

PACS numbers: 81.20.Ka, 82.45.-h, 82.60.Cx, 82.65.+r, 82.75.-z, 82.80.Ej, 82.80.Fk

Особливості електрохімічного впровадження іонів літію в синтетичні цеоліти типу пентасил та фожазит

Б. К. Остафійчук, І. Ф. Миронюк, В. І. Мандзюк, В. О. Коцюбинський, І. І. Григорчак*

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57,
76025 Івано-Франківськ, Україна

*Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. Котляревського, 1,
79000 Львів, Україна

Встановлено основні закономірності кінетики процесу електрохімічної інтеркаляції іонів літію в синтетичні цеоліти. Показано, що однофазний стан катодних матеріалів на їхній основі спостерігається тільки на початкових стадіях втілення іонів Li^+ ($x \leq 0,2-0,25$) як для орторомбічного (ZSM-5 і ТС), так і кубічного (HY) типу кристалічної ґратниці матеріялу-«господаря». Зростання ступеня інтеркаляції призводить до формування кубічної фази проникнення типу $\text{Li}_x(\text{SiMe})_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Al}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Ti}^{3+}$), стала ґратниці якої для досліджуваних матеріалів становить 4,02–4,04 Å. Основну роль у формуванні цієї фази відіграє координуюча взаємодія між йонами інтеркалянта, наслідком якої є формування навколо іонів літію октаедричного кисневого оточення. Енергетично дозволені місця в координаційних кисневих октаедрах кубічної ґратниці хаотично заповнюються як йони Li^+ , так і йони $\text{Si}^{4+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$.

Basic regularities of kinetics for electrochemical process of lithium-ion intercalation into synthetic zeolites are ascertained. As shown, a single-phase state of cathode materials based on synthetic zeolites is observed only in the initial stages of Li^+ -ion intercalation ($x \leq 0,2-0,25$) both for orthorhombic (ZSM-5 and TS) and cubic (HY) type of crystal lattice of the 'host' material. The cubic interstitial $\text{Li}_x(\text{SiMe})_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ -like phase ($\text{Me} = \text{Al}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Ti}^{3+}$) is formed, when the 'guest' intercalation degree is increased. The lattice parameter of this phase reaches values of 4.02–4.04 Å for the materials at issue. An active interaction between the intercalate ions plays a coordinating role in the phase formation. As a result, octahedral oxygen environment is formed around lithium ions. $\text{Si}^{4+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$ ions as well as Li^+ ones occupy energy-allowed positions in the co-ordination oxygen octahedrons of the face-centred cubic lattice.

Установлені основні закономірності кінетики процесу електрохімічної інтеркаляції іонів литія в синтетическіе цеоліти. Показано, що однофазное состояние катодных материалов на их основе наблюдается только на начальных стадиях внедрения ионов Li^+ ($x \leq 0,2-0,25$) как для орторомбического (ZSM-5 и TC), так и кубического типа кристаллической решетки материала-«хозяина». Рост степени интеркаляции приводит к формированию кубической фазы внедрения типа $\text{Li}_x(\text{SiMe})_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Al}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Ti}^{3+}$), постоянная решетки которой для исследуемых материалов составляет 4,02–4,04 Å. Главную роль в формировании этой фазы играет координирующее взаимодействие между ионами интеркалянта, следствием которого является формирование вокруг ионов лития октаэдрического кислородного окружения. Энергетически разрешенные места в координационных кислородных октаэдрах кубической гранцентрированной решетки хаотически заполняют как ионы Li^+ , так и ионы $\text{Si}^{4+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$.

Ключові слова: електрохімічна інтеркаляція, ZSM-5, HY (фожазит), TC-цеоліт, рентгеноструктурний аналіз, імпедансна спектроскопія, коефіцієнт дифузії, опір стадії перенесення заряду.

(Отримано 1 грудня 2005 р.)

1. ВСТУП

Синтетичні цеоліти (що відповідають загальній формулі дегідратованої фази $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}]$, де $n < 27$) являють собою пористі кристалічні тіла, що володіють впорядкованою системою вільних каналів і порожнин з розмірами від 0,3 до 10 нм. Завдяки своїм фізико-хімічним властивостям вони виявились перспективними матеріалами для їх практичного використання в якості каталізаторів і адсорбентів [1, 2]. Зазначена структурна особливість цеолітів вказує на можливість цілеспрямованої зміни їх вихідної атомно-молекулярної структури методами інтеркаляційних нанотехнологій, завдяки наявності відповідних «гостьових» позицій, а, отже, відкрити широку перспективу їх використання в якості активних катодних матеріалів для літійових джерел струму з інтеркаляційним механізмом струмоутворення.

2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В якості об'єктів дослідження були вибрані синтетичні цеоліти ZSM-5, HY (фожазит) та титано-силікатний (TC) цеоліт.

Синтетичний цеоліт ZSM-5 синтезувався гідротермальною метою із застосуванням темплату — тетрапропіламонію бромистого з алюмокремнезему (алюмоаеросилу) із вмістом Al_2O_3 4 мас.%. Він кристалізується в ромбічній сингонії, параметри елементарної комірки становлять $a = 20,1 \text{ \AA}$, $b = 19,9 \text{ \AA}$ і $c = 13,4 \text{ \AA}$, структурний тип *Pnma* [3]. Каркас цеоліту утворений системою каналів, прямих та зигзаговид-

них, які між собою пересікаються. Доступ до цих каналів обмежений вікнами, побудованими із 10 зв'язаних один з одним тетраедрів $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4$. Реальний розмір вікон становить 5,6–5,8 Å, ідеальний — 6 Å. Розмір часток цеоліту ZSM — 5 складає, в середньому, 3–4 мкм (питома поверхня 400 м²/г, вільний об'єм 0,32 см³/см³). Співвідношення $\text{Si}/\text{Al} = 13$.

Цеоліт HY або фожазит синтезовано силікатною методою без застосування автоклаву на основі рідкого скла. Типова окисна формула $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,8\text{SiO}_2 \cdot 8,9\text{H}_2\text{O}$. Цеоліт володіє регулярною пористою кубічною структурою, структурний тип $F_4 1/m-3 2/m$, параметр елементарної комірки $a = 24,7 \text{ \AA}$ [4]. Розмір вікон 7,4 Å у 12 — членних кільцях та 22 Å — у 6 — членних. Розмір часток цеоліту HY становив 2–3 мкм, вільний об'єм складає 0,48 см³/см³, питома поверхня 480 м²/г, співвідношення $\text{Si}/\text{Al} = 2,5$.

Для отримання титано-силікатного цеоліту використовували реакційну суміш, яка містила суміш оксиду кремнію та оксиду титану (для цього застосовували титановмісний аеросил із молярним співвідношенням $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 18$), гідроксид тетрапропіламонію та дистильовану воду [5]. До 47,96 г 1 М розчину тетрапропіламонію гідроксиду (ТПА-ОН) додавали 48,1 г води. В одержаний розчин вводили 13,93 г титанаеросилу з вмістом титану в перерахунку на TiO_2 6,86% і ретельно перемішували протягом 5 хв за допомогою лабораторної мішалки в режимі 1000 об./хв. Потім суміш у фторопластовому стакані ставили в автоклав з нержавіючої сталі і нагрівали протягом 6 год при температурі 170°C. Утворений продукт охолоджували до кімнатної температури і промивали на паперовому фільтрі водою до нейтральної реакції промивних вод. Продукт висушували при температурі 100–110°C, а потім прожарювали при температурі 550°C протягом 6 год в електропечі СНОЛ–3. ТС-цеоліт є структурним аналогом цеоліту ZSM-5, в якому атоми алюмінію заміщено атомами титану. Розмір частинок синтезованого цеоліту становив 2–3 мкм, питома поверхня — 550 м²/г, розміри структурних каналів — 5,6–5,9 Å.

Електрохімічна інтеркаляція (EI) йонів літію в досліджувані матеріали здійснювалась в трьохелектродних скляних комітках із розділеним катодним і анодним простором в гальваностатичних умовах. Катод виготовлявся із однорідної суміші механічно змішаного досліджуваного активного матеріалу, струмопровідної добавки — ацетиленової сажі (10 мас.%) та зв'язуючого компоненту — тефлону (2 мас.%). Для досягнення пастоподібної консистенції до отриманої суміші додавався ацетон; пасту наносили на нікелеву сітку розміром 10×5 мм² і підпресовували. Отриманий робочий електроди сушили на протязі 30 хв в сушильній камері при температурі 150°C. Порівняльний та допоміжний електроди виготовляли із літійової фольги шляхом її напресовування на нікелеву сітку. Після цього електроди опускалися в розчин електролі-

ту. В якості електроліту використовувався одномолярний (1М) розчин солі тетрафторборату літію (LiBF_4) в γ -бутиролактоні.

Термодинамічні характеристики інтеркальованого літієм α -кварцу визначали, використовуючи методу спектроскопії хемічного потенціалу, що базується на вимірюванні електрорушійної сили (ЕРС) гальванічних елементів.

Рентгеноструктурні дослідження проводилися на установці ДРОН-3.0 у випромінювання мідного аноду з фокусуванням за схемою Бреґґа–Брентано з використанням рентгенівської трубки БСВ-27.

Імпедансні вимірювання проводились із використанням спектрометра Autolab/FRA (Голландія) в інтервалі частот 10^{-2} – 10^5 Гц.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Термодинамічні особливості процесу інтеркаляції йонів літію в цеоліти

З метою встановлення термодинамічних особливостей інтеркаляції літію в цеолітові структури використано методу спектроскопії хемічного потенціалу. На рис. 1, *a–в* приведено залежності зміни енергії

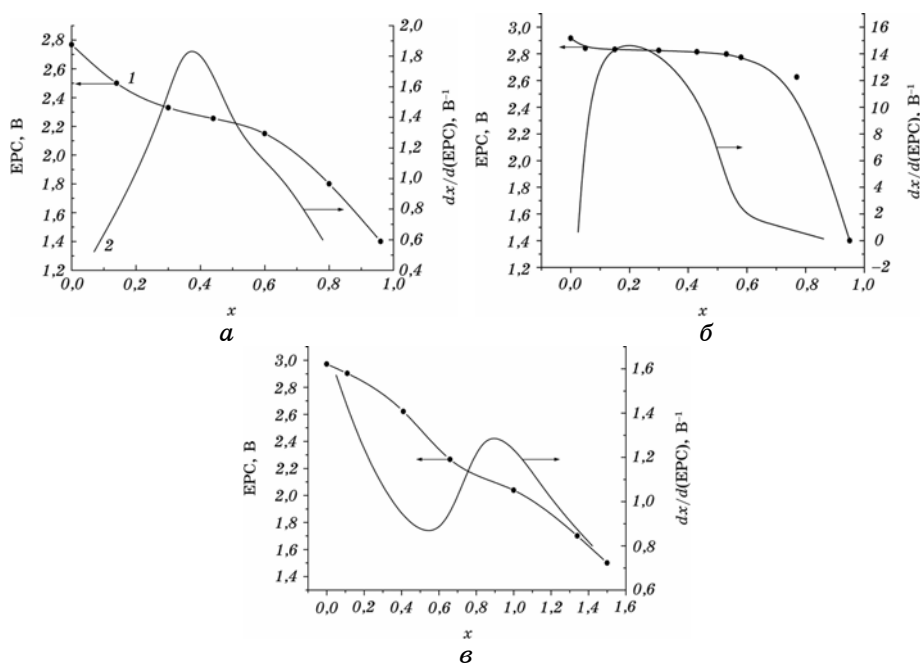


Рис. 1. Електрорушійна сила та диференціальна ємність, як функції ступеня інтеркаляції впровадженого літію в цеоліти ZSM-5 (*a*), HY (*б*) та ТС-цеоліт (*в*).

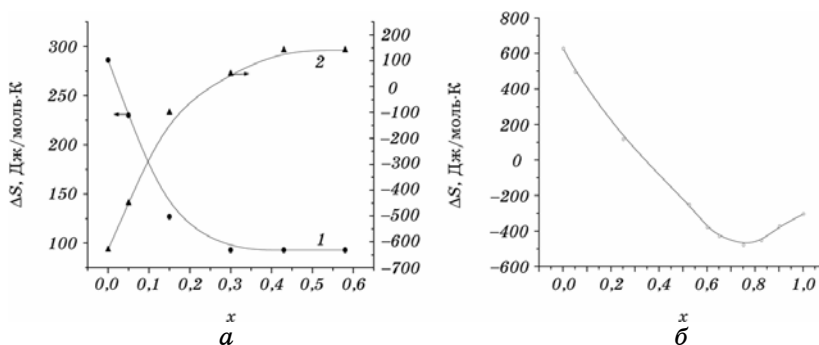


Рис. 2. Зміна ентропії при інтеркаляції літію в цеоліт: *a* — ZSM-5 (1) та HY (2); *б* — TC — цеоліт як функція ступеня «гостьового» навантаження при 25°C.

Гіббса реакції інтеркалювання катіонами літію та диференціальної ємності від ступеня «гостьового» навантаження. Для всіх цеолітів характерне утворення безперервного ряду нестехіометричних фаз впровадження на всій дослідженій концентраційній x -вісі. Проте, максимальна ступінь «гостьового» навантаження при розряді до 1,4 В помітно вища для TC-цеоліту. Цікаво відмітити, що збільшення розміру вікон у алюмосилікатних цеолітах призводить до слабшої залежності зміни вільної енергії Гіббса ΔG від x в усьому інтервалі $0 < x < 1$, а значить і забезпечує більшу розрядну питому енергію.

Для встановлення особливостей перебігу впровадження йонів літію на основі розрядних кривих інтеркальованих матеріалів на базі досліджуваних цеолітів важливе значення мають функціональні залежності

$$\frac{\partial x}{\partial E} = f(x).$$

Наявні на них максимуми, з врахуванням вигляду функцій

$\Delta S(x)$ (рис. 2, *a*) для цеолітів ZSM-5 і HY, відображають не фазові переходи II роду, як для TC-цеоліту (рис. 2, *б*), а вказують на можливість нехтування в інтеркалаті Li_xHY взаємодіями «гість-гість» та «гість-господар». Зменшення розміру вікон, які обмежують доступ до «гостьових» каналів у ZSM-5 приводить до того, що підсистему інтеркалянту вже не можна описувати вільним решітковим газом, а необхідно врахувати взаємодії, як це робиться в моделях Армана [6] чи Озуку [7].

Для кількісної характеристики впливу температури на ЕРС електрохімічних комірок живлення при проведенні термодинамічних досліджень користуються температурним коефіцієнтом ЕРС $\frac{\partial E}{\partial T}$,

значення якого використовують для розрахунку зміни ентропії ΔS за формулою $\Delta S = nF \frac{\partial E}{\partial T}$. Порівнюючи температурні залежності зміни ентропії розчинення літію для алюмосилікатних цеолітів

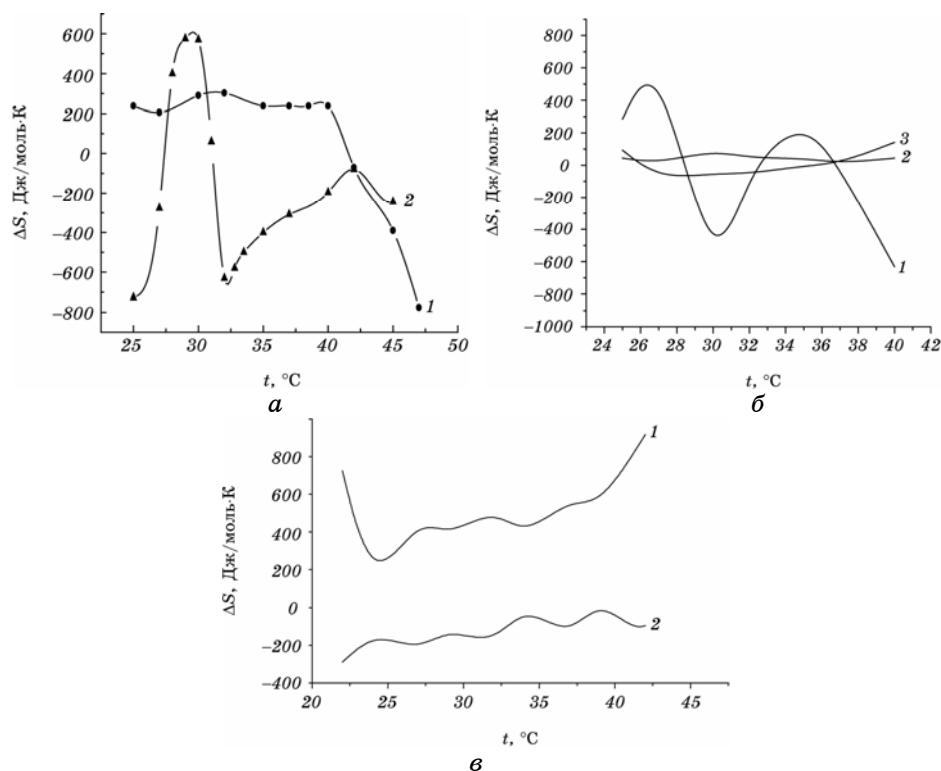


Рис. 3. Температурні залежності зміни ентропії при інтеркаляції літію в цеоліти: *a* — $\text{Li}_x\text{ZSM-5}$ при $x = 0$ (1) та $x = 0,44$ (2); *б* — Li_xHY при $x = 0$ (1), $x = 0,15$ (2) та $x = 0,58$ (3); *в* — Li_xTC при $x \sim 0$ (1) та $x = 0,66$ (2).

(рис. 3, *a*, *б*), можна прийти до висновку, що зростання відношення $k = \frac{\text{SiO}_2}{\text{TiO}_2}$ у 5 разів, змінює на протилежний характер функції $\Delta S(T)$,

який для фожазиту є немонотонним при $x \sim 0$, і не залежить від температури при $x > 0,15$.

Для титано-кремнієвий цеоліту поведінка функції $\Delta S(T)$ (рис. 3, *в*) дещо нагадує поведінку, властиву для Li_xHY , хоча в той же час вона засвідчує більшу ступінь впорядкованості розчину Li_xTC при $x > 0,25$ у всьому (+20–+50°C) температурному інтервалі.

3.2. Вплив «гостьових» йонів літію на кристалічну структуру цеолітів

Титано-кремнієвий (ТС) цеоліт, отриманий рідкофазною метою, згідно результатів рентгенодифрактометричних досліджень володіє орторомбічним типом кристалоструктурного впорядкування (просто-

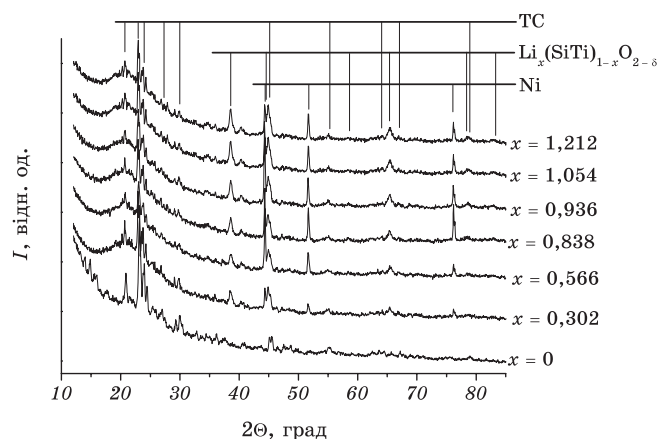


Рис. 4. Рентгенівські дифракційні спектри ТС-цеоліту при різних ступенях інтеркаляції.

рова група симетрії $Pnma$). Порівняно низька симетрія елементарної комірки, на об'єм якої ($\approx 5360 \text{ \AA}^3$) припадає 288 атомів, що займають 38 кристалічно нееквівалентних позицій, зумовлює появу близько 2000 дифракційних рефлексів. Відбивання з максимальною інтенсивністю зосереджені в області кутів $20\text{--}32^\circ$, що не дозволяє отримати прецизійні значення сталих ґратниць матричної структури. Електрохімічне впровадження літію в структуру ТС-цеоліту передбачає використання в якості компонента катодного матеріалу струмопровідної добавки (рентгеноаморфної ацетиленової сажі), що приводить до появи на дифрактограмах дифузного гало в кутовому діапазоні $15\text{--}30^\circ$ (рис. 4). При ступені «гостьового» навантаження $x \sim 0,3$ на дифрактограмі ТС-цеоліту з'являються додаткові лінії кристалічної фази високої просторової симетрії, яка за результатами індиціювання та рйтвельдівського аналізу виявилася кубічною ($Fm\bar{3}m$).

Зважаючи на вищу порівняно з кремнієм хемічну активність титану і той факт, що саме введення діоксиду титану в склад реакційної суміші при синтезі ТС-цеоліту, змінює характер зміни кривої $E(x)$, можна стверджувати, що формування нової фази відбувається саме в результаті взаємодії хемічно активного інтеркалянта з титаном та киснем кристалічної ґратниці цеоліту. Формування нової фази $\text{Li}_x(\text{SiTi})_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, як це спостерігалось при інтеркаляції анатазу [8], ймовірно, відбувається з появою Ti^{3+} . Зарядова компенсація відбувається і за рахунок введення додаткових аніонних вакансій, наявність яких враховує параметр δ . Присутність на дифрактограмах тільки піків, що відповідають кубічній симетрії новоутвореної фази, та відсутність надструктурних відбивань дозволяє стверджувати, що йони літію та титану хаотичним чином займають октаедричні порожнини, утворені йонами кисню, які формують кубічну гранецентровану ґратницю типу NaCl. Відносний вміст фа-

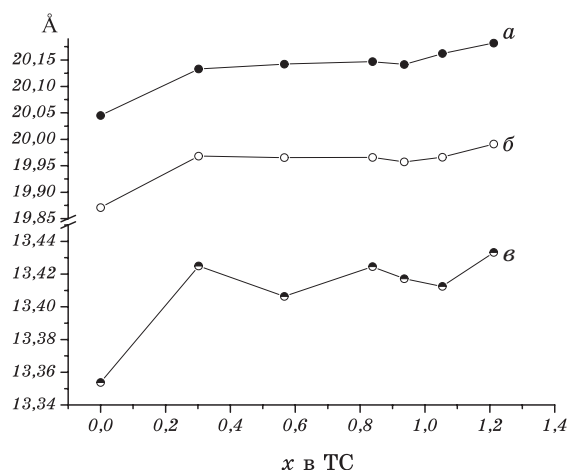


Рис. 5. Залежність сталих ґратниці ТС-цеоліту від ступеня «гостьового» навантаження.

зи $\text{Li}_x(\text{SiTi})_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ в приповерхневій зоні катода монотонно зростає із збільшенням ступеня «гостьового» навантаження.

Таким чином, впровадження йонів Li^+ безпосередньо в матричну структуру ТС-цеоліту відбувається тільки при значеннях $x < 0,3$, що підтверджується зростанням параметрів орторомбічної ґратниці ТС-цеоліту на початковому етапі інтеркалювання з подальшою їх незмінністю в межах похибки вимірювань (рис. 5). Спостерігається складна залежність параметра кубічної ґратниці фази $\text{Li}_x(\text{SiTi})_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ від x з різким спадом на початковій стадії впровадження та подальшою тенденцією до зростання. Цей факт суперечить даним роботи [9], де спостерігалось зменшення об'єму ґратниці сполук типу $\text{Li}_x\text{Me}_{1-x}\text{O}_2$, отриманих методом механохімічного синтезу, при збільшенні x , що не може пояснюватися тільки геометричними факторами (йонні радіуси Li^+ та Ti^{4+} , Ti^{3+} близькі між собою).

Синтетичний цеоліт типу ZSM-5, аналогічно до ТС-цеоліту, володіє орторомбічною симетрією (просторова група $Pnma$). Параметри елементарної комірки вихідного зразка становлять: $a = 20,143 \text{ \AA}$, $b = 19,982 \text{ \AA}$ і $c = 13,481 \text{ \AA}$, що узгоджується з регламентними даними [3]. Зростання кількості йонів Li^+ , перенесених через електроліт, як і у випадку ТС-цеоліту, приводить до появи при $x \approx 0,2$ кубічної фази впровадження (рис. 6), стала ґратниці якої становить $4,040 \pm 0,002 \text{ \AA}$, тобто є дуже близькою до параметру ґратниці фази $\text{Li}_x(\text{SiTi})_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$. Цей факт є дещо несподіваним, враховуючи, що поряд з літєм новоутворена фаза в інтеркальованому ZSM-5 формується катіонами Al^{3+} та, можливо, Si^{4+} , проте близькість структурних параметрів сполук типу $\text{Li}_x\text{Me}_{1-x}\text{O}_2$ відзначалася авторами [10].

Порівняльний аналіз змін сталих ґратниць ТС-цеоліту (рис. 5) та

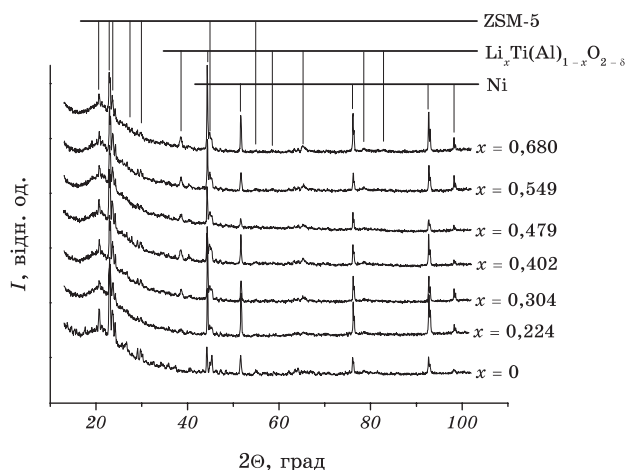


Рис. 6. Рентгенівські дифракційні спектри цеоліту ZSM-5 при різних ступенях інтеркаляції.

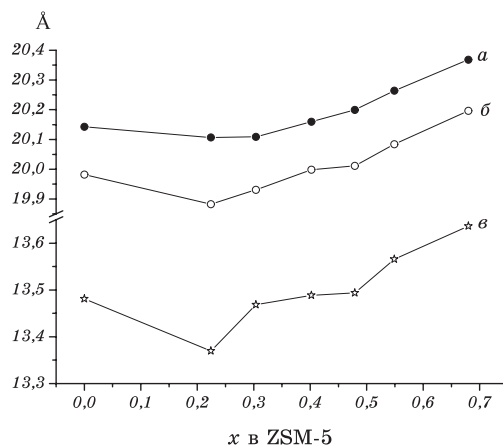


Рис. 7. Залежність сталих ґратниці цеоліту ZSM-5 від ступеня «гостьового» навантаження.

ZSM-5 (рис. 7) при зростанні x виявив ряд характерних відмінностей. Тенденція до збільшення об'єму елементарної комірки при зростанні x , практично не спостережувана для ТС при $x > 0,2$, чітко виражена при інтеркаляції ZSM-5.

Таким чином, входження Li^+ в канали катодного матеріалу відбувається не тільки на початковій стадії інтеркаляції, але продовжується і після формування кубічної фази проникнення. Це може бути пояснене вищою порівняно з ТС просторовою регулярністю каналної структури ZSM-5, зумовленою особливостями умов його синтезу

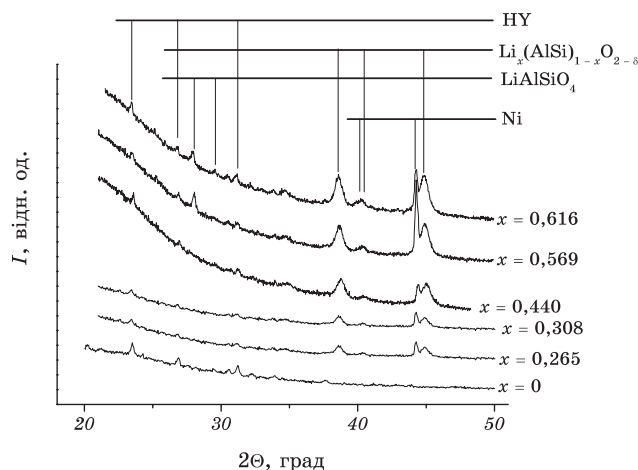


Рис. 8. Рентгенівські дифракційні спектри цеоліту НУ при різних ступенях інтеркаляції.

та меншою дисперсністю ZSM-5.

На відміну від орторомбічних ТС та ZSM-5 цеолітів, фожазит НУ володіє кубічною симетрією (просторова група $F_4 1/m-3 2/m$). Проте складність структури зумовлює той факт, що на елементарну кубічну ґратницю вихідного катодного матеріалу з параметром $a = 24,777 \pm 0,004 \text{ \AA}$ припадає 604 йонів (188 катіонів кремнію і алюмінію та 416 кисневих аніонів), які займають 7 кристалічно-нееквівалентних позицій. Завдяки відкритій канално-пористій структурі цеоліт НУ використовується в якості молекулярних сит у хемічній промисловості. Прожарювання синтезованого силікатною методом НУ при температурі 200°C практично виключає можливість наявності в порах структури кристалічно-зв'язаної води.

Рентгенодифрактометричні дослідження процесу електрохімічного впровадження йонів Li^+ в структуру НУ (рис. 8) виявили структурно-фазові перетворення, аналогічні до спостережуваних нами для інших кремнійвмісних сполук. Кубічна фаза впровадження $\text{Li}_x(\text{AlSi})_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ із структурним типом впорядкування типу NaCl, як і випадку інтеркаляції орторомбічних цеолітів, з'являється в приповерхневій ділянці частинок активного матеріалу катода при $x < 0,2$, швидко збільшується при зростанні x і може складати до 70% від маси катода. Параметр ґратниці цієї фази монотонно зростає із збільшенням кількості йонів Li^+ , що переноситься через електрод. При цьому спостерігається тенденція, яка характерна для ТС-цеоліту при $x \geq 0,3$.

Простіша за симетрією, порівняно з орторомбічними цеолітами, кубічна структура НУ дозволила отримати прецизійні значення змін сталої ґратниці НУ із збільшенням перенесеного через елект-

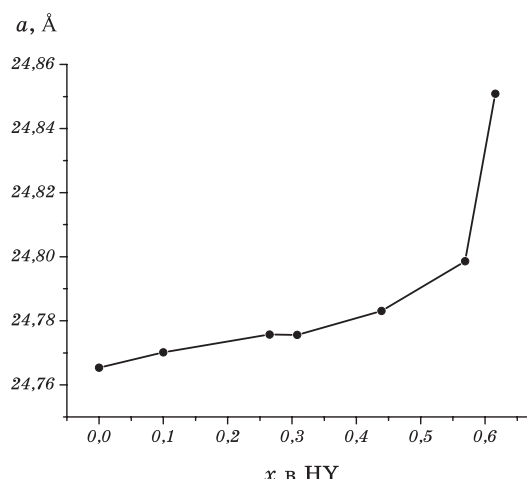


Рис. 9. Зміна параметра ґратниці цеоліту НУ від ступеня «гостьового» навантаження.

роліт літію (рис. 9). Монотонне зростання об'єму кубічної ґратниці фожазиту відтворює закономірності, виявлені нами при інтеркаляції ZSM-5. Причинами такої поведінки можна вважати геометрично-розмірні фактори співвідношення розмірів кристалітів матеріялу та каналів структури, вплив яких визначатиме можливість входження інтеркалянта в канали при значеннях $x \approx 0,3-0,6$ з подальшим електростатичним спотворенням локального оточення, що фіксується як інтегральне збільшення релаксованих значень сталіх ґратниць НУ та ZSM-5.

Варто відзначити також кореляцію в структурних змінах вихідного катодного матеріялу та електрохімічно сформованої фази $\text{Li}_x(\text{AlSi})_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$, що може бути наслідком синхронності та рівноймовірності як процесів впровадження інтеркалянта в структурні канали цеолітів, так і їх участі у формуванні нових фаз. Узагальнюючи отримані дані, можна стверджувати, що основну роль у формуванні кубічних фаз впровадження для усіх досліджених кремнійвмісних речовин відіграє координуюча взаємодія йонів літію між собою та киснем катодного матеріялу, в результаті чого формуються аніонні координаційні октаедри, деякі з яких можуть заміщуватися катіонами Al^{3+} , Si^{4+} , Ti^{3+} . Цікавою особливістю, виявленою при інтеркаляції кубічного НУ, є поява в інтервалі $0,440 < x < 0,569$ орторомбічної фази LiAlSiO_4 (просторова група симетрії $Pna2_1$).

3.3. Кінетика процесу електрохімічної інтеркаляції цеолітів йонами літію

Вплив концентрації впровадженого літію в порожнини та канали

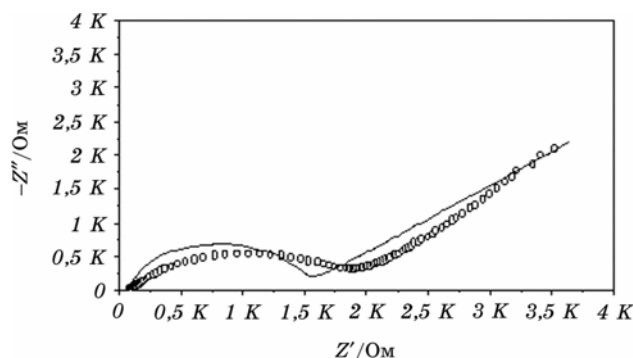


Рис. 10. Імпедансні залежності $\text{Li}_x\text{ZSM-5}$ для $x = 0,96$. \circ — експеримент; — — модель.

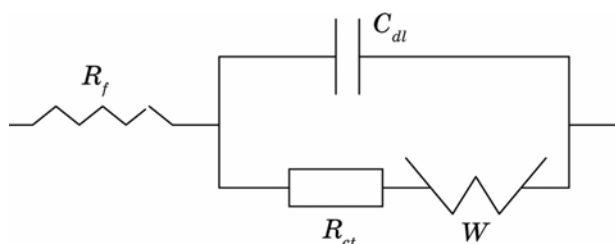


Рис. 11. Еквівалентна схема для електродів $\text{Li}_x\text{ZSM-5}$.

досліджуваних цеолітів на кінетичні параметри процесу інтеркалювання досліджувався методом імпедансної спектроскопії [11]. Одержані діаграми Найквіста для цеоліту ZSM-5 виявляють петлю у високочастотній області ($0,5\text{--}10^5$ Гц) і пряму лінію під кутом близько 45° в області низьких частот $10^{-2}\text{--}0,5$ Гц, що є типовим для процесу інтеркалювання [12] (рис. 10).

Наведені експериментальні дані для цеоліту ZSM-5 добре моделюються еквівалентною схемою Рендлса–Ершлера (рис. 11).

Коефіцієнти Варбурга σ визначались як тангенси кута нахилу прямолінійних ділянок залежностей $Z' - \omega^{-1/2}$ (рис. 12). Тоді, вико-

ристовуючи рівняння $\sigma = \left\{ \frac{V_m}{nF(2D)^{1/2}} \right\} \left\{ \frac{\partial E_{\text{вк}}}{\partial x} \right\}$, де x — ступінь інтер-

каляції; V_m — середнє арифметичне молярних об'ємів неінтеркальованої та інтеркальованої матриці; $E_{\text{вк}}$ — рівноважний електродний потенціал інтеркальованої фази, n для літію дорівнює 1, D — коефіцієнт дифузії літію [13], можна знайти числові значення коефіцієнта дифузії D . Опір стадії перенесення заряду визначався в автоматичному режимі за допомогою інсталюваної комп'ютерної

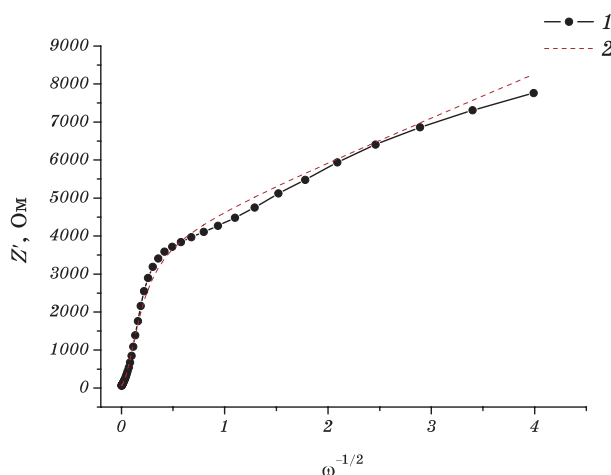


Рис. 12. Залежність $Z' = f(\omega^{-1/2})$ для $\text{Li}_x\text{ZSM-5}$ при $x = 0,96$: 1 — експериментальна крива; 2 — модель.

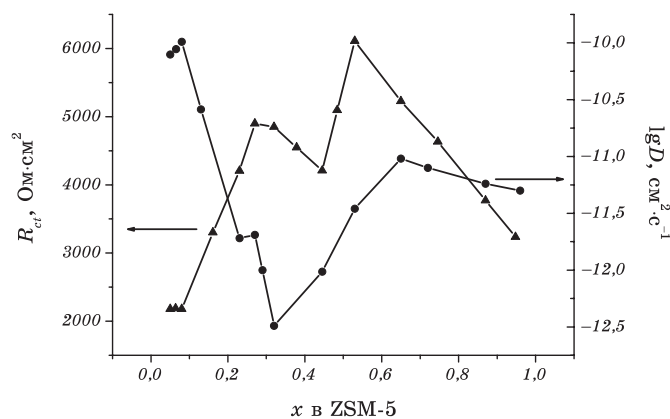


Рис. 13. Залежність опору стадії перенесення заряду та коефіцієнта дифузії літію від ступеня літійового «гостьового» навантаження в $\text{Li}_x\text{ZSM-5}$.

програми. Похибка вимірювання складала 4–7%.

Залежності основних кінетичних параметрів — опору стадії перенесення заряду R_{ct} та коефіцієнта дифузії D — процесу літійового інтеркалювання для цеоліту ZSM-5 мають складний характер в області $0 < x < 1$ (рис. 13). На початку дослідженої області до $x = 0,07$ відбувається зростання коефіцієнта дифузії літію до $1,02 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ при майже постійному значенні R_{ct} . В області $0,077 < x < 0,32$ спостерігається зменшення швидкості дифузії до $D = 3,2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ і збільшення R_{ct} до $4913 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, тобто відбувається погіршення головних кінетичних параметрів процесу. В інтервалі $0,32 < x < 0,64$ спостерігається збільшення швидкості

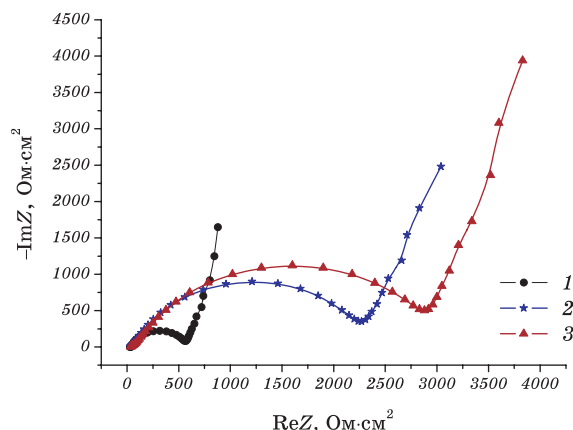


Рис. 14. Імпедансні залежності Li_xHY : 1 — $x = 0$; 2 — $x = 0,386$; 3 — $x = 0,772$.

дифузії до $D = 1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$, а R_{ct} зменшується до $4215 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при $x = 0,44$ і росте на проміжку $0,44 < x < 0,52$ до $6095 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. Цікаво зауважити, що при $0,64 < x < 1$ відбувається як зменшення коефіцієнтів дифузії, так і зменшення опору стадії перенесення заряду, тобто для випадку кінетики із спільним дифузійно - кінетичним контролем погіршення дифузії компенсується, в певній мірі, зменшенням опору стадії перенесення заряду.

Процес ЕІ йонів літію в синтетичний цеоліт НУ, на відміну від цеоліту ZSM-5, уже не можна описувати еквівалентною схемою Рендлса-Ершлера. В цьому випадку для моделювання отриманих діаграм Найквіста (рис. 14) ємність подвійного електричного шару C_{dl} замінюється елементом постійної фази СРЕ. Значення експоненціального множника n при зростанні ступеня інтеркаляції x знаходилось в межах $0,79-0,66$ (похибка вимірювання не перевищувала $4,5\%$). З наведених даних видно, що зростання «гостьового» навантаження ($0 < x < 0,82$) призводить до необхідності використання класичної схеми Рендлса-Ершлера. Дійсно, при $x > 0,82$ процес впровадження йонів літію описується $R_f(C_{dl}[R_{ct}W])$ -схемою.

Враховуючи те, що розмір вікон, що обмежують доступ до структурних каналів, для цеоліту НУ є більшим у порівнянні з цеолітом ZSM-5, слід очікувати послаблення впливу на кінетичні параметри взаємодій «гість-гість» та «гість-господар». Згідно отриманих результатів опір стадії перенесення заряду R_{ct} для матеріалу НУ приблизно в 2-3 рази менший, ніж для ZSM-5, в інтервалі значень «гостьового» навантаження $0,2 < x < 0,8$. Крім цього, залежність $R_{ct}-x$ у випадку фожазиту (рис. 15) в деякій мірі нагадує хід цієї ж кривої для ZSM-5 (рис. 15), проте абсолютні зміни не так чітко виражені. На початковій стадії процесу ЕІ ($x \leq 0,25$) спостерігається 5-кратне зростання величини R_{ct} у порівнянні з вихідним матеріалом. Хара-

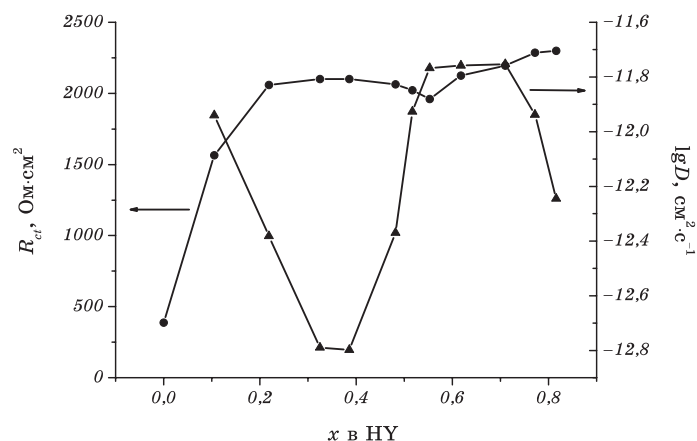


Рис. 15. Залежність опору стадії перенесення заряду та коефіцієнта дифузії літію від ступеня літійового «гостьового» навантаження в Li_xHY .

ктерною особливістю є практична незмінність величини R_{ct} при $x \approx 0,25-0,5$. Таку поведінку, очевидно, можна пояснити тим, що при $x \leq 0,25$ впровадження йонів літію відбувається в структуру матеріалу-«господаря». В результаті електростатичної взаємодії (а саме відштовхування) «гостьового» літію спостерігається ріст опору стадії перенесення заряду. Враховуючи незмінність R_{ct} в зазначеному концентраційному інтервалі, можна стверджувати, що подальша інтеркаляція відбувається внаслідок нашарування літію на поверхню досліджуваного матеріалу. Зростання R_{ct} при $x > 0,6$ обумовлене взаємодією інтеркалянту з поверхнево зв'язаним літієм. Існування мінімуму при $x \sim 0,5$ на залежності $R_{ct}-x$ для обох цеолітів нам пояснити не вдалося. Ймовірно, така залежність відображає конкуренцію між входженням йонів літію в структурні канали цеоліту та його участю у формуванні кристалічної структури кубічної фази впровадження.

Зростанню опору стадії перенесення заряду на початковій стадії інтеркаляції відповідає зменшення коефіцієнта дифузії йонів літію (рис. 15). В околі $x \sim 0,35$ залежність $\lg D-x$ має чітко виражений мінімум, для якого $D \approx 1,6 \cdot 10^{-13}$ см²·с⁻¹. Зміна механізму інтеркаляції з об'ємного впровадження на поверхневе нашарування при $x \sim 0,2-0,3$ призводить до значного зростання дифузії інтеркалянта ($D \approx 1,7 \cdot 10^{-12}$ см²·с⁻¹), очевидно, в міжчастинковому просторі катодного матеріалу. В інтервалі значень $x = 0,55-0,75$ інтеркаляція літію відбувається без суттєвої зміни коефіцієнта дифузії. Зменшення величини D спостерігається на кінцевій стадії інтеркаляції (до $x \sim 0,9$) внаслідок заповнення всіх можливих «гостьових» позицій. На перший погляд видається незрозумілим, чому при менших розмірах каналів в цеоліті ZSM-5 коефіцієнт дифузії є вищим, ніж для

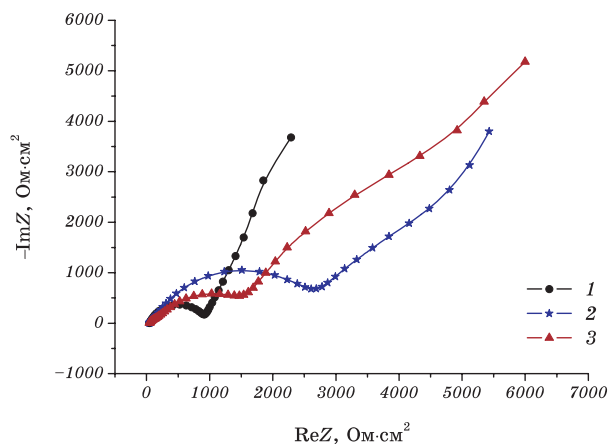


Рис. 16. Імпедансні залежності для Li_xTC : 1 — $x = 0$; 2 — $x = 0,460$; 3 — $x = 0,834$.

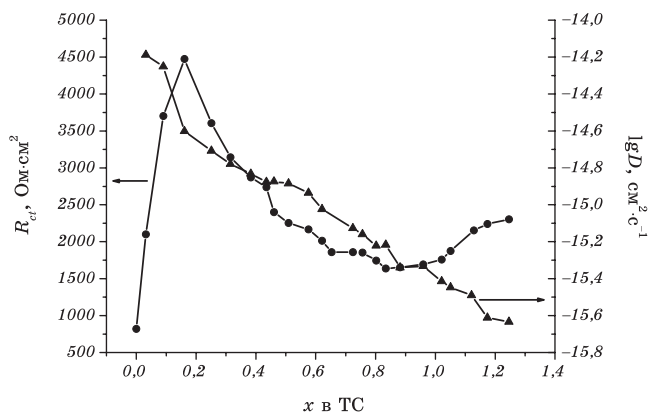


Рис. 17. Залежність опору стадії перенесення заряду та коефіцієнта дифузії літію від ступеня літійового «гостьового» навантаження в Li_xTC .

цеоліту НУ. Як зазначалося вище, процес переходу матеріалу з кристалічного в аморфний стан може спричинитися його дегідратацією. Внаслідок цього відбувається зменшення розмірів частинок досліджуваного матеріалу, що призводить, в свою чергу, до зменшення коефіцієнта дифузії.

Діаграми Найквіста, отримані для ТС-цеоліту, характеризуються наявністю високочастотного півкола та прямої лінії в низькочастотній області (рис. 16), що свідчить про чітко виражений дифузійно-кінетичний характер процесу інтеркаляції. Отримані діаграми моделюються, як і для цеоліту НУ, модифікованою схемою Рендлса–Ершлера на всьому досліджуваному інтервалі $0 < x < 1,25$. Експоненціальний множник n , який враховує фазове відхилення, лежить в межах $0,77\text{--}0,65$

ТАБЛИЦЯ 1. Розрядні характеристики електрохімічних комірок, виготовлених на основі синтетичних цеолітів.

Матеріал	Ступінь інтеркаляції, x	Питома місткість C_n , мА·год/г	Питома енергія E_n , Вт·год/кг
ZSM-5	0,95	430	950
HY	0,95	430	1100
TC	1,37	612	1400

(похибка не перевищує 3,3%).

Характер залежності $R_{ct}-x$ для TC-цеоліту (рис. 17) є аналогічним до даної залежності, отриманої для α -кварцу [14] в інтервалі значень $x = 0-1,2$. Відмінність полягає у більшому значенні R_{ct} в околі $x \sim 0,2$ ($4500 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$) (для α -кварцу вона становить $3350 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$). Однакова поведінка вказаних залежностей може свідчити про подібність механізмів інтеркаляції йонів літію як в кремнеземі, так і в кремнійвмісній оксидній матеріалі. Мається на увазі входження «гостьового» компонента в структуру матеріалу-«господаря» при $x \leq 0,2-0,3$ та його локалізація на поверхні (впровадження в міжчастинковий простір) досліджуваного матеріалу при більших значеннях «гостьового» навантаження.

Подібність залежностей $R_{ct}-x$, на перший погляд, мав би наштотувувати на думку про аналогічний хід залежностей $\lg D-x$. Проте, на відміну від α -кварцу (рис. 17), для TC-цеоліту спостерігається монотонне зменшення коефіцієнта дифузії йонів літію при збільшенні ступеня «гостьового» навантаження (рис. 17). Крім того, значення коефіцієнта дифузії D в даному матеріалі, у порівнянні з α -кварцом, ZSM-5 і HY, є на 1–5 порядків меншими. До $x \sim 0,58$ коефіцієнт дифузії зменшується від 6,47 до $1,16 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; в інтервалі значень $x = 0,58-1,25$ $D = 9,47 \div 2,32 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

З точки зору практичного застосування досліджувані цеоліти дають змогу досягати значень питомої ємності та питомої енергії табл. 1 [15, 16], що перевищує відповідні значення для відомих, широко застосовуваних у літієвих елементах катодних матеріалів [17].

4. ВИСНОВКИ

Співставлення даних імпедансної спектроскопії та рентгенівської дифрактометрії дозволило виявити стадійний характер процесу електрохімічного впровадження йонів літію в катодні матеріали, виготовлені на основі різних структурних модифікацій цеолітів. Як для орторомбічного типу структурного впорядкування (ZSM-5 і TC), так і для кубічного типу (HY) тільки для початкових стадій впровадження інтеркалянта ($x \leq 0,2-0,25$) зберігається монофазний стан катодного матеріалу. При зростанні ступеня «гостьового» навантаження спостерігається поява кубічної фази впровадження типу

$\text{Li}_x(\text{SiMe})_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Al}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Ti}^{3+}$), стала ґратниці якої для досліджуваних матеріалів становить 4,02–4,04 Å. Відносний вміст цієї фази зростає, виходить на насичення при збільшенні x і становить 40 мас. % (для ТС) та 70 мас. % (для НУ). Основну роль у формуванні нової фази відіграє координуюча взаємодія між йонами інтеркалянта, наслідком якої є формування навколо йонів літію октаедричного кисневого оточення. Об'єми координаційних кисневих октаєдрів кубічної гранецентрованої ґратниці хаотично заповнюються як йони Li^+ , так і $\text{Si}^{4+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$.

Початковий етап впровадження літію відображається на залежностях $\lg D-x$ і $R_{ct}-x$ для всіх досліджуваних матеріалів стрімким спадом коефіцієнта дифузії та ростом опору стадії перенесення заряду, що зумовлюється формуванням в приповерхневій зоні катодного матеріалу електростатичного бар'єру. Зменшення коефіцієнта дифузії для всієї області значень x та незмінність сталих орторомбічної ґратниці ТС-цеоліту дозволяє стверджувати, що впровадження літію безпосередньо в структуру первинного катодного матеріалу при $x \geq 0,25$ практично не відбувається, хоча на кінцевому етапі спостерігаються тенденції до її зростання. Це підтверджують абсолютні значення коефіцієнта дифузії йонів літію в матеріалі катода, які приблизно на 3 порядки менші в порівнянні з їх значеннями для ZSM-5 і НУ. Для ТС-цеоліту формування фази $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ припиняється при $x \approx 0,75$ і надалі літій, що переноситься через електроліт, утворює на поверхні катода пасивуючий шар рентгеноаморфних оксиду та гідроксиду літію.

На відміну від ТС-цеоліту, кінетичні параметри процесу впровадження Li^+ для ZSM-5 і НУ при $x > 0,2-0,25$ є більш складними. Активне формування фаз впровадження супроводжується продовженням процесу входження інтеркалянта в структурні канали катодного первинного матеріалу, що відображається зростанням сталих ґратниць для НУ і ZSM-5 цеолітів. Залежності $R_{ct}-x$ для обох матеріалів при $0,25 < x < 0,65$ носять практично однаковий характер з появою локального мінімуму для $x \approx 0,45-0,55$. Така залежність засвідчує конкуренцію між впровадженням йонів літію в структурні канали цеоліту та його участю у формуванні кристалічної структури кубічної фази впровадження.

На завершальному етапі інтеркаляції ($x > 0,65$) спостерігається загальна закономірність зменшення коефіцієнта дифузії, яка більш чітко виражена для цеоліту НУ, в якому при $x > 0,55$ спостерігається додаткове зв'язування інтеркалянта з утворенням оксиду LiSiAlO_4 . Протилежні тенденції зміни $R(x)$ на цьому етапі впровадження для НУ та ZSM-5, ймовірно, зумовлені тим, що розмір вхідних вікон в НУ (7,4 та 22,8 Å) значно більший, в порівнянні з їх розмірами в ZSM-5 (5,6 та 5,8 Å). Це забезпечує можливість проникнення йонів Li^+ в структуру навіть при $x > 0,65$. При цьому зростає опір стадії перенесення за рахунок впровадженого в структуру інтеркалянта.

Зменшення R_{ct} для ZSM-5 на кінцевих стадіях інтеркаляції можна інтерпретувати формуванням пасивуючого шару оксидів та гідроксидів літію на поверхні частинок цеоліту. Відмінність між кінетичними характеристиками процесу інтеркаляції HУ та ZSM-5 при $x > 0,69$ обумовлені, можливо, різними розмірами кристалітів.

Роботу виконано в рамках проекту 1709 УНТЦ.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Б. К. Нефедов, Е. Д. Радченко, Р. Р. Алиев, *Катализаторы процессов углубленной переработки нефти* (Москва: Химия: 1992).
2. Х. М. Миначев, В. В. Харламов, *Окислительно-восстановительный катализ на цеолитах* (Москва: Наука: 1990).
3. G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, and W. M. Meier, *Nature*, **272**: 437 (1978).
4. W. H. Baur, *Am. Mineral.*, **49**: 697 (1964).
5. В. В. Брей, К. М. Хоменко, І. Ф. Миронюк, Ю. І. Горніков, О. О. Чуйко, *Способ одержання цеоліту TS-1* (Пат. № 5 С01В33/34, 10223 А Україна).
6. A. S. Nagelberg and W. L. Worrell, *J. Solid State Chem.*, **38**, No. 3: 321 (1981).
7. C. Julien and B. Yebka, *Proc. NATO ASI Conf. on New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage (Sozopol, Bulgaria, 2001)*, p. 35.
8. D Lützenkirchen-Hecht, M. Wagemaker, P. Keil, and A. van Well, *Hasylab Annual Report (2000)*, p. 74.
9. І. Ф. Миронюк, В. Л. Челядин, Б. К. Остафійчук, І. М. Будзуляк, І. І. Григорчак, В. О. Коцюбинський, А. Ю. Підлужна, М. М. Міцков, *Фізика і хімія твердого тіла*, **6**, № 2: 253 (2005).
10. М. К. Аудінол, А. Ф. Кохан, and G. Ceder, *Phys. Rev. B*, **56**, No. 3: 1354 (1997).
11. З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В. В. Елкін, *Електрохімічний імпеданс* (Москва: Наука: 1991).
12. Б. П. Бахматюк, І. І. Григорчак, А. В. Заслонкін, З. Д. Ковалюк, В. В. Нетяга, *Науковий вісник Чернівецького ун-ту. Фізика. Електроніка*, вип. 86: 81 (2000).
13. S. R. Nagaayanan, D. H. Shen, S. Surampudi, A. J. Affid, and G. Halpert, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, No. 7: 1813 (1993).
14. В. І. Мандзюк, *Інтеркаляція іонів літію в кремнезем та цеоліти* (Автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук) (Івано-Франківськ: Прикарпатський університет: 2005).
15. Р. Ільницький, В. Мандзюк, *Зб. тез Всеукраїнської конференції молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРІКА-2002» (22 травня 2002 р)* (Львів: Львівський національний університет ім. І. Франка: 2002), с. 21.
16. В. В. Брей, І. М. Будзуляк, І. І. Григорчак, Р. В. Ільницький, В. І. Мандзюк, І. Ф. Миронюк, Б. К. Остафійчук, К. М. Хоменко, *Гальванічний елемент* (Пат. №54904 А (Україна), Н01М4/10, Н01М4/36 / (Україна).
17. А. Л. Львов, *Соросовский образовательный журнал*, **7**, № 3: 45 (2001).