Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський університет імені Василя Стефаника
Фізико-хімічний інститут

Ministry of Education and Science of Ukraine
Vasyl Stefanyk Precarpathian University
Physics-Chemical Institute

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

№ 4
2001
Том 2
Vol.

Журнал визнаний рішенням Президії ВАК України від 14.11.01 за № 2-05/9
фаховим виданням із трьох напрямків: фізичні, хімічні та технічні науки

Рекомендовано до друку Вченою радою Прикарпатського університету імені Василя Стефаника

Свідоцтво про державну реєстрацію
КВ № 3816 від 30.11.1999

Certificate of State Registration
KB No. 3816 from 30.11.1999

Передплатний індекс:22938

Subscription index: 22938

© Прикарпатський університет імені Василя Стефаника, 2001
Фізико-хімічний інститут, 2001

Адреса редакції:
Прикарпатський університет
вул. Шевченка, 57,
Івано-Франківськ,
76000, Україна

Тел.: +380 (0342) 59-60-82
Факс.: +380 (03422) 3-15-74
E-mail: FCSS@pu.if.ua
http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/Start/pcss

Editorial address:
Precarpathian University
57, Shevchenko St.,
Ivano-Frankivsk,
76000, Ukraine

Tel.: +380 (0342) 59-60-82
Fax.: +380 (03422) 3-15-74
E-mail: FCSS@pu.if.ua
http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/Start/pcss

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т.2, №4 (2001) С. 661-667

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V.2, №4 (2001) P.661-667

УДК 541.136.2

І.Ф. Миронюк[1], В.М. Огенко[1], Б.К. Остафійчук[2], В.І. Мандзюк[2], І.І. Григорчак[3]

Термодинамічні особливості струмоутворюючого процесу в літієвих джерелах з катодом на основі пірогенного диоксиду кремнію

[1]Інститут хімії поверхні НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна
[2]Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ
[3]Львівське відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України, вул. Патона, 1, Львів, 79000, Україна

Використовуючи метод спектроскопії хімічного потенціалу, що базується на вимірюванні електрорушійної сили літієвих елементів, досліджено термодинамічні особливості струмоутворення в катоді, виготовленого на основі пірогенного диоксиду кремнію різної дисперсності. Показано, що енергетична ємність елементів залежить від середнього діаметру первинних частинок SiO_2 і ступеня їх агрегатування. Зроблено висновок про перспективність використання нанодисперсного кремнезему в якості катодного матеріалу.

Ключові слова: диоксид кремнію, пірогенний синтез, наночастинки, розподіл частинок за розмірами, ентропія, енергія Гіббса, питома ємність та енергія гальванічного елемента.

Стаття поступила до редакції 18.06.2001; прийнята до друку 22.10.2001

I. Вступ

Пошук ефективних катодних матеріалів для літієвих джерел електричної енергії ведеться із залученням широкого спектру різноманітних матеріалів – халькогенідів перехідних металів, слоїстих силікатів, цеолітів, оксидів металів тощо [1-5]. Струмоутворюючий процес у джерелах такого типу здійснюється в результаті впровадження (інтеркалювання) іонів літію в матеріалах катоду [1,5]. Енергетичні можливості джерел визначаються здатністю катоду зворотньо поглинати ту чи іншу кількість гостьових іонів. Один з методів, який дозволяє суттєво збільшити кількість абсорбційних центрів і полегшити доступ до них іонів літію, полягає в максимально можливому диспергуванні матеріалу катоду. Зменшення розмірів частинок більшості твердих матеріалів нижче деякої порогової величини приводить до значних змін їх фізико-хімічних властивостей [6]. Наприклад, дифузійна рухливість атомів у нанодисперсних матеріалах на декілька порядків є вищою в порівнянні з мікродисперсними або масивними зразками [6,7]. Перспективним матеріалом для створення на його основі електрохімічних елементів є нанодисперсний диоксид кремнію, який одержують із галогенідів кремнію так званим пірогенним методом [8]. Вказаний кремнезем використовується в якості сорбента, наповнювача полімерів, згущувача дисперсних середовищ, носія активних речовин, однак в якості катодного матеріалу він не застосовувався.

Встановлено, що пірогенний кремнезем має рентгеноаморфну структуру [9], для якої характерна відсутність дального порядку в розміщенні складових атомів. Сучасні уявлення про будову аморфного SiO_2 базуються на двох основних моделях – невпорядкованої переплетеної сітки та мікрокристалітної [10]. Перша з них сприймає аморфну фазу як неперервну сітку зчленованих вершинами кремній-кисневих тетраедрів. Альтернативна модель передбачає існування в аморфній фазі множини локально впорядкованих мікрообластей (мікрокристалітів розміром ~1,5-2,0 нм) з мотивами кристобаліту і кварцу.

У термодинамічному аспекті наночастинки кремнезему мають значну надлишкову поверхневу вільну енергію і підвищену схильність до агрегації. Розрізняють декілька рівнів в ієрархії конденсованих структур пірогенного SiO_2. Насамперед це первинні частинки (мікроглобули) диоксиду кремнію розміром 5÷20 нм, які за даними [11] побудовані із ще дрібніших так званих проточастинок. У свою чергу первинні частинки утворюють поруваті агрегати з розміром частинок ~50-200 нм і більше. На стадії коагуляції, при одержанні пірогенного кремнезему, агрегати конденсуються в агломерати (>1 мкм), які здатні об'єднуватися в конгломерати (~1÷3 мм).

Квантовохімічні дослідження інтеркалювання літієм кластерів, що моделюють кристалічні модифікації диоксиду кремнію, показали [12], що найбільш придатними за розмірами для проникнення атомів літію є структурні канали β-тридиміту вздовж напрямків [0001] та [11$\bar{2}$0], оскільки дифузія літію в найбільші за діаметром структурні канали α-кварцу або β-кристобаліту є ендотермічним процесом, довільний перебіг якого термодинамічно не вигідний. Зовсім інша енергетика виявилася при інтеркалюванні літієм кристалічних модифікацій диоксиду титану [13]. При входженні атомів літію в структурні канали рутилу або анатазу необхідно подолати невеликий потенціальний бар'єр відповідно в 11 і 39 ккал·моль$^{-1}$. Подальший рух літію каналами супроводжується зниженням потенціальної енергії системи.

–Невпорядкована структура мікроглобул пірогенного диоксиду кремнію, значні внутрішні напруження в їх об'ємі, що пов'язані з лапласівським тиском порядку гігапаскалів, створюють сприятливі умови для впровадження літію в аморфний SiO_2.

У даній роботі ставилася мета дослідити ефективність катодів, виготовлених на основі пірогенного диоксиду кремнію.

II. Методи дослідження

Нанодисперсний диоксид кремнію одержували спалюванням пари тетрахлориду кремнію в повітряно-водневому полум'ї при температурі 1000-1350 °С. До основних факторів, які визначають умови перебігу структуро-утворюючих процесів, належать швидкість надходження реагентів, їх об'ємне співвідношення і турбулентність реакційного потоку [14,15]. Вказані фактори впливають також на морфологію первинних частинок, їх гідрофільність [16,17]. Для виготовлення катодів електрохімічних елементів використовували диоксид кремнію з питомою поверхнею (S_n): 170; 248; 320; 390 і 460 м^2·г$^{-1}$. У випадку пірогенного SiO_2 середній діаметр первинних частинок (d_c) і S_n пов'язані співвідношенням $d_c = \frac{6}{\rho S_n}$, де ρ – густина аморфного кремнезему (2,2 г·см$^{-3}$).

У табл. 1 наведені значення середнього діаметру первинних частинок для дослідних зразків пірогенного кремнезему. Загальний вміст інших оксидів в SiO_2 не перевищував 0,08 %.

Питому поверхню дослідних зразків SiO_2 вимірювали методом адсорбції аргону з потоку аргон-гелієвої суміші, використовуючи в якості реєструючого приладу хроматограф [15]. Похибка вимірювання не перевищувала 6 %.

Розподіл частинок за розмірами в синтезованих зразках досліджували методом

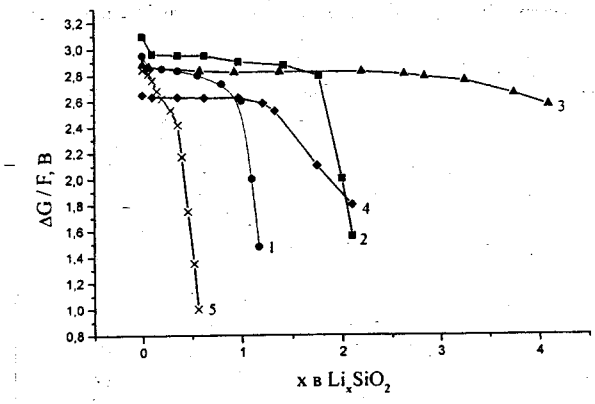

Рис. 1. Залежність вільної енергії Гіббса гальванічного елемента від кількості впровадженого літію в катод, виготовлений на основі кремнезему із середнім діаметром частинок 16 нм (1); 11 нм (2); 9 нм (3); 7 нм (4) і 6 нм (5).

квазіпружнього розсіювання когерентного випромінювання (λ = 633 нм) на базі цифрового кореляційного фотометра Malvem (PC-1000M). Для запобігання агломерування частинок у водній суспензії спектральні виміри проводили зразу ж після її ультразвукової обробки. Температура суспензії складала 37°С і утримувалася з точністю ±0,2°С.

Для виготовлення катоду пірогенний SiO_2 змішували з ацетиленовою сажею (10 мас.%), полімерним пластифікатором (2 мас.%) і ацетоном. Пастоподібну масу наносили тонким шаром (3 мг·см$^{-2}$) на нікелеву сітку. Після висушування катод просочували розчином електроліту. Літієвий анод і катод, розділені сепаратором із пропілену, вставляли в корпус з 1М розчином $LiBF_4$ в γ-бутиролактоні і герметизували.

Термодинамічні характеристики інтеркальованого літієм кремнезему визначали, використовуючи метод спектроскопії хімічного потенціалу, що базується на вимірюванні електрорушійної сили гальванічних елементів за трьохелектродною схемою.

III. Результати та їх обговорення

Основний електрохімічний процес у літієвих джерелах струму реалізується з участю поверхні дисперсного катоду. При використанні в якості катоду кремнезему його можна записати у вигляді

$$xLi^+ + e^- + SiO_2 \rightarrow Li_xSiO_2 \qquad (1)$$

Вільна енергія Гіббса (Δσ) гальванічного елемента функціонально пов'язана з його електрорушійною силою (Е) рівнянням [1]

$$E = -\frac{\Delta\sigma}{F}, \qquad (2)$$

де F – постійна Фарадея

На рис. 1 наведена залежність Δσ від кількості впровадженого літію (х) в катод, виготовлений з кремнезему різної дисперсності (табл. 1).

Можна бачити, що літієві елементи з катодом на основі пірогенного SiO_2 мають велику електрорушійну силу (Е = 2,9÷3,1 В). Однак їх енергетична ємність залежить від середнього діаметра первинних частинок. Кількість впровадженого в кремнезем літію зростає більш ніж в 4 рази при зменшенні d_c з 16 нм до 9 нм, а дальше із збільшенням дисперсності SiO_2 різко спадає. Для найдрібніших частинок (d_c = 6 нм) абсорбція атомів літію є найменшою – х ~ 0,5 (рис. 1).

Таблиця 1

Розподіл частинок за розмірами для зразків пірогенного диоксиду кремнію з різною питомою поверхнею.

№ зразка	Питома поверхня кремнезему, $м^2 \cdot г^{-1}$	Середній діаметр первинних частинок, нм	Характерні розміри агрегатів, нм	Максимум в розподілі за розмірами агрегатів, нм	Об'ємна доля агрегатів, %
1	170	16	90-202 359-3231	152 642	29 71
2	248	11	90-129 202-808 808-3231	106 280 1292	16 72 12
3	320	9	50-66 90-202 359-808	57 131 497	8 82 10
4	390	7	90-202 202-359 808-3231	122 258 1292	30 57 13
5	460	6	50-66 202-359 808-99999	57 258 2049	5 5 90

Для з'ясування причини впливу дисперсності SiO_2 на енергетичні параметри гальванічного елемента доцільно проаналізувати залежність ступеня агрегатованості наночастинок від їх середнього діаметру.

У табл. 1 наведені дані розподілу агрегатів за розмірами для зразків диоксиду кремнію з різною питомою поверхнею. Оцінюючи ступінь агрегатованості пірогенного кремнезему за кількістю і розмірами основної фракції агрегатів можна виявити, що при зменшенні середнього діаметра первинних частинок з 16 нм до 9 нм максимум в розподілі частинок також зменшуються з 642 нм до 131 нм, однак для більш дисперсніших зразків SiO_2 спостерігається обернена залежність і,

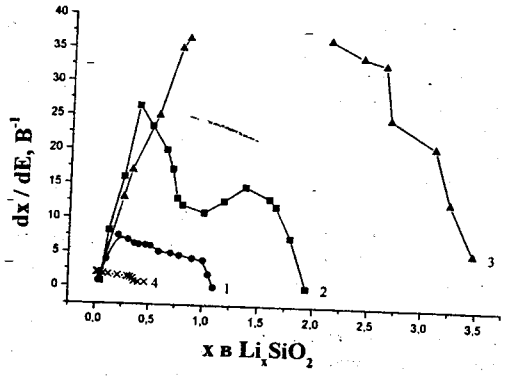

Рис. 2. Залежність диференціальної ємності гальванічного елемента від кількості впровадженого літію в катод, виготовлений на основі кремнезему з середнім діаметром частинок 16 нм (1); 11 нм (2); 9 нм (3) та 6 нм (4).

наприклад, для диоксиду кремнію з $d_c = 6$ нм більшість агрегатів (90 об.%) має розмір 2049 нм.

При співставленні експериментальних результатів простежується відповідність між кількістю впровадженого літію в наночастинки диоксиду кремнію і ступенем їх агрегатованості.

Серед дослідних кремнеземів тільки зразок 3 (табл. 1) має основну фракцію агрегатів (82 об.%) із найменшим розміром 131 нм, тому він абсорбує найбільшу кількість літію (x = 4).

Можна стверджувати, що для виготовлення катодів літієвих елементів слід використовувати кремнезем із середнім діаметром частинок 9 нм, оскільки такі частинки найменше агрегатуються при пірогенному синтезі.

Проаналізуємо, чому агрегатованість наночастинок SiO_2 від'ємно впливає на перебіг топохімічної реакції з участю іонів літію і кремнезему. Для реалізації електрохімічного процесу (1) необхідно забезпечити матеріалові катоду високу електронну провідність. Для цього при виготовленні катоду до кремнезему добавляють ацетиленову сажу (d_c~40 нм). Однак у такий спосіб не можна надати електропровідності всій поверхні наночастинок. Вільний доступ електронів забезпечується незначній частині поверхні тільки тих мікроглобул, які розташовані зовні агрегатів і контактують із сажею, тому поверхня SiO_2 в об'ємі агрегатів не приймає участі у струмоутворенні. Більш висока енергетична ємність елементів із катодом на основі SiO_2 може бути досягнена за рахунок меншої агрегатованості наночастинок і надання значній частині їх поверхні електропровідності.

На рис. 2 приведені залежності диференціальної ємності $\left(\frac{dx}{dE}\right)$ катоду від вмісту літію в кремнеземі з різним середнім діаметром первинних частинок. Максимуми при x = 0,2 (крива 1) та x = 0,5 і x = 1,5 (крива 2) свідчать про ймовірність в інтеркальованому літієм диоксиді кремнію (зразок 1, 2 в табл. 1) фазового переходу II роду типу "порядок – безпорядок". Додатні значення питомої ентропії (ΔS) функціональної залежності $\Delta S = f(x)$ (рис. 3) в інтервалі $0,05 < x < 0,6$ (крива 1) та $0,05 < x < 1,8$ (крива 2) для вказаних зразків є ознакою нестійкої позиції атомів літію в

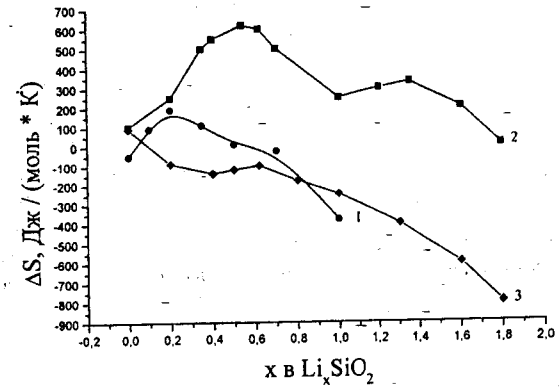

Рис. 3. Залежність питомої ентропії диоксиду кремнію від кількості впровадженого літію в частинки з середнім діаметром 16 нм (1); 11 нм (2) та 7 нм (3).

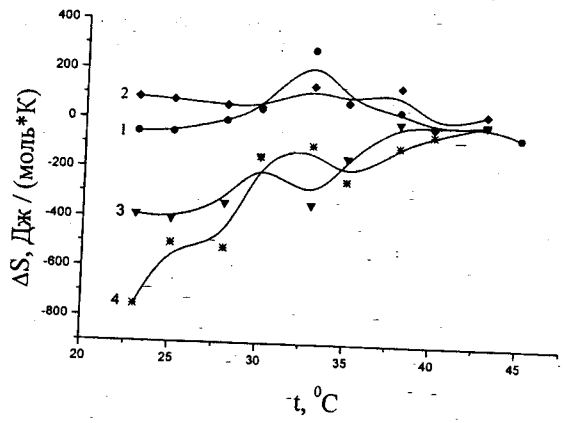

Рис. 4. Температурна залежність питомої ентропії пірогенного кремнезему з d_c = 16 нм (1) і d_c = 7 нм (2), а також відповідно інтеркальованого літієм x = 0,36 (3) та x = 0,62 (4).

структурі диоксиду кремнію. Це підтверджується також тим, що питома ентропія інтеркальованого кремнезему зростає із збільшенням температури (рис. 4, крива 3, 4). Для більш дисперсного кремнезему (d_c = 7 нм) ΔS в інтервалі 0,1< x <1,8 є від'ємною і неперервно зменшується.

Особливою є поведінка залежності $\frac{dx}{dE} = f(x)$ для диоксиду кремнію з d_c = 9 нм (рис. 2, крива 3). В інтервалі 0,8< x <2,1 $\frac{dx}{dE} \to \infty$. Невизначеність функції у вказаному інтервалі значень x може бути пов'язана з утворенням нових фаз, наприклад, Li_2SiO_2, $Li_2Si_2O_5$ та Li_4SiO_4.

Різна поведінка термодинамічних функцій при впровадженні атомів літію в наночастинки, що відрізняються за розмірами, дозволяє стверджувати, що структура мікроглобул SiO_2 змінюється в залежності від їх дисперсності.

При розряді літієвого елемента з катодом на основі пірогенного диоксиду кремнію (зразок 3) в гальваностатичному режимі (густина струму складала 6,5 $мА \cdot г^{-1}$) отримано питому ємність та енергію активного матеріалу відповідно 1865 $А \cdot год \cdot кг^{-1}$ та 4837 $Вт \cdot год \cdot кг^{-1}$. Слід зазначити, що теоретична питома енергія для системи, наприклад, Li /V_6O_{13} складає всього 800 $Вт \cdot год \cdot кг^{-1}$, а для іншої – Li/$TiS_2$ й того менше 500 $Вт \cdot год \cdot кг^{-1}$[5]. Таким чином отримані експериментальні результати засвідчують перспективність пірогенного кремнезему для використання його в якості катодного матеріалу літієвих джерел електричної енергії.

[1] И.А. Кедринский, В.Е. Дмитренко, И.И. Груданов. *Литиевые источники тока.* Энергоатомиздат, М. (1992).

[2] Н.В. Коровин. Электрохимическая интеркаляция в катодные материалы. Структура интеркалируемых материалов и их применение // *Электрохимия*, **34**(7), сс. 741-747 (1998).

[3] В.С. Петров, И.В. Кедринский, Е.В. Махонин. Принципы подбора катодных материалов для циркулируемых литиевых батарей // *Неорганические материалы*. **33**(9), сс. 1031-1040 (1997).

[4] І.І. Григорчак. Інтеркаляція: здобутки, проблеми, перспективи (огляд) // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(1), сс. 7-55 (2001).

[5] G. Betz, H. Tributsch. Energy conversion and storage using isertion materials // *Progr. Solid State Chem.*, **16**(4), pp. 195-220 (1985).

[6] Ю.И. Петров. *Физика малых частиц*. Наука, М. (1982).

[7] А.И. Гусев. Эффекты нанокристалического состояния // *Успехи физ. наук*, **168**(1), сс. 55-83 (1998).

[8] *Basic characteristics of Aerosil, Technical Bulltin Pigments*. DegussaAG: Frankfurt. **11**, p.81 (1997).

[9] Р. Айлер *Химия кремнезема*. В 2 кн. Мир, М. (1982).

[10] А.А. Чуйко, Ю.И. Горлов. *Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции*. Наук. Думка, Киев (1992).

[11] A.P. Legrand. *The Surface Properties of Silicas*. Wiley, New York (1998).

[12] І.Ф. Миронюк, В.В. Лобанов, Б.К. Остафійчук, В.І. Мандзюк, І.І. Григорчак, Л.С. Яблонь. Про можливість проникнення літію у структурні канали кристалічних модифікацій диоксиду кремнію // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(4), сс. 721-727 (2001).

[13] І.Ф. Миронюк, В.В. Лобанов, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак, Р.В. Ільницький. Електронна структура та властивості диоксиду титану, інтеркальованого металевим літієм // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(3), сс. 493-499 (2001).

[14] О.О. Чуйко І.Ф. Миронюк, В.М. Огенко. Роль складу реакційної суміші та динаміки газового потоку в пірогенному синтезі високодисперсного кремнезему // *Укр. хім. журн.*, **66**(9),сс. 18-22 (2000).

[15] І.Ф. Миронюк, В.М. Огенко, О.О. Чуйко. Вплив умов одержання пірогенного кремнезему на розміри його проточастинок та агрегатів // *Укр. хім. журн.*, **66**(11), сс. 25-30 (2000).

[16] І.Ф. Миронюк, Є.П. Воронін, Є.М. Пахлов, О.О. Чуйко. Вплив умов одержання на гідрофільність високодисперсного пірогенного кремнезему // Укр. хім. журн., **66**(10), сс. 81-83 (2000).

[17] В.М. Гунько, І.Ф. Миронюк, Є.П. Воронін, Є.М. Пахлов, Р. Лебода. Контрольований вплив на структуру високодисперсних кремнеземів // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(1), сс. 57-64 (2001).

I.F. Myronyuk[1], V.M. Ogenko[1], B.K. Ostafiychuk[2], V.I. Mandzyuk[2], I.I. Grigorchak[3]

Thermodynamic Peculiarities of a Current Origin Process in Lithium Sources with the Cathode on the Basis of a Fumed Silica

[1]*Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine, 17 General Naumov St., 03164, Kyiv, Ukraine,*
[2]*Precarpathion University named after V.Stefanyk, 57 Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine,*
[3]*Institute of Material Problems of NAS of Ukraine, Lviv Department, 1 Paton St., Lviv, 79000, Ukraine*

Using a method of spectroscopy of a chemical potential, which is based on the measurement of electromotive force of lithium cells, thermodynamic peculiarities of current origin in the cathode, which is produced of different dispersity silicon dioxide was researched. It is shown, that capacity of elements depends on middle diameter of primary corpuscles of SiO2 and degree of their aggregation. A conclusion is made about the perspective usage of nanodispersible silica as a cathodic material.