

ГІБСИТ І БЕМІТ ЯК НОВІ МАТЕРІАЛИ — ГОСПОДАРИ З СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЮ АРХІТЕКТУРОЮ ДЛЯ Li^+ -ІНТЕРКАЛЯЦІЙНОГО СТРУМОУТВОРЕННЯ

Р. Я. Швець

*Національний університет «Львівська політехніка»,
м. Львів,*

Надійшла до редакції 25. 02. 2014

Експериментально обґрунтована можливість безпосереднього застосування природних мінералів гібситу ($\text{Al}(\text{OH})_3$) і беміту (AlOOH) для ефективного Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення. Проаналізовано залежності зміни вільної енергії Гіббса та кінетичних параметрів реакції інтеркалювання від ступеня «гостьового» літєвого навантаження. Показано, що відмінною особливістю літій-інтеркаляційного струмоутворення в досліджених структурах є вплив на нього молекулярно-ситового ефекту, який виступає потужним «інструментом» для покращення енергетичних спроможностей катодів літєвих джерел струму.

Ключові слова: гібсит, беміт, супрамолекулярна структура, інтеркаляція, енергія Гіббса, діаграма Найквіста, коефіцієнт дифузії.

ГИБСИТ И БЕМИТ — НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ — ХОЗЯЕВА С СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ АРХИТЕКТУРОЙ ДЛЯ Li^+ - ИНТЕРКАЛЯЦИОННОГО ТОКООБРАЗОВАНИЯ

Р. Я. Швець

Експериментально обоснована можливість безпосереднього застосування природних мінералів гібсита ($\text{Al}(\text{OH})_3$) і беміта (AlOOH) для ефективного Li^+ -інтеркаляційного токоформування. Проаналізовані залежності зміни енергії Гіббса і кінетичних параметрів реакції інтеркалювання від ступеня «гостьової» літєвої навантаження. Показано, що відмінною особливістю літій-інтеркаляційного токоформування в досліджених структурах є вплив на нього молекулярно-ситового ефекту, який виступає потужним «інструментом» для покращення енергетичних спроможностей катодів літєвих джерел струму.

Ключевые слова: гібсит, беміт, супрамолекулярна структура, інтеркаляція, енергія Гіббса, діаграма Найквіста, коефіцієнт дифузії.

GIBSITE AND BOEHMITE AS NOVEL HOST — MATERIALS WITH SUPRAMOLECULAR ARCHITECTURE FOR Li^+ -INTERCALATION CURRENT GENERATION

R. Shvets

The possibility of a direct application of natural gibbsite and boehmite minerals in effective Li^+ — intercalation current generation is experimentally grounded. The dependences of Gibbs energy change and kinetic parameters of intercalation on Li guest load degree are analyzed. The influence of molecular sieve effect on process of Li^+ -intercalation in investigated minerals was shown. This effect is an instrument of improvement in energy and power parameters of cathode materials of Li power sources.

Keywords: gibbsite, boehmite, supramolecular structure, intercalation, Gibbs energy, Niquist diagram, diffusion coefficient.

ВСТУП

Сьогодні переважна більшість відомих електрохімічних систем генерування і фарадєвського накопичення енергії в якості як катодно-, так і анодно — активних матеріалів

містять речовини, запаси яких на стадії виснаження [1]. Водночас застосовувані нині синтетичні структури уже не можуть забезпечити всезростаючі вимоги сучасної техніки: отримані значення питомої ємності (для

елементів, що є на ринку) не перевищують 200 мА*год/г, що становить тільки $\sim 1/20$ від теоретично можливої по відношенню до електрохімічного еквіваленту літію.

Враховуючи жорсткі вимоги ринку щодо вартості однієї ват-години електричної енергії та екологічної безпеки неодмінно постає задача пошуку нової ресурсної бази для пристроїв автономної енергетики з розряду дешевих, екологічно безпечних, широко розповсюджених в природі речовин. Очевидно, що найперспективнішим підходом є її формування з природних мінералів, запаси яких є достатніми для використання в досяжному майбутньому.

Для цього вони повинні володіти структурою з наявною системою гостьових позицій і певною енергією впровадження катіонів літію, добрими дифузійними характеристиками, відповідною будовою енергетичного спектру [2], хімічною і електрохімічною стійкістю. Цим вимогам повною мірою можуть відповідати природні мінерали з шаруватою чи каналною структурою.

В роботах [2, 3] була показана принципова можливість реалізації літій — катіонної струмоутворюючої реакції в шаруватому тальку та його модифікатах. В природі широко розповсюджений ще один клас мінералів, які володіють не тільки шаруватою структурою, але і містять додаткову систему гостьових позицій, локалізованих в шарах матриці. Це — гібсит — $\text{Al}(\text{OH})_3$ та беміт — AlOOH , кристалічні структури яких показані на вставках до рис. 1 [4].

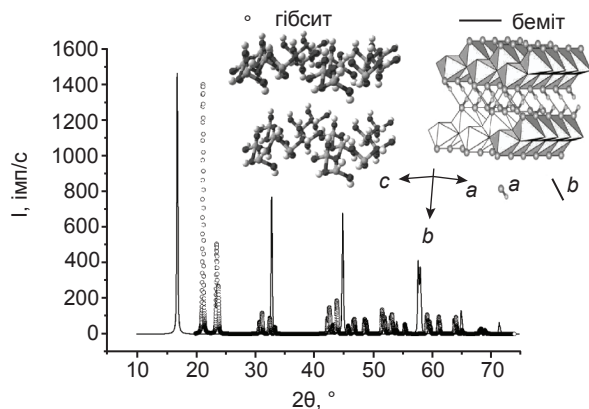


Рис. 1. Рентгенодифрактограми вихідного гібситу та синтезованого з нього беміту. На вставці — схематичні зображення структур гібситу і беміту

Беручи до уваги значення відстані між шарами ($2,548 \text{ \AA}$ — для гібситу і $1,862 \text{ \AA}$ — для беміту) та розмір гостьових позицій всередині шару ($R = 0,6\text{—}0,7 \text{ \AA}$) такі структури можна представити як ансамбль паралельних гігантських макромолекул неорганічного краун — ефіру.

Саме в таких структурах слід очікувати можливості прояву раніше не спостережуваного молекулярно — ситового ефекту під час інтеркаляції в шаруваті матриці. Молекулярно — ситовий ефект для такого неорганічного краун — ефіру по відношенню до катіонів невеликого розміру, особливо літію, виражений в більшій степені, ніж у його органічних аналогів [5].

Переважаючий масив робіт з інтеркаляції гідроксиду алюмінію був присвячений, головним чином, вивченню його реакційної здатності при взаємодії з солями літію [6—9], проте на сьогоднішній день за нашими даними відсутні публікації щодо застосування таких унікальних об'єктів для Li^+ -інтеркаляційних струмоутворюючих реакцій. Власне останньому і присвячена дана робота.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Вихідний гібсит монодиспергувався до розміру частинок $\sim 42 \pm 3$ мкм. Беміт нами був отриманий з тригідроксиду алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$ шляхом фазового перетворення при його обробці плавиковою кислотою з наступною термовакуумною обробкою при $110 \text{ }^\circ\text{C}$ та залишковому тиску $\sim 10^{-1}$ мм рт. ст. впродовж чотирьох годин.

Для електрохімічних досліджень формувалися електроди площею $0,45 \text{ см}^2$ на нікелевій сітці.

Склад електроду визначався співвідношенням: активний матеріал — струмопровідна добавка (ацетиленова сажа) — в'язучий агент як 85 %: 10 %: 5 %. Маса активного матеріалу не перевищувала 8 мг.

Термодинамічні закономірності літійової інтеркаляції досліджувалися в трьохелектродній електрохімічній комірці з одномолярним розчином LiBF_4 в γ -бутиролактоні, літійовим протиелекродом і хлор-срібним електродом порівняння з органічним електродом.

Кінетика процесів інтеркаляційного струмоутворення вивчалася методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот 10^{-3} — 10^6 Гц за допомогою вимірювального комплексу «AUTOLAB» фірми «ECO CHEMIE» (Нідерланди), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Рентгеноструктурний аналіз виконувався в Co-K α — випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-3М.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 наведені рентгенограми гібситу (Aldrich) і синтезованого з нього беміту, які співпали з відповідними еталонними рентгенограмами бази даних CSM.

На рис. 2 наведені залежності змін енергій Гіббса ($\Delta G(x)$) Li-інтеркаляційної струмоутворюючої реакції гібситу (а) та беміту (б) від ступеня гостьового навантаження x (x — кількість впроваджених катіонів літію, що припадає на одну формульну одиницю відповідно $\text{Al}(\text{OH})_3$ чи AlOOH).

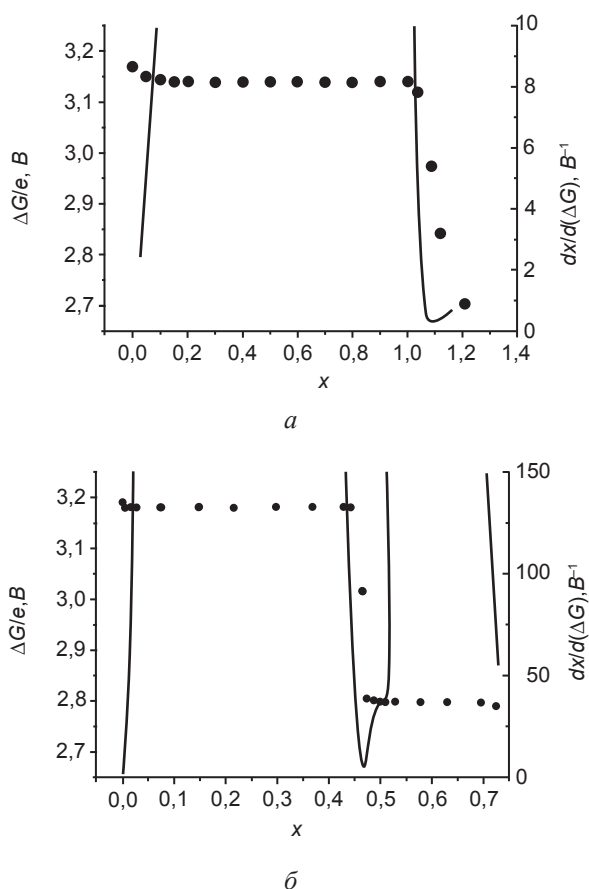


Рис. 2. Зміна енергії Гіббса процесу літєвої інтеркаляції $\text{Li}_x\text{Al}(\text{OH})_3$ (а) і Li_xAlOOH (б) — (точки) та диференціальній ємності як функції ступеня гостьового навантаження — (суцільна крива)

Бачимо, що на концентраційній x — осі гостьового навантаження Li_xAlOOH наявні інтервали сталості зміни вільної енергії Гіббса реакції впровадження Li^+ ($0 < x < 0,45$; $0,5 < x < 0,7$) для яких похідні $\partial x/\partial(\Delta G)$ прямують до безмежності (суцільна крива).

Це вказує на фазові переходи першого роду, тобто на існування в зазначених інтервалах двохфазних областей. Поява двохфазної області в багатьох випадках обумовлена сильною взаємодією «гостьових» катіонів з аніонами «господаря», при якій може виникати далекосяжний порядок аж до утворення сполуки постійного складу.

І у випадку, коли нова фаза буде знаходитися в рівновазі з попередньою, отримаємо гетерофазну систему з відповідним плато на x — $\Delta G(x)$ діаграмі. Поява другої двохфазної області при $0,5 < x < 0,7$ ($x = 1$ відповідає заповненості усіх октаедричних позицій між шарами) найімовірніше викликана перезаселенням гостьового літію у внутрішарові октаедричні позиції задля мінімізації енергії відштовхування.

Окіл точки мінімуму $x \approx 0,475$ на концентраційних залежностях диференціальної ємності найчастіше пов'язується з упорядкуванням гостьової підсистеми [10].

В концентраційному інтервалі «гостьового» навантаження $0,45 < x < 0,5$ утворюється ряд нестехіометричних сполук інтеркалювання Li_xAlOOH — відповідні хронопотенціограми для кожного вимірюваного значення x представляли собою паралельні прямі до часової осі, зміщені у від'ємну сторону по відношенню до потенціалу хлорсрібного електрода порівняння на величину, пропорційну до кількості пропущеної електрики [11]. Рентгеноструктурний аналіз показав, що після інтеркаляції беміту появляється широкий дифракційний рефлекс в околі $2\theta = 23,345^\circ$.

Водночас спостерігається зміна положень дифракційних максимумів: при $2\theta = 16,79^\circ$ і $44,80^\circ$ вони зсуваються у великокутову область, відповідно до $2\theta = 16,98^\circ$ і $45,41^\circ$, а при $2\theta = 32,87^\circ$ — у малокутову на $2\theta = 0,25^\circ$ (рис. 3). Порівнюючи ці дані з результатами, отриманими для гібситу приходимо до висновку, що:

- перезаселення літію в гостьові позиції всередині шарів $\text{Li}_x\text{Al}(\text{OH})_3$ відбувається при вищих значеннях $x = 1$. Це свідчить про те, що означені позиції всередині шарів беміту є більш енергетично вигідними, ніж в гібситі;
- молекулярно — ситовий ефект в беміті супроводжується утворенням і накопиченням стехіометричної (дальтонідної) фази, в той час, як $\text{Li}_x\text{Al}(\text{OH})_3$ при $x > 1$ є сильно скорельованими бертолітними системами. З практичної точки зору даний механізм забезпечує збільшення питомої ємності (при розряді до 2,7 В) від ~ 300 мАгод/г (для беміту) до ~ 425 мАгод/г (для гібситу);
- структура розрядної кривої $\text{Li}_x\text{Al}(\text{OH})_3$ є суттєво кращою, ніж Li_xAlOOH .

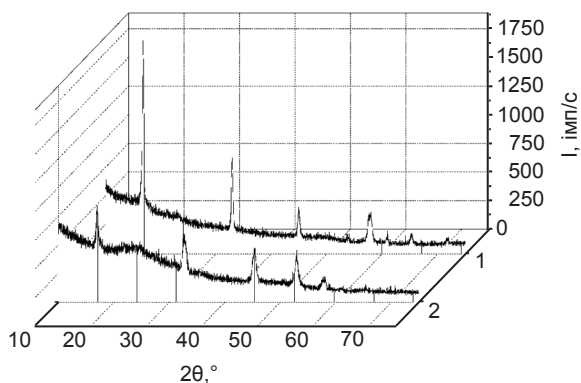
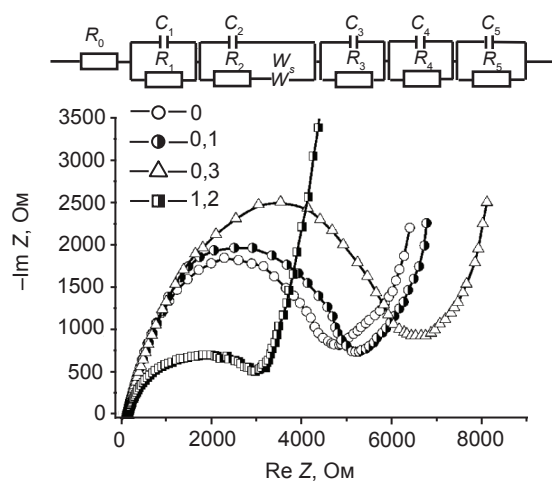


Рис. 3. Рентгенодифрактограми беміту до (1) і після (2) інтеркаляції літієм

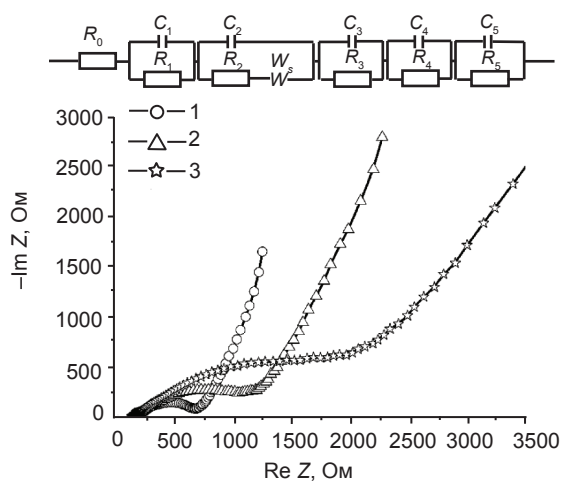
Кінетика процесів Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення при кімнатній температурі ні у $\text{Li}_x\text{Al}(\text{OH})_3$, ні у Li_xAlOOH (рис. 4) не може бути описана класичною моделлю Рендлса-Ершлера [12], оскільки центри високочастотних дуг не лежать на осі дійсної складової комплексного імпедансу, а кут нахилу низькочастотних віток діаграм до цієї осі відрізняється від 45° .

Найімовірнішою причиною останнього є те, що дифузія катіонів літію в об'ємі частинок досліджуваних гідроксидів алюмінію не описується ідеальним законом Фіка.

Це, в свою чергу, передбачає при побудові імпедансної моделі застосування в якості структурного дифузійного елементу кінечного імпедансу Варбурга. Моделювання отриманих залежностей здійснювалося



а



б

Рис. 4, а — діаграми Найквіста процесу літєвої інтеркаляції гібситу при різних значеннях x . На вставці — еквівалентна електрична схема; б — діаграми Найквіста процесу літєвої інтеркаляції беміту для концентраційних інтервалів гостьового навантаження: 1 — першого фазового переходу I роду; 2 — нестехіометричних фаз впровадження; 3 — другого фазового переходу I роду. На вставці — еквівалентна електрична схема

графо-аналітичним методом в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Як з'ясувалося, імпедансні моделі, які адекватно відповідають пакету експериментальних даних, є однотипними для обох матриць і представляються електричною схемою, наведеною на вставках до рис. 4. В ній опір R_0 — це опір електроліту, паралельна $R_1 \parallel C_1$ ланка відображає струмопроходження через пасиваційні плівки катоду і аноду, серія послідовно під'єднаних до модифікованої ланки Рендлса—Ершлера $C_2 \parallel (R_2 - W_s)$ паралельних $R_3 \parallel C_3$, $R_4 \parallel C_4$ і $R_5 \parallel C_5$ ланок

моделює перенесення заряду відповідно через міжзеренні бар'єри, область просторового заряду у частинці беміту або гібситу та відображає потенціальний бар'єр для перезаселення катіонів з гостьових позицій між шарами до октаедричних позицій всередині шару.

Перевірка адекватності побудованої моделі пакету експериментальних даних показала добрі результати: коефіцієнт Крамерса—Кроніга не перевищував $3 \cdot 10^{-5}$, різниці частотні залежності першого порядку мали повністю випадковий характер. Комп'ютерна параметрична ідентифікація отриманих імпедансних залежностей дала змогу визначити кінетичні параметри процесу для усіх значень x .

Її результати для принципово важливих для потужнісних характеристик джерел живлення параметрів даної схеми (крім параметрів, які цілковито залежать від технологічних режимів формування електродів) наведені на рис. 5.

Порівнюючи ці дані з результатами термодинамічного аналізу беміту та гібситу (рис. 2), бачимо відмінну кореляцію для першого з них, яка може служити підтвердженням припущення щодо природи фазового перетворення при $0,5 < x < 0,7$, оскільки при фіксації катіонів літію всередині шару і слід було очікувати суттєвого зменшення як коефіцієнту його дифузії (обернено пропорційного до W_s), так і супутнього росту опору стадії перенесення заряду з електроліту в матрицю беміту.

Для гібситу концентраційна поведінка є дещо іншою, а саме наведені на рис. 5 параметри, як видно, практично не міняються в результаті перезаселення гостьового літію у внутрішарові позиції. Це означає, що останній процес не є лімітуючим для кінетики інтеркаляції $\text{Li}_x\text{Al}(\text{OH})_3$.

Таким чином молекулярно — ситовий ефект суттєво може впливати на процеси Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення і виступати потужним «інструментом» для покращення енергетично — потужнісних спроможностей літєвих джерел струму з катодами на основі шаруватих мінералів з ієрархічною архітектурою гостьових позицій.

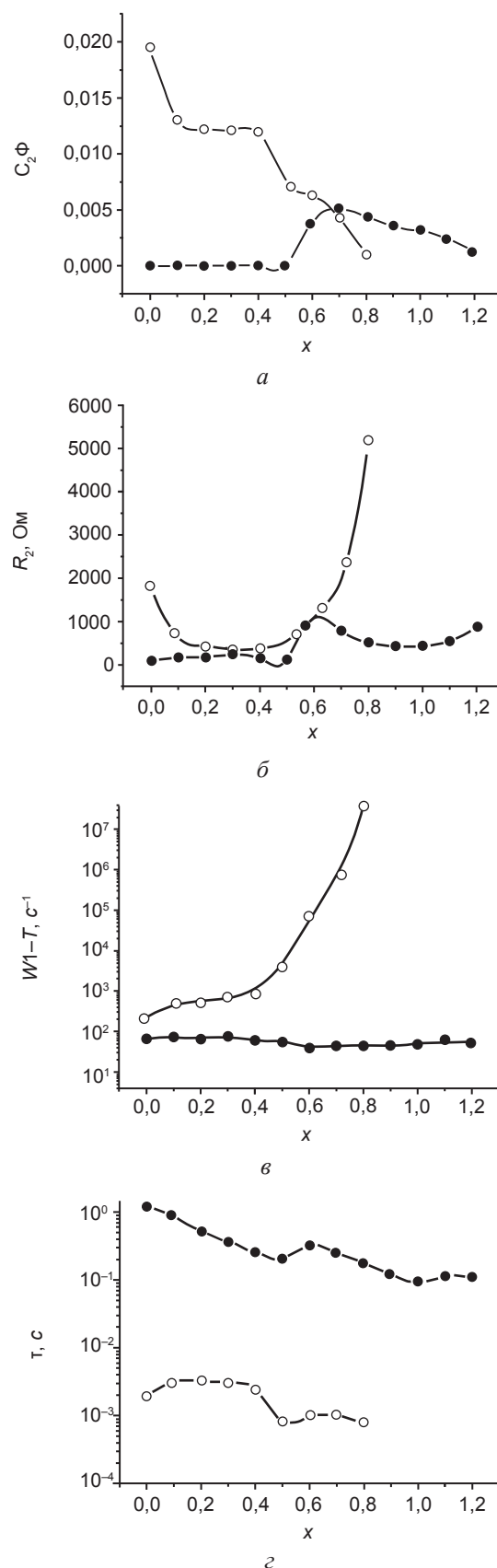


Рис. 5. Ємності подвійного електричного шару межі розділу з електролітом (а), опору стадії перенесення заряду з електроліту в тверду фазу (б), імпеданса Варбурга (в) та сталої часу релаксаційного процесу перезаселення катіонів у внутрішарові гостьові позиції (з) для $\text{Li}_x\text{Al}(\text{OH})_3$, (темні кружечки) та Li_xAlOOH (світлі кружечки)

На закінчення наводимо таблицю порівняльних даних з питомої ємності катодних матеріалів літєвих джерел живлення [13], що є на ринку і запропонованих природних мінералів.

досліджених структурах суттєво впливає молекулярно — ситовий ефект, виступаючи потужним «інструментом» для покращення енергетично — потужнісних спроможностей катодів літєвих джерел струму.

Таблиця 1

Питома ємність катодних матеріалів літєвих джерел струму при розряді до 2, 75 В

Катодний матеріал	Питома ємність катоду (мА*год/г)
CF_x (в елементах BR)	150
MnO_2 (в елементах CR)	160
Беміт	300
Гібсит	425

ВИСНОВКИ

1. Вперше доведена можливість безпосереднього застосування природних мінералів гібситу і беміту для ефективного Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення. Їх питома ємність складає відповідно 425 мАгод/г та 300 мАгод/г при розряді до напруги 2,7 В, що більш, ніж в 2 рази перевищує відповідні значення для катодних матеріалів, що є на ринку.
2. Процес інтеркаляції катіонів літію для $Li_xAl(OH)_3$ супроводжується утворенням двохфазних станів в інтервалі $0 < x < 1$. Для беміту наявні дві концентраційні області фазових переходів $0 < x < 0,45$ та $0,5 < x < 0,7$. При $0,45 < x < 0,5$ утворюється ряд нестехіометричних сполук інтеркалювання Li_xAlOOH .
3. Перезаселення літію в гостьові позиції всередині шарів $Li_xAl(OH)_3$ відбувається при вищих значеннях ($x = 1$), ніж для беміту ($x = 0,5$). При цьому молекулярно-ситовий ефект в беміті супроводжується утворенням і накопиченням стехіометричної (дальтонідної) фази, в той час, як $Li_xAl(OH)_3$ при $x > 1$ є бертолітними системами.
4. Кінетика процесу інтеркаляції беміту і гібситу характеризується кінетично-дифузійним контролем. Імпедансна модель є однотипною для обидвох матриць і включає дифузійний імпеданс Варбурга для неідеальної дифузії.
5. На термодинаміку і кінетику літій — інтеркаляційного струмоутворення в

ЛІТЕРАТУРА

1. Онищенко Д. В., Цветников А. К., Попович А. А. и др. Синтез новых катодных материалов для литиевых химических источников тока // Электронный научный журнал «Исследовано в России». — 2007. — № 118. — С. 1232—1242.
2. Пидлужна А. Ю., Григорчак И. И., Никипанчук М. В., Остафийчук Б. К., Будзуляк И. М., Мицов М. М., Яблонь Л. С. Интеркаляционное токообразование в тальке, легированном кислородом и серой // Электрохимия. — 2012. — Т. 48, № 5. — С. 598—602.
3. Григорчак. І. І. Тальк, як новий матеріал — «господар» в інтеркаляційних нанотехнологіях // Доповіді НАН України. — 2002. — № 6. — С. 110—113.
4. Солодкий Н. Ф., Шамриков А. С., Погребенков В. М. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности. Справочное пособие / Под ред. проф. Г. Н. Масленниковой. — Томск: Изд-во ТПУ, 2009. — 332 с.
5. Исупов В. П. Интеркаляционные соединения гидроксида алюминия // Журнал структурной химии. — 1999. — Т. 40, № 5. — С. 832—848.
6. Исупов В. П., Немудрый А. П., Коцупало Н. П., Самсонова Т. И. О взаимодействии гидроокиси алюминия с водными растворами хлорида лития. // Химия и технология редких, цветных металлов и солей. Тез. Докладов. — Фрунзе: Илим, 1982. — С. 336.
7. Немудрый А. П., Исупов В. П., Коцупало Н. П. К вопросу о механизме взаимодействия гидрагиллита с водными растворами хлорида лития // Тезисы Докладов VI Всесоюзной конференции по химии и технологий

- редких щелочных элементов. — М.: Наука, 1983. — С. 9—10.
8. Патент № 4348295 (USA) / Crystalline lithium aluminates. Burba J. L. — РЖХим, 1983. — 12Л49П.
 9. Isupov V. P., Chupakhina L. E. Intercalation Method for the Production of Active Aluminium Hydroxide // Chemistry for Sustainable Development. — 1994. — Vol. 2, No. 2—3. — P. 535—539.
 10. McKinnon W. R., Haering R. R. Physical mechanisms of intercalation // Modern Aspects of Electrochemistry. — 1983. — No. 15. — P. 235—261.
 11. Кабанов Б. Н., Чекавцев А. В., Петухова П. И., Томашова Н. Н., Киселев И. Г. Катодное внедрение лития в графит, стеклогуглерод и алюминий // Электрохимия. — 1986. — Т. 22, № 3. — С. 415—417.
 12. Стойнов З. Б., Графов Б. М., Саввова-Стойнова Б. С., Елкин В. В. Электрохимический импеданс. — М.: Наука, 1991. — 336 с.
 13. Tuck, Clive D. S. Modern battery technology. — N. Y.: Ellis Horwood, 1991. — P. 579.
 4. Solodkij N. F., Shamrikov A. S., Pogrebekov V. M. Mineral'no-syr'evaya baza Urala dlya keramicheskoy, ognepurnoy i stekol'noj promyshlennosti. Spravochnoe posobie / Pod red. prof. G. N. Maslennikovoj. — Tomsk: Izdvo TPU, 2009. — 332 p.
 5. Isupov V. P. Interkalyacionnye soedineniya gidroksida alyuminiya // Zhurnal strukturnoj himii. — 1999. — Vol. 40, No. 5. — P. 832—848.
 6. Isupov V. P., Nemudryj A. P., Kocupalo N. P., Samsonova T. I. O vzaimodejstvii gidrookisi alyuminiya s vodnymi rastvorami hlorida litiya. // Himiya i tehnologiya redkih, cvetnyh metallov i solej. Tez. Dokladov — Frunze: Ilim, 1982. — P. 336.
 7. Nemudryj A. P., Isupov V. P., Kocupalo N. P. K voprosu o mehanizme vzaimodejstviya gidrargillita s vodnymi rastvorami hlorida litiya // Tez. Dokladov VI Vsesoyuznoj konferencii po himii i tehnologij redkih schelochnyh elementov. — M.: Nauka, 1983. — P. 9—10.
 8. Патент № 4348295 (USA) / Crystalline lithium aluminates. Burba J. L. — RZhHim, 1983. — 12Л49П.
 9. Isupov V. P., Chupakhina L. E. Intercalation Method for the Production of Active Aluminium Hydroxide // Chemistry for Sustainable Development. — 1994. — Vol. 2, No. 2—3. — P. 535—539.
 10. McKinnon W. R., Haering R. R. Physical mechanisms of intercalation // Modern Aspects of Electrochemistry. — 1983. — No. 15. — P. 235—261.
 11. Kabanov B. N., Chekavcev A. V., Petuhova P. I., Tomashova N. N., Kiselev I. G. Katodnoe vnedrenie litiya v grafit, stekloguglerod i alyuminij // Elektrohimiya. — 1986. — Vol. 22, No. 3. — P. 415—417.
 12. Stojnov Z. B., Grafov B. M., Savvova-Stojnova B. S., Elkin V. V. Elektrohimicheskij impedans. — M.: Nauka, 1991. — 336 p.
 13. Tuck, Clive D. S. Modern battery technology. — N. Y.: Ellis Horwood, 1991. — P. 579.

LITERATURA

1. Onischenko D. V., Cvetnikov A. K., Popovich A. A. i dr. Sintez novykh katodnykh materialov dlya litievykh himicheskikh istochnikov toka // Elektronnyj nauchnyj zhurnal «Issledovano v Rossii». — 2007. — No. 118. — P. 1232—1242.
2. Pidluzhna A. Yu., Grigorchak I. I., Nikipanchuk M. V., Ostafijchuk B. K., Budzulyak I. M., Micov M. M., Yablon' L. S. Interkalyacionnoe tokoobrazovanie v tal'ke, legirovannom kislorodom i seroj // Elektrohimiya. — 2012. — Vol. 48, No. 5. — P. 598—602.
3. Grigorchak I. I. Tal'k, yak novij material — «gospodar» v interkalyacijnih nanotehnologiyah // Dopovidi NAN Ukraïni. — 2002. — No. 6. — P. 110—113.