K. Mogyorosi, I. Dekany, J. H. Fendler. Preparation and Characterization of Clay Mineral Intercalated Titanium Dioxide Nanoparticles // *Langmuir*, 19, pp. 2938-2946 (2003).
[2] Т. Пенкаля. *Очерки кристаллохимии*. Пер. с польск. под ред. проф. Франк-Каменецкого В.А. Л., Химия, 496 с. (1974).
[3] Ф. Либау. *Структурная химия силикатов*. Пер. с англ. М., Мир, 412 с. (1988).
[4] Г.В. Юхневич. *Инфраструктурная спектроскопия воды*. М, Наука, 208 с. (1973).
[5] А.А. Чуйко, Ю.И. Горлов. *Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции*. Киев, Наук. думка, 247 с. (1992).
[6] В.Ф. Киселев, О.В. Крылов. *Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков*. М., Наука, 256 с. (1978).
[7] В.А. Дзисько, А.П. Карнаухов, Д.В. Тарасова. *Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов*. Новосибирск, Наука, 384 с. (1978).
[8] І.Ф. Миронюк, М.О. Поважняк, В.Л. Челядин. Нові аспекти термічної дегідратації гідроксиду магнію // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(3), сс. 533-539 (2004).
[9] M.K. Aydinol, A.F. Kohan, G. Ceder. *Ab initio* study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides // *Phys. Rev. B.*, **56**(3), pp. 1354-1365 (1997).
[10] M.N. Obrovac, O. Mao, J.R. Dahn. Structure and electrochemistry of $LiMO_2$ (M = Ti, Mn, Fe, Co, Ni) prepared by mechanochemical synthesis // *Solid State Ionics*, 112, pp. 9-19 (1998).
[11] П.И. Летюк, Г.И. Журавлев. *Химия и технология ферритов*. Л., Химия, 250 с. (1983).
[12] J.Wu Eric, D.Tepesch Patrick and Ceder Gerbrand. Size and charge e. ects on the structural stability of $LiMO_2$ (M = transition metal) compounds // *Phil. Mag. B.*, **77**(4), pp. 1039-1047 (1998).
[13] Rodriguez-Carvajal. Fullprof: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis // *Abstracts of the satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr*, Toulouse, France. 127 p. (1990).

I.F. Muronyuk, V.L. Chelyadyn, B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, I.I. Grigorchak*, V.O. Kotsyubynsky, A.Yu. Pidluzna*, M.M. Mizov*

Electrochemical intercalation of lithium ions to the synthetic magnesium silicate

Precarpathion National University named after V. Stefanyk, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
e-mail: chvlchem@rambler.ru , phone: +(03422) 59-60-75
**National University "Lvivska Polithechnika", 12, Bandery Str., Lviv, 79013, Ukraine*
e-mail: ivangr@rambler.ru , phone: +(032) 258-22-67

The synthetic silicate of magnesium with the size of particles 40-300 nm and specific surface of 344 m^2/g was got by method of besieging. Electrochemical lithium intercalation processes of given material were researched. The «guest» loading degree of x = 4 that indicates possiblity of its using as cathode material for the high-effective lithium-ion electric energy source.