

А. Підлужна¹, І. Григорчак¹, С. Войтович²

Вплив механічного подрібнення та модифікації калій нітритом на термодинамічні та кінетичні параметри Li+ інтеркаляційного струмоутворення в тальку

¹Національний університет «Львівська політехніка», Інститут прикладної математики фундаментальних наук, Кафедра прикладної фізики та наноматеріалознавства, вул.Котляревського 1, Львів 79013 Україна

²Кафедра медичної інформатики, медичної та біологічної фізики, Івано-Франківський Національний медичний університет, вул. Галицька 2, Івано-Франківськ 76018, Україна
E-mail:ussurian@yahoo.com

В роботі досліджено природний мінерал тальк, подрібнений на планетарному млині протягом 30 та 60хв та модифікований калій нітритом. Методом рентгенодифракційного аналізу було з'ясовано особливості впливу механічного подрібнення та хімічної модифікації на структуру тальку. Із одержаного матеріалу виготовлено електроди та складено літєві електрохімічні елементи з металічним літєвим анодом. Досліджено розрядні та імпедансні характеристики елементів та встановлено параметри літєвої електрохімічної інтеркаляції в катоди на основі досліджуваних тальків.

Ключові слова: тальк, літєва електрохімічна інтеркаляція, імпедансна спектроскопія.

Стаття поступила до редакції 17.09.2012; прийнята до друку 15.12.2012.

Вступ

Застосування подрібнення до неорганічних твердих фаз в індустріальних процесах та матеріалознавчих дослідженнях приваблює значний інтерес в різних областях [1]. Приготування аморфних та із контрольованою кристалічністю матеріалів із застосуванням методів зменшення розмірів зерен та модифікації кристалічної структури є перспективним підходом для досягнення контролю за реакційною здатністю та приготуванням метастабільних фаз із новими та корисними властивостями.

Жорстка та інтенсивна механічна дія на тверді поверхні під час процесу тонкого подрібнення, як відомо, окрім зменшення розмірів частинок, призводить до фізичних та хімічних змін в приповерхневих областях через величезну кількість енергії передану від млинів [2]. Механічно ініційований фізико-хімічний ефект в частинках зазвичай визначають як механохімічний ефект. Механохімічний ефект спостерігається в твердих тілах, коли їх подрібнюють в устаткуванні, що працює на удар та деформацію зсуву в частинках. Через низьку термічну провідність більшості неметалічних фаз енергія, яка отримується від млина не зберігається в частинках як термічна енергія, а витрачається на утворення або розрив кристалічної

гратки. Таке подрібнення призводить до втрати кристалічності (аморфізації) та утворення активної поверхні та призводить до зростання реакційної здатності.

Відомо, що подрібнення впливає і на властивості таких мінералів як тальк, бентоніт, кальцит, каолініт, монтморилоніт та інших [3, 4; 5]. Ці дослідження виявили, що речовини із шаруватою структурою є дуже чутливими до аморфізації через механічний вплив. Відшарування є початковим етапом за яким слідує деструкція структури та наступна аморфізація поєднана із ре агрегацією (холодним зварюванням) зерен мінералів. Ця ситуація є найбільш помітною для випадку тальку. Проте експерименти із застосуванням різних подрібнюючих приладів ускладнюють кількісне порівняння результатів деформації. На додаток, в літературі не описані ефекти впливу подрібнення тальку на процеси літєвої електрохімічної інтеркаляції в катоди на його основі.

Тальк (talcum, steatite, soapstone) є природним мінералом., широко використовуваним в промисловості [6, 7]. В косметології його використовують як косметичну та дитячу присипки, наповнювач кремів, фарб та мила, як абсорбент та антистатик. Також широке використання тальк знайшов у виробництві полімерних матеріалів, паперовій промисловості тощо.

Тальк є філосилікатом структури 2:1 із двома пластинами, утвореними площинами гексагональних

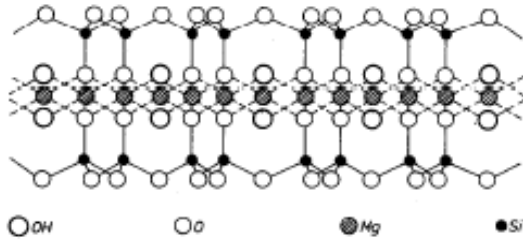


Рис 1. Кристалічна структура тальку (з [9]).

кілець силіцій-оксигенових тетраедрів [8]. Ці пластини через апікальні оксисенові атоми формують пластини октаедрично координованих катіонів Mg^{2+} . В такий спосіб утворюється структура із двома зовнішніми тетраедричними поверхнями (Рис. 1), які в свою чергу поєднуються із такими ж за рахунок слабких Ван-дер-ваальсових взаємодій із утворенням шаруватої структури. На додаток, надлишок октаедричного заряду є компенсований його нестачею в тетраедричній області. Так 2:1 шари тальку залишаються нейтральними. Така структура робить тальк привабливим кандидатом для застосування в якості катодного матеріалу для забезпечення інтеркаляції через наявність простору доступного для впровадження.

Модифікація матеріалів способом їх інтеркаляції є активно застосовуваною протягом останніх десятиріч. Саме інтеркаляційно-реінтеркаляційні технології дозволили розширити міжшаровий простір шаруватих структур [10] та отримати нові властивості модифікованих сполук.

Тому метою даної роботи було дослідити вплив подрібнення природного тальку та його модифікації калій нітритом на параметри літєвої електрохімічної інтеркаляції в катоди на основі цього мінералу.

I. Експериментальна частина

Для дослідів використано природний тальк подрібнений на планетарному млині із швидкістю 200об/хв протягом 30хв та 60хв. Для реінтеркаляційної зміни структури вказаних зразків тальку їх наважки було змішано із калій нітритом KNO_2 у рівних масових співвідношеннях та

поміщено у нагріту до 4450С (температура вища температури плавлення KNO_2 $T_{пл}=4410C$) піч. Витримку суміші при цій температурі здійснювали протягом 120хв із триразовим перемішуванням. Охолодження до кімнатної температури проводилось в режимі виключеної печі. Після охолодження досліджуванний матеріал відмито в статичному режимі методом декантатії дистильованою водою та висушено в сушильній шафі при 1000С протягом 6 год.

Рентгеноструктурні дослідження зразків проведено на дифрактометрі ДРОН-3 в $Co-K\alpha$ ($\lambda=1,78897 \text{ \AA}$) випромінюванні. Реєстрація розсіяного випромінювання проводилась в режимі сканування в кутовому інтервалі 5 - 55° з кроком 0,01°.

Для електрохімічних досліджень на нікелевій підкладці виготовлено електроди з активного матеріалу (тальку), струмопровідної добавки (ацетиленової сажі) та зв'язуючого агента в масовому співвідношенні (%) 85:10:5. Маса тальку в електроді становила 2,5 мг. Електрохімічну комірку складено із досліджуваного електроду та літєвого електроду. Електроліт – 1М розчин $LiClO_4$ в пропіленкарбонаті. Величина струму розряду становила 5 мкА. Термодинамічні та кінетичні закономірності літєвої інтеркаляції вихідного та модифікованого тальку досліджено методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот $10^{-2} \div 10^5$ Гц за допомогою вимірювального комплексу PGStat-30 фірми ESO СНЕМЕ.

II. Результати та обговорення

На рис. 2 представлено профіль рентгенограм в діапазоні кутів розсіювання 2θ від 10° до 50°. Видно, що дифрактограми досліджуваних талькових порошків є характерними для чистого тальку триклинної сингонії $P\bar{1}$ просторової групи [11]. Чітко видно характеристичні піки, що відносяться до 001 площин при 001, 002 та 003 при 10.98°, 22.72° та 33.35° відповідно.

Загалом, усі дифрактограми рисунку свідчать про

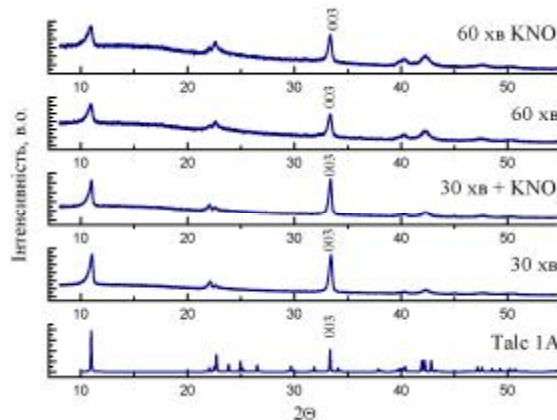


Рис. 2. Дифрактограми досліджуваних зразків тальку різниці між якими зазначена на рисунку. Дифрактограма із підписом Talc 1A є взятою із бази даних ICSD.

те, що досліджувані тальки зазнали механохімічного впливу. Відсутність деяких ліній на отриманих дифрактограмах в порівнянні з дифрактограмами еталонних зразків вказує на можливість формування переважної орієнтації в розподілі кристалітів, тобто, до деякої міри, текстурованості структури. Із збільшенням часу помолу інтенсивності піків дифрактограм зменшились із одночасним зростанням фонові інтенсивності, що вказує на збільшення концентрації некристалічного матеріалу в зразках. Базальні рефлекси 00l, з початковими сильними максимумами, послаблюються після після 30 хв помолу. Ефект є більш помітним при порівнянні двох піків, базального 002 та 020 піку, що відповідає

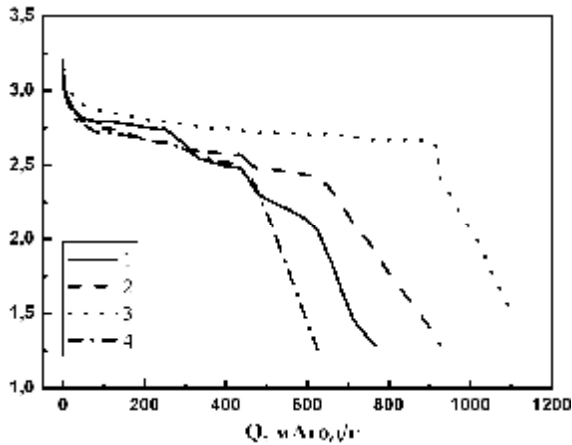


Рис. 3. Розрядні криві елементів з катодами на основі тальку після помолу протягом 30хв та модифікації KNO_2 (1) та 60хв та модифікації KNO_2 (2), а також тальку після помолу 30хв (3) та 60хв (4).

площині непаралельній до c –осі. Таке преференційне руйнування кристалів вздовж базальної площини було також виявлено Е. Агліетті із співавторами [1]. Уширення піків 00l свідчить про зменшення розмірів кристалітів. Модифікація тальків відпалом із KNO_2 не призводить до зсувів ліній та появи додаткових, що свідчить про відсутність помітних змін в кристалічній структурі.

На рис. 3 наведені розрядні криві елементів з катодами на основі досліджуваного тальку.

Як видно з рисунку, літєві елементи з катодами на основі досліджуваних матеріалів дозволяють досягнути ємності вищої 600 мАгод/г. Найкраще себе проявляє тальк подрібнений протягом 30хв. Він дозволяє досягнути розрядної ємності 900 мАгод/г при відносно сталому значенні напруги та задовільному профілі розряду. Розрядні

характеристики елементів з катодами на основі тальків модифікованих калій нітритом відрізняються порівняно не надто сильно. Найгірше в умовах процесу гальваностатичного розряду себе проявляє тальк після помолу протягом 60хв.

На рис. 4 показано графік зміни енергії Гібса реакції літєвої інтеркаляції в елементах з катодами на основі досліджуваних матеріалів.

Як видно з рисунку за умов процесу розряду елементів з катодами на основі досліджуваних тальків найкраще на відміну від гальваностатичного розряду себе поведуть тальки після помолу та модифікації калій нітритом. Так, найкраще себе проявляє тальк після помолу протягом 60хв та модифікації KNO_2 , подібну зміну енергії Гібса реакції літєвої інтеркаляції демонструє і тальк із часом помолу 30хв та KNO_2 модифікації.

На рис. 5 наведені діаграми Найквіста досліджуваних літєвих елементів.

Як видно із діаграм Найквіста (рис. 5) у досліджуваних елементах інтеркаляція літію в тальк є процесом із дифузійно-кінетичним контролем, що відображено характерними півколом та дугою на діаграмах. Це дозволяє застосувати типову для таких

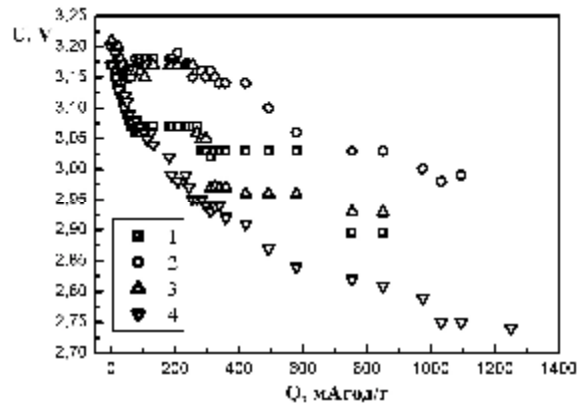


Рис. 4. Зміна енергії Гібса $U = \Delta G/nF$ реакції літєвої інтеркаляції елементів з катодами на основі тальку після помолу протягом 30хв та модифікації KNO_2 (1) та 60хв та модифікації KNO_2 (2), а також тальку після помолу 30хв (3) та 60хв (4).

процесів модель розрахунку параметрів еквівалентних електричних схем. Використана нами схема представлена на рис. 6.

В цих схемах елемент R_{in} відображає внутрішній опір системи, ланка $C2||R2$ – формування пасиваційної плівки на літєвому електроді, а

Таблиця

Параметри еквівалентної електричної схеми для тальків із різним часом подрібнення та таких же із модифікацією калій нітритом.

Параметр\Модифікація	30хв	60хв	30хв+ KNO_2	60хв+ KNO_2
$R1, \text{ Ом}$	36.44	42.81	55.6	28.78
$C1 \cdot 10^6, \text{ Ф}$	1.529	1.684	1.027	1.626
$W1, \text{ с}$	3.059	4.974	4.696	4.549

елементи C1, R1, W1 відображають процеси, що відбуваються в катоді, зокрема C1 відповідає ємності подвійного електричного шару на межі розділу електрод/електроліт, R1 відповідає опору стадії перенесення заряду через зазначену межу, та елемент W1 (коефіцієнт Варбурга обернено пропорційний коефіцієнту дифузії) відображає дифузію інтеркальованої частинки всередині електроду [12].

Залежність параметрів елементів електричної еквівалентної схеми від виду модифікації матеріалу

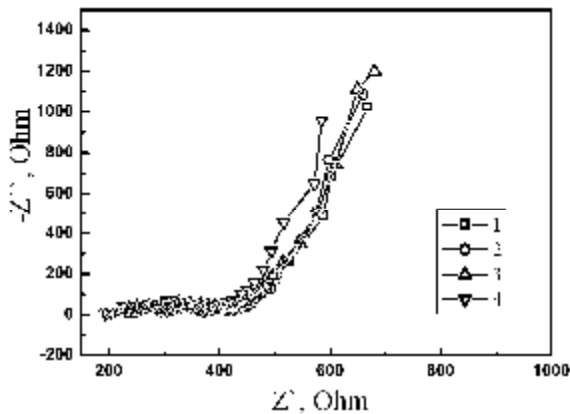


Рис. 5. Діаграми Найквіста елементів з катодами на основі тальку після помолу протягом 30хв та модифікації KNO₂ (1) та 60хв та модифікації.

представлена в таблиці.

Як видно з рисунків та таблиці залежність між тонким подрібненням, що спричиняє структурні зміни в досліджуваних зразках, модифікацією тальків калій нітритом та параметрами літєвої електрохімічної інтеркаляції не є прямою та однозначною.

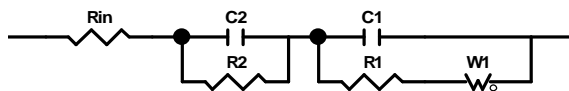


Рис. 6. Еквівалентна електрична схема моделювання процесу літєвої інтеркаляції в катоді на основі досліджуваних тальків для початкових стадій інтеркаляції.

Порівнявши результати досліджень гальваностатичного розряду (рис. 3) та зміни енергії Гібса реакції літєвої інтеркаляції (рис. 4) можна зробити висновок, що при сталому та неперервному струмовому навантаженні краще себе поведуть елементи з катодами на основі тальку після помолу протягом 30хв, а при умовах розряду близьких до оборотних, навпаки кращі властивості демонструє тальк після помолу протягом 60хв та модифікації калій нітритом. При неперервному розряді елементів важливе значення відіграють кінетичні параметри процесу інтеркаляції, тому чим менший коефіцієнт дифузії літію, тим швидше відбуватиметься розрядження елемента, що підтверджується виглядом розрядних кривих. На коефіцієнт дифузії літію в

свою чергу впливатиме не так розмір кристалітів, як їх кількість та співвідношення кристалічної та аморфної фаз. Адже в аморфній фазі дифузія літію буде утруднена кількістю бар'єрів.

Помол тальків суттєвим чином не впливає на параметри ємності подвійного електричного шару C1 та опору стадії перенесення заряду R1, значення яких знаходяться в межах похибки. Що стосується параметрів C1 та R1 тальків, модифікованих KNO₂, то можна гіпотетично припустити зменшення бар'єру для Li⁺ інтеркаляції внаслідок хімічної зміни стану поверхні, оскільки модифікація тальків калій нітритом не призводить до помітних змін в кристалічній структурі досліджуваних зразків. Зменшення величини бар'єру може призвести до зменшення радіусу екранування просторового заряду, тобто росту C1, що ми і спостерігаємо в експерименті.

Проте модифікація тальків калій нітритом цілком по-різному впливає на зміну опору стадії перенесення заряду, що може бути пов'язано із різницею в співвідношенні кристалітів утворених внаслідок розшарування вздовж базального напрямку та утворених через злам вздовж площин непаралельних базальній, що призводитиме до різної якісної та кількісної картини поверхні.

Висновки

В роботі встановлено, що під час подрібнення планетарним млином протягом 30хв та 1 год тальк зазнає механохімічного впливу різної інтенсивності. Модифікація тальку калій нітритом не призводить до змін кристалічної структури мінералу, проте призводить до зміни розрядних характеристик літєвих елементів з катодами на основі досліджуваних матеріалів, що імовірно пов'язано із зміною властивостей поверхні під час модифікації. Як подрібнення так і модифікація калій нітритом впливають на параметри літєвої інтеркаляції неоднозначним чином. За умов стабільного розряду елементи з катодами на основі тальку подрібненого протягом 30хв дозволяють досягнути розрядної ємності 900 мАгод/г із значенням коефіцієнту Варбурга для літію 3.059.

Робота виконується в рамках наукових проектів МОН України (державні реєстраційні номери 0107U006768).

Підлужна А. – науковий співробітник кафедри прикладної фізики та наноматеріалознавства;
Григорчак І. – доктор технічних наук, завідувач кафедри прикладної фізики та наноматеріалознавства, професор;
Войтович С. – кандидат технічних наук, асистент кафедри медичної інформатики, медичної та біологічної фізики.

- [1] Esteban F. Aglietti, Jose M. Porto Lopez. *Mat. Res. Bull.* 27, 1205 (1992).
- [2] Samayamutthirian Palaniandy, Khairun Azizi Mohd Azizli. *Int. J. Miner. Process.* 92, 22 (2009).
- [3] G.E. Christidis, P. Makri, V. Perdikatsis. *Clay Minerals* 39, 163 (2004).
- [4] Francesco Dellisanti, Giovanni Valdre. *Int. J. Miner. Process.* 88, 94 (2008).
- [5] Ljubisa Andric, Zagorka Acimovic-Pavlovic, Ninoslav Pavlovic, Vladan Milosevic, Sonja Milicevic. *Ceramics International* 38, 2913 (2012).
- [6] Ming Zhang, Qun Hui, Xiao-Jie Lou, Simon A.T. Redfern, Ekhard K.H. Salje, Serena C. Tarantino. *American Mineralogist* 91, 816 (2006).
- [7] Xing-Ping Zhou, Xiao-Lin Xie, Zhong-Zhen Yu, Yiu-Wing Mai. *Polymer* 48, 3555 (2007).
- [8] Eric Ferrage, Gregory Seine, Anna-Claire Gaillot, Sabine Petit, Philippe de Parseval, Alain Boudet, Bruno Lanson, Jocelyne Ferret, Francois Martin. *Eur. J. Mineral.* 18, 483 (2006).
- [9] Marek Wesolowski. *Thermochimica Acta* 78, 395 (1984).
- [10] S.A. Vojtovich, I.I. Grigorchak, O.I. Aksiment'eva, M.M. Micov. *Fizichna inzhenerija poverhni* 5(3-4), 222 (2007).
- [11] Toshiro Kogure, Jun Kameda, Tomoyuki Matsui, Ritsuro Miyawaki. *American Mineralogist* 91, 1363 (2006).
- [12] S.R. Narayanan, D.H. Shen, S.Surampudi, A.I. Attia, G. Halpert. *J. Electrochemical Society* 140(7), 1854 (1993).

A. Pidluzhna¹, I. Grygorchak¹, S. Voitovych²

Influence of Grinding and Potassium Nitrite Modification on Thermodynamic and Kinetic Parameters of Li⁺ Intercalation Current Generation Reaction

¹*Department for Applied Physics and Nanomaterial Science, Institute for Applied Mathematics and Fundamental Sciences, Lviv Polytechnic National University, Kotlyarevsky str. 1, Lviv, 79013 Ukraine*

²*Department for Biophysics, Informatics and Computers, Ivano-Frankivsk National Medical University, Galyska str 2, 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine Email ussurian@yahoo.com*

The natural mineral talc after 30 and 60min of grinding in planetary mill and following potassium nitrite modification were observed in this work. The peculiarities of influence of mechanical activation and chemical modification on structure of talc were determined by X-ray diffraction analysis. Electrodes based on examined materials were prepared and lithium electrochemical cells with metal lithium anode were composed. Discharge and impedance characteristics of composed cells were investigated and parameters of lithium electrochemical intercalation in cathodes based on grinded and modified talc were determined.

Keywords: talc, lithium electrochemical intercalation, impedance spectroscopy