

- Fujishima, A. Diamond electrochemistry [Text] / A. Fujishima, Y. Einaga, Tata N. Rao, Donald A. Tryk // Elsevier. — 2005. — P. 586.
- Евстифеева, Ю.Е. Свойства электродов из тетраэдрального аморфного углерода [Текст] / Ю.Е. Евстифеева, Ю.В. Плесков, А.М. Куцай, I. Bello. — Электрохимия, 2005. — Т.41. — №7. — С. 772–777.
- Дворкин, В.В. Использование ультра дисперсного наноалмаза для селективного осаждения бором алмазных пленок [Текст] / В.В. Дворкин, Н.Н. Дзбановсий, А.Ф. Паль, Н.В. Суетен, А.Ю. Юрьев, П.Я. Детков. — Физика твердого тела, 2004. — Т. 6. — Вып. 4. — С. 710–713.
- Pleskov, Y.V. Electrochem [Text] / Y.V. Pleskov, V.M. Mazin, Y.E. Evstefeeva, V.P. Varnin, I.G. Teremetskaya. — Laptev Solid State Lett., 2000. — Vol. 3. — P. 141.
- Фізичні властивості алмаза. Довідник [Текст] / під ред. В.Н. Новикова. — Київ «Наукова думка», 1987. — 192 с.
- Panizza, M. Electrochem. Commun [Text] / P. A. Michaud, G. Cerisola, C. Cominellis. — 2008. — Vol. 3. — P. 336.
- Davis, C.A. Thin Solid Films [Text] / C.A. Davis. — 1993. — Vol. 226. — P.30.
- Калиниченко, А.И. Физико-химические основы материаловедения [Текст] / А.И. Калиниченко, В.Е. Стрельницкий — Харьков, 2003. — №2. — С. 2.
- Zholudov, Yu.T. Electrochemiluminescent analyzer ELAN-3d for biomedical research Radiotechnics [Text] / Yu.T. Zholudov, D.V. Snizhko, A.V. Kukoba, O.M. Bilash, M.M. Rozhitskii. — 2009. — Vol. 158. — P. 180 – 186.

З використанням методу спектроскопії електродного імпедансу досліджено кінетику процесу електрохімічної інтеркаляції іонів літію в пористий вуглецевий матеріал. Підібрано еквівалентні електричні схеми, які задовільно моделюють спектр імпедансу у всьому досліджуваному діапазоні частот. Запропоновано фізичну інтерпретацію для кожного елемента схеми. Розраховано коефіцієнт дифузії іонів літію в структурі електродного матеріалу

Ключові слова: пористий вуглецевий матеріал, електрохімічна інтеркаляція, спектроскопія електродного імпедансу, коефіцієнт дифузії

С использованием метода спектроскопии электродного импеданса исследована кинетика процесса электрохимической интеркаляции ионов лития в пористый углеродный материал. Подобраны эквивалентные электрические схемы, которые удовлетворительно моделируют спектр импеданса во всем исследуемом диапазоне частот. Предложена физическая интерпретация для каждого элемента схемы. Рассчитан коэффициент диффузии ионов лития в структуре электродного материала

Ключевые слова: пористый углеродный материал, электрохимическая интеркаляция, спектроскопия электродного импеданса, коэффициент диффузии

УДК 544.643.076.2:661.666.1

КІНЕТИКА ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ІНТЕРКАЛЯЦІЇ ІОНІВ ЛІТІЮ В ПОРИСТІЙ ВУГЛЕЦЕВИЙ МАТЕРІАЛ

В. І. Мандзюк

Кандидат фізико-математичних наук, доцент
Кафедра комп'ютерної інженерії та електроніки*
E-mail: mandzyuk_vova@rambler.ru

Н. І. Нагірна

Здобувач
Кафедра матеріалознавства і новітніх технологій*
E-mail: n.nagirna@mail.ru

*Прикарпатський національний
університет ім. Василя Стефаника
вул. Шевченка, 57,
м. Івано-Франківськ, Україна, 76018

1. Вступ

Пошук ефективних матеріалів для літєвих джерел електричної енергії ведеться із залученням широкого спектру різноманітних матеріалів – халькогенідів перехідних металів, шаруватих силікатів, цеолітів, оксидів металів тощо [1 – 4]. В останні десятиліття особлива увага приділяється дослідженню пористих вуглецевих матеріалів (ПВМ) мікро- та нанометричних розмірів з метою їх використання в якості електродного матеріалу

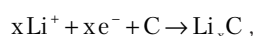
як в первинних, так і вторинних літєвих джерелах живлення [5 – 9]. Електрохімічна інтеркаляція іонів літію у вуглецеві електроди супроводжується різноманітними процесами, такими як дифузія в розчин електроліту, міграція через поверхневу плівку, перенесення заряду на межі розділу вуглець / електроліт та дифузія всередині вуглецевого електроду. Для вивчення даних використовується цілий ряд методів, серед яких найбільш широкого поширення набув метод спектроскопії електродного імпедансу (CEI) [10, 11]. Даний метод дає можливість

проводити дослідження в досить широкому інтервалі частот ($\nu = 10^6 - 10^{-3}$ Гц). Структурне моделювання передбачуваних процесів на базі експериментальних даних, отриманих методом СЕІ, базується на системному підході, при якому досліджуваний об'єкт розглядається як еквівалентна електрична схема (ЕЕС), що містить в собі елементи, які характеризують як фазову межу розділу електрод/електроліт, так і властивості твердого тіла. Не дивлячись на представлене в літературі різноманіття ЕЕС, вони мають багато спільних рис, тому їх групують за декількома типами. Зокрема, детальний огляд та можливі ЕЕС, які моделюють електрохімічну поведінку літій-вуглецевих інтеркаляційних електродів, представлено у роботі [12]. Цілком очевидно, що правильний вибір ЕЕС для моделювання спектрів імпедансу є найбільш важливим моментом в інтерпретації результатів СЕІ. Тому завданням даної роботи є дослідження процесів електрохімічної інтеркаляції іонів літію в ПВМ, підбір ЕЕС схеми, яка дозволить задовільно моделювати спектр імпедансу у всьому досліджуваному діапазоні частот, та отримання залежностей параметрів ЕЕС від рівноважного потенціалу вуглецевого електроду.

2. Експеримент

Для дослідження був вибраний ПВМ, отриманий гідротермальною карбонізацією сировини рослинного походження (кісточка абрикосу) при температурі 750°C. Вибір даного матеріалу обумовлений тим, що згідно результатів роботи [13] електрохімічна система на його основі володіє максимальною питомою ємністю (~ 1140 мА·год/г).

Катод виготовлявся із суміші досліджуваного активного матеріалу та зв'язуючого компонента – тефлону у співвідношенні 96% : 4% відповідно. Дані складники механічним способом перемішувалися для отримання однорідної суміші, потім додавався ацетон для досягнення пастоподібної консистенції, яку наносили на нікелеву сітку розміром 5×5 мм² і підпресовували. Два інші електроди – допоміжний (анод) і порівняльний – виготовляли із літєвої фольги шляхом її напресовування на нікелеву сітку. Після висушування отримані електроди опускалися в розчин електроліту і проводилася герметизація комірки. В якості електроліту використовувався одномолярний (1М) розчин солі тетрафторборату літію ($LiBF_4$) в γ -бутиролактоні. Всі операції щодо виготовлення комірки проводилися в сухому боксі, осушеному P_2O_5 та заповненому аргонем. Електрохімічна інтеркаляція проводилася в гальваностатичному режимі при густині струму 40 мкА/см² (2 мА/г). Основний електрохімічний процес у літєвих джерелах струму реалізується з участю поверхні дисперсного катоду. При використанні в якості катоду ПВМ процес струмоутворення можна записати у вигляді рівняння:



де x – ступінь інтеркаляції, який визначався із співвідношення:

$$x = \frac{MIt}{m_nF},$$

де n – кількість електронів, що беруть участь в реакції, F – стала Фарадея, M і m – молярна маса і маса зразка матеріалу – “господаря” відповідно, I – розрядний струм, t – час розряду.

Частотна дисперсія комплексного імпедансу досліджувалася в діапазоні $10^{-2} - 10^5$ Гц з використанням амплітудно-частотного аналізатора Autolab (Голландія). Параметри елементів ЕЕС знаходили шляхом мінімізації середньоквадратичного відхилення модуля виміряного імпедансу від модуля імпедансу, розрахованого для запропонованої ЕЕС, з допомогою комп'ютерної програми ZView-2.

3. Результати експерименту та їх обговорення

Очевидно, що перебіг процесу електрохімічного впровадження іонів літію у ПВМ буде відображатися як у формі імпедансного спектру (діаграми Найквіста), так і у виборі прийнятної для певного ступеня інтеркаляції x ЕЕС.

Перш ніж переходити до кількісного опису одержаних імпедансних залежностей (рис. 1), проведемо якісний аналіз зміни діаграми Найквіста при зростанні ступеня інтеркаляції x . Як видно з даного рисунка, діаграма Найквіста у високочастотній області спектру являє собою пряму лінію, яка проходить під кутом до дійсної осі, близьким до 45°. На думку авторів [14, 15], які досліджували впровадження іонів літію у вуглецеві матеріали, найбільш високочастотна дуга у всіх випадках співставляється із утрудненим масопереносом у поверхневому твердотільному шарі (ПТШ), що володіє літій-катионною провідністю. Подолання цього шару здійснюється за дифузійним механізмом. Високо- і середньочастотна області спектру мають форму дуг – понижених напівкіл, величина яких із збільшенням x також зростає. Ця дуга виникає внаслідок утрудненого переносу заряду через границю електрод/електроліт. В області низьких частот у всіх випадках на спектрі присутня лінійна ділянка, яка проходить під різними кутами до дійсної осі та переходить при зростанні x із “квазівертикальної” (ємнісної) лінії в дифузійну. Ця частина спектру зазвичай ототожнюється із накопиченням заряду в об'ємі інтеркалату та сповільненою дифузією впроваджених частинок в матеріал – “господар”.

Якісний аналіз діаграм Найквіста (рис. 1) дає можливість простежити зміну залежності $Z'' = f(Z')$ (де Z' і Z'' – дійсна та уявна частини комплексного опору) електрохімічної системи та зробити попередні висновки про можливий перебіг процесів у даній системі.

Як слідує із аналізу отриманих діаграм, процес електрохімічного впровадження іонів літію в ПВМ можна умовно розділити на 4 стадії. Перша стадія ($0 < x < 0,078$) відображає процес накопичення іонів літію на поверхні ПВМ, що супроводжується відновленням електроліту та початковим формуванням ПТШ, який, згідно даних рентгенівського дифракційного аналізу, складається із фториду літію. Дані процеси є наслідком побічних електрохімічних реакцій на межі розділу електроліт/катод. Друга і третя стадії ($0,078 \leq x < 0,141$) відповідають тому, що вся поверхня ПВМ покривається ПТШ; одночасно відбувається ріст цього шару за товщиною, а його

трансформація відбувається до повного розрядження електрохімічної комірки. При значеннях $x > 0,141$ поряд із процесами, що відбуваються на поверхні, має місце формування фаз впровадження типу Li_xC за рахунок інтеркаляції іонів літію в частинки ПВМ (4 стадія).

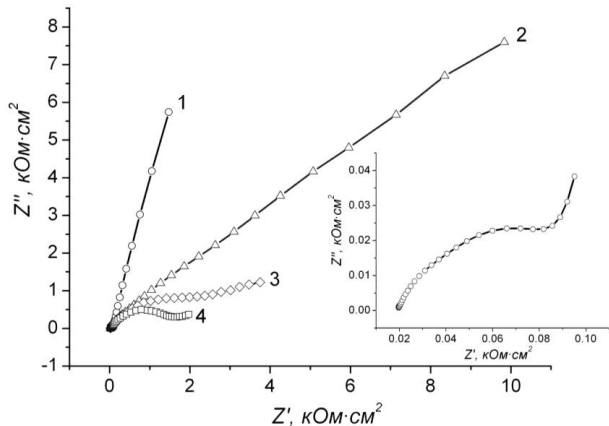


Рис. 1. Залежність уявного опору від дійсного електрохімічної системи на основі ПВМ при різних ступенях інтеркаляції x : 1 – $x = 0,025$; 2 – $x = 0,078$; 3 – $x = 0,112$; 4 – $x = 0,141$ (вставка відображає височастотну ділянку діаграми Найквіста при $x = 0,025$)

Цілком очевидно, що вказаний поділ на стадії є цілком умовний, проте проведений якісний аналіз еволюції імпедансних годографів дав можливість підібрати відповідні ЕЕС, що відображатимуть реальні електрохімічні процеси, які відбуваються у досліджуваній системі. Зазначимо, що використання запропонованих ЕЕС у всьому діапазоні значень x дало можливість досить добре наблизити експериментальний спектр до розрахункового – коефіцієнт Крамерса-Кронінга при цьому не перевищував $5 \cdot 10^{-4}$, а відмінність експериментальних і модельних кривих – 10 %.

Зокрема, для стадії 1 нами запропонована ЕЕС (рис. 2, а), в якій параметр R_{el} відображає опір електроліту, підвідних контактів та проводів електрохімічної системи, ланка $CPE_1 \parallel R_1$ – відповідає за процес перенесення заряду через межю розчину електроліт-ПТШ, а ланка $C_2 \parallel R_2$ – через межю розчину електроліт-ПВМ (елемент C_2 являє собою ємність подвійного електричного шару (ПЕШ), сформованого іонами літію на вказаній межі розділу, а R_2 – опір перенесення заряду через неї). Спектр імпедансу Li_xC -електроду в області наднизьких частот моделюється послідовним включенням в схему інтеркаляційної (псевдоелектричної) ємності CPE_{int} . Зазначимо, що згідно проведених розрахунків параметрів ЕЕС, елемент постійної фази CPE_1 є елементом дифузійного типу, а CPE_{int} – ємнісного. На користь цього свідчить значення параметра CPE_p , яке для першого елемента є близьким до 0,5, а для другого – до 0,9. Параметр CPE_p входить у формулу для розрахунку елемента постійної фази $Z_{CPE} = CPE_T^{-1} \cdot (j\omega)^{-CPE_p}$ і враховує фазове відхилення та, відповідно, тип процесу, що моделюється. При значенні CPE_{TP} близькому до 1, даний елемент характеризує ємнісну поведінку системи, при

$CPE_{TP} \sim 0,5$ – дифузійну. Слід відмітити, що фізичний зміст CPE на даний час все ще залишається не до кінця визначеним. У загальному вигляді його розглядають як результат дифузії до нерівно доступної поверхні, якій формально приписується дробова розмірність (фрактальна поверхня) [16], або як накопичення заряду безпосередньо на цій поверхні. У такому випадку отримується спотворена ємність. Саме в такій формі CPE -елемент представляється в більшості публікацій. Нерідко ця властивість поверхні ототожнюється з шорсткістю.

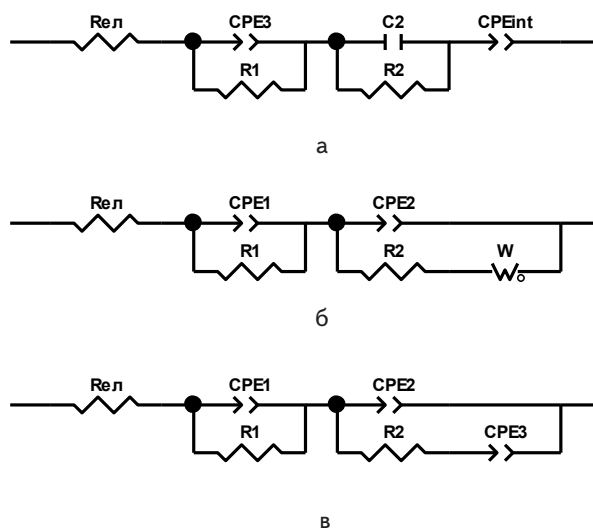


Рис. 2. ЕЕС, що відображають процес електрохімічного впровадження іонів літію в ПВМ на різних стадіях: а – $0 < x < 0,078$; б – $0,078 \leq x < 0,141$; в – $0,141 \leq x < 0,435$

При зростанні ступеня інтеркаляції x спостерігається зміна діаграм Найквіста, що, в свою чергу, зумовить і зміни у вигляді ЕЕС. При досягненні значення $x = 0,078$, при якому, як зазначалося вище, вся поверхня ПВМ покривається ПТШ, в ЕЕС елемент C_2 замінюється елементом постійної фази CPE_2 , а елемент C_{int} – елементом W , які відображають дифузійний процес перенесення заряду через межю розчину ПТШ-ПВМ та у самому електродному матеріалі відповідно (рис. 2, б). Дана схема, яка отримала назву узагальненої моделі Рендлса-Ершлера [11], була використана для моделювання імпедансних спектрів і при вищих значеннях x ($0,078 < x < 0,141$). При значеннях $x > 0,141$ у цій моделі імпеданс Варбурга був замінений елементом постійної фази дифузійного типу (рис. 2, в).

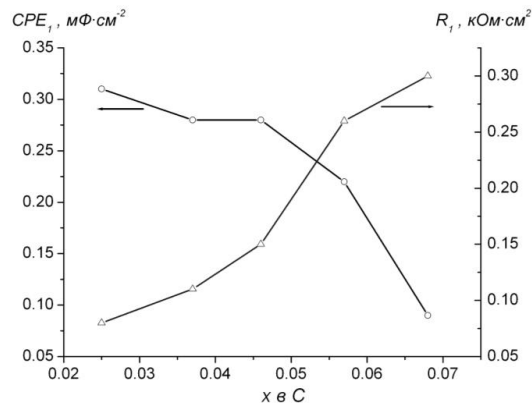
Як зазначалося вище, при досягненні ступеня впровадження $x \geq 0,078$ уся поверхня ПВМ покривається ПТШ, і перенесення заряду у даному випадку здійснюється через межю розділу електроліт-ПТШ, через ПТШ та межю розділу ПТШ-ПВМ. Очевидно, що дані процеси на ЕЕС повинні відобразитися включенням трьох послідовно з'єднаних $R \parallel CPE$ (чи $R \parallel C$) ланок (так звана модель Войта [11]). Оскільки між цими процесами не існує чіткого частотного розділення, яке б відповідало наявності на діаграмі Найквіста трьох понижених півдуг (дані процеси характеризуються різними, проте близькими сталими часу $\tau = RC$), то з метою уникнення неоднозначностей в інтерпретації результатів моделювання нами була використана тіль-

ки одна $R_1 \parallel CPE_1$ -ланка (рис. 2, б, в), в якій опір R_1 являє собою сумарний опір всіх меж розділу $R_1 = R' + R'' + R'''$, а елемент CPE_1 – їх сумарну ємність (за даними моделювання параметр CPE_{1P} при зміні x від 0,078 до 0,435 лежить в межах $1 \div 0,8$, що вказує на ємнісну поведінку елемента CPE_1).

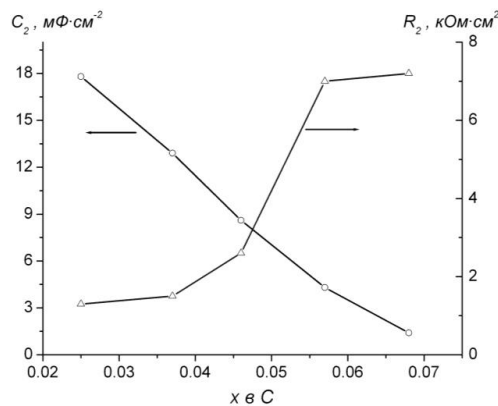
Виходячи із правильності підбору ЕЕС та відповідності елементів схеми реальним фізичним процесам, нами була досліджена еволюція (кінетика) елементів ЕЕС в часі при зміні рівноважного електродного потенціалу для досліджуваного зразка.

Формування мікрообластей ПТШ на поверхні частинок вуглецю та їх ріст призводить до монотонного нелінійного зростання опору R_1 внаслідок збільшення геометричних розмірів цього шару. Зменшення CPE_1 можна пов'язати не тільки із збільшенням товщини ПТШ, а й з поступовим блокуванням поверхні катоду плівкою ПТШ, яка утруднює доставку іонів літію до його поверхні (рис. 3, а). Внаслідок цього зазнаватимуть змін і параметри, які характеризують процес перенесення заряду через межу розчину електроліт-ПВМ – (рис. 3, б). Цілком очевидно, що зменшення площі контакту електроліту з вуглецем зумовлює спад ємності ПЕШ C_2 , а впровадження “перших” іонів літію у частинки вуглецю створює електростатичний бар'єр для подальшої інтеркаляції, в результаті чого параметр R_2 різко зростає. Зрозумілим є характер залежності $CPE_{int} = f(x)$ (рис. 3, в). Зменшення інтеркаляційної псевдоємності зумовлене тим, що чим раз тим більша частина впроваджених у ПВМ іонів літію беруть участь у формуванні ПТШ, зменшуючи тим самим його вміст у приповерхневих областях частинок вуглецю.

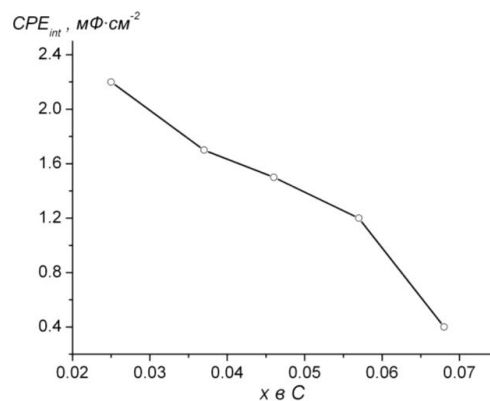
По завершенню першого етапу процесу впровадження іонів літію у ПВМ (йому відповідає ЕЕС, зображена на рис. 2, а) вся поверхня електродного матеріалу покривається ПТШ. Проаналізуємо, яких змін зазнають параметри елементів, що входять в ЕЕС, подані на рис. 2, б, в, при подальшому збільшенні ступеня інтеркаляції x . Елемент CPE_1 , який при заданих значеннях x ($x \geq 0,078$) являє собою елемент ємнісного типу, зазнає монотонного зменшення (рис. 4, а), що цілком відображається залежністю $C = \epsilon \epsilon_0 S / d$, де ϵ , S і d – діелектрична проникність, площа і товщина ПТШ відповідно, ϵ_0 – електрична стала. Серед даних величин найбільшої зміни зазнає товщина ПТШ, яка при зростанні ступеня впровадження також збільшується, а діелектрична проникність та площа залишаються практично незмінними. Незначні відхилення даного параметра від строгої оберненої залежності $CPE_1 = f(1/d)$ зумовлені, найбільш ймовірно, процесами, що відбуваються при формуванні ПТШ, а саме його локальним руйнуванням та подальшим “заліковуванням”. Очевидно, що вони аналогічно будуть впливати і на поведінку опору R_1 , який відображає опір цього шару (рис. 4, а). Як слідує з даного рисунка, значення опору R_1 різко зростає, що підпорядковується рівності $R = \rho d / S$ (ρ – питомий опір ПТШ, d і S – його товщина і площа відповідно), згідно якої збільшення товщини шару призводитиме до зростання його опору. При $x > 0,13$ опір R_1 дещо зменшується і залишається практично незмінним, що свідчить про стабілізацію структури та властивостей даного шару.



а



б



в

Рис. 3. Зміна параметрів ЕЕС, що відповідає першому етапу впровадження іонів літію в ПВМ: а – залежність CPE_1 , R_1 від x ; б – залежність C_2 , R_2 від x ; в – залежність CPE_{int} від x

Дещо складнішою для пояснення є поведінка залежності елемента CPE_2 від x , який, як зазначалося вище, відображає дифузійний процес перенесення заряду через межу розчину ПТШ-ПВМ. При значеннях $x \leq 0,13$ має місце збільшення товщини ПТШ, що створює додатковий опір процесу перенесення заряду. Часткове руйнування цього шару внаслідок можливого об'ємного розширення, зумовленого впровадженням іонів літію в частинки ПВМ, призводить до флуктуацій даного параметра при збільшенні x . У свою чергу, опір R_2 , який є опором перенесення

заряду в частинках ПВМ, внаслідок формування каналів провідності як в самому матеріалі, так і при збільшенні електронної складової провідності катодної композиції в цілому, різко зменшується (до $x \approx 0,141$), а потім залишається практично незмінним, що свідчить про стабілізацію процесу вкорінення літію в структуру ПВМ за рахунок формування неперервного ряду нестехіометричних фаз впровадження типу Li_xC . На користь останнього свідчить і поведінка параметра W (чи CPE_3), який відображає процес дифузійного обмеження щодо перенесення заряду в частинках ПВМ (рис. 4, в).

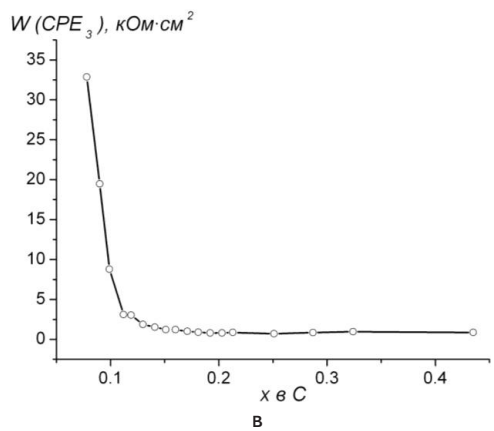
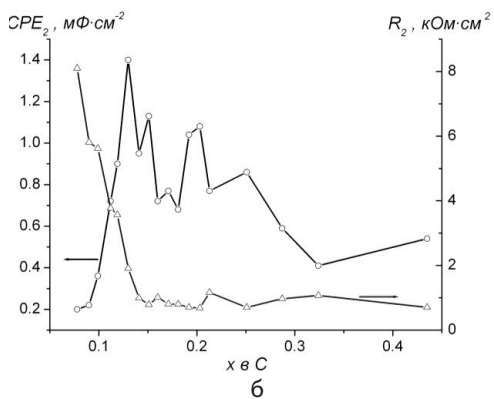
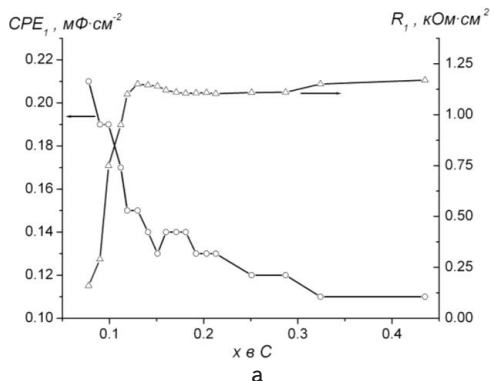


Рис. 4. Зміна параметрів ЕЕС, що відповідають другому і третьому етапам впровадження іонів літію в ПВМ: а – залежність CPE_1, R_1 від x ; б – залежність CPE_2, R_2 від x ; в – залежність $W(CPE_{int})$ від x

Для встановлення кінетичних характеристик процесу електрохімічного впровадження нами

була використана методика визначення коефіцієнта електростимульованої дифузії іонів літію [10], який володіє міграційною природою і зумовлений прикладанням до досліджуваної електрохімічної системи змінного електричного поля незначної величини (5 мВ). Згідно [11] дифузійний імпеданс може бути представлений у формі імпеданса Варбурга Z_w як сума рівних між собою частотно незалежних дійсної та уявної компонент, фазовий зсув між якими близький до 45° :

$$Z_w(j\omega) = \sigma(j\omega)^{-0.5} = \sigma\omega^{-0.5}(1-j),$$

де σ – коефіцієнт Варбурга, j – уявна одиниця, ω – циклічна частота.

У ділянці низьких частот процес електрохімічної інтеркаляції описується в термінах напівбезкінечної дифузії. У цьому випадку коефіцієнт дифузії D іонів літію розраховується за формулою

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A c_{Li} \sqrt{2D}},$$

де c_{Li} – молярна концентрація іонів літію, які були перенесені через електроліт і впроваджені в об'єм електродного матеріалу або знаходяться на його поверхні; A – геометрична площа електроду; n – число перенесених електронів; F – число Фарадея; T – абсолютна температура; R – універсальна газова стала.

Коефіцієнт Варбурга σ розраховувався за нахилом лінійної частини залежності $Z' = f(\omega^{-1/2})$ (рис. 5). Як видно з даного рисунка, низькочастотна область залежності $Z' = f(\omega^{-1/2})$ при значеннях $x < 0,078$ містить дві лінійних ділянки, що вказує на існування двох кінетичних процесів, які характеризуються різними сталими часу. Цими процесами, на нашу думку, є електродифузійне перенесення іонів літію у частинках ПВМ, на поверхні яких ще не сформувалася плівка ПТШ, і такий же процес, що відбувається у самій плівці. Очевидно, що обидва процеси будуть характеризуватися різними коефіцієнтами дифузії. При досягненні ступеня впровадження $x = 0,078$ на залежності $Z' = f(\omega^{-1/2})$ спостерігається тільки одна прямолінійна ділянка в низькочастотній області, що свідчить про покриття всієї поверхні ПВМ плівкою ПТШ. Подальше збільшення ступеня впровадження суттєво не змінює вигляд даної залежності; має місце тільки зміна кута нахилу прямолінійної ділянки до осі $\omega^{-1/2}$, що зумовлює зміну коефіцієнта Варбурга σ і, в свою чергу, коефіцієнта дифузії D .

Аналіз зміни коефіцієнта дифузії D від ступеня впровадження x (рис. 6) свідчить про його монотонний спад як на початку процесу впровадження ($0,025 < x < 0,078$), коли має місце співіснування на поверхні ПВМ областей, вільних від плівки ПТШ ($D_1 = 2 \cdot 10^{-8} \div 4 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ – крива 1), та покритих нею ($D_2 = 1 \cdot 10^{-9} \div 1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ – крива 2), так і при $x \geq 0,078$, коли поверхня ПВМ повністю покривається плівкою ПТШ, геометричні розміри якої при зростанні x також зазнають збільшення ($D_3 = 2 \cdot 10^{-11} \div 4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ – крива 3). Зазначимо, що в останньому випадку параметр D_3 являє собою деяке усереднене значення, що відображає процеси електростимульованої дифузії іонів літію як у плівці ПТШ, так і в ПВМ. Різкий спад параметрів D_1 і D_2 (на 2 + 3 порядки) на початковому етапі електрохімічного процесу відпо-

відає формуванню приповерхневого шару, збагаченого впровадженими іонами літію, електростатична взаємодія яких утруднює процес подальшої інтеркаляції. Незначне зменшення параметра D_3 , яке відображається кривою 3 на рис. 6, свідчить про стабілізацію процесу електрохімічного проникнення іонів літію в електродний матеріал.

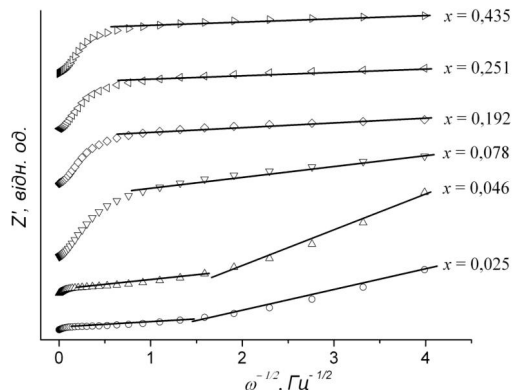


Рис. 5. Залежності дійсного опору від квадрату оберненої частоти $Z' = f(\omega^{-1/2})$ для електродного матеріалу на основі ПБМ при різних значеннях ступеня впровадження x

Згідно даних роботи [17] значення коефіцієнта дифузії залежить від виду використовуваного вуглецевого матеріалу, його кристалічної структури, ступеня впорядкування, морфології і лежать в діапазоні $D = 10^{-5} \div 10^{-13}$ см²/с. Враховуючи те, що досліджуваний нами ПБМ за даними роботи [18] володіє сильно розупорядкованою структурою, в якій буде утруднена дифузії іонів літію, то отримані в даній роботі значення не суперечать літературним даним.

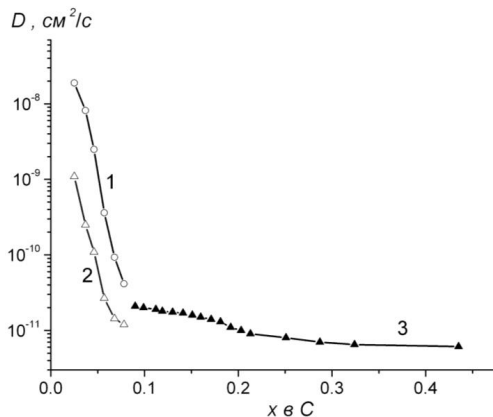


Рис. 6. Залежність коефіцієнта дифузії іонів літію D від величини x при їх впровадженні у ПБМ (1), плівку ПТШ (2) та у структуру ПТШ + ПБМ (3)

4. Висновки

1. Методом спектроскопії електродного імпедансу в діапазоні частот $10^{-2} - 10^5$ Гц досліджено кінетику процесу електрохімічної інтеркаляції іонів літію в пористий вуглецевий матеріал, отриманий шляхом гідротермальної карбонізації сировини рослинного походження при

температурі 750°C. Встановлено, що даний процес носить стадійний характер, суть якого полягає у формуванні на поверхні частинок вуглецю твердотілого шару на основі фториду літію та утворенні нестехіометричних фаз впровадження типу Li_xC .

2. Для кожного із вказаних етапів підібрано еквівалентні електричні схеми, які дозволяють задовільно моделювати спектр імпедансу у всьому досліджуваному діапазоні частот, та запропоновано фізичну інтерпретацію для кожного елемента схеми. Отримано залежності параметрів еквівалентної схеми від ступеня інтеркаляції x для вуглецевого електроду.

3. Показано, що збільшення ступеня інтеркаляції іонів літію призводить до зростання геометричних розмірів поверхневого твердотілого шару, в результаті чого його опір збільшується, а сміть зменшується. На завершальному етапі впровадження обидва параметри помітним чином не змінюються, що свідчить про стабілізацію його структури та властивостей.

4. Розраховано коефіцієнт дифузії іонів літію в електродному матеріалі та проаналізовано його залежність від ступеня інтеркаляції. З'ясовано, що на початковій стадії впровадження ($0 < x < 0,078$) коефіцієнт дифузії зазнає зменшення на 3 порядки ($10^{-8} \div 10^{-11}$ с), а при $x \geq 0,078$ його значення зменшується і при повному літіюванні вуглецевого електроду становить $4 \cdot 10^{-12}$ см²/с.

Література

1. Кедринский, И. А. Литиевые источники тока [Текст] / И. А. Кедринский, В. Е. Дмитриенко, И. И. Грудянов. — М.: Энергоатомиздат, 1992. — 241 с.
2. Betz, G. Energy conversion and storage using insertion materials [Text] / G. Betz, H. Tributsch // Prog. Solid State Chem. — 1985. — V.16, №4. — P. 195–220.
3. Первов, В. С. Принципы подбора катодных материалов для циклируемых литиевых батарей [Текст] / В. С. Первов, И. В. Кедринский, Е. В. Махонина // Неорг. материалы. — 1997. — Т.33, №9. — С. 1031–1040.
4. Григорчак, И. И. Интеркаляция: здобутки, проблеми, перспективи [Текст] / И. И. Григорчак // Фізика і хімія твердого тіла. — 2001. — Т.2, №1. — С. 7–55.
5. Yazami, R. A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators [Text] / R. Yazami, Ph. Touzain // J. Power Sources. — 1983. — V.9, №3. — P. 365–371.
6. Mohri, M. Rechargeable lithium battery based on pyrolytic carbon as a negative electrode [Text] / M. Mohri, N. Yanagisawa, Y. Tajima etc. // J. Power Sources. — 1989. — V.26, №3-4. — P. 545–551.
7. Zheng, T. High-capacity carbons prepared from phenolic resin for anodes of lithium-ion batteries [Text] / T. Zheng, Q. Zhong, J. R. Dahn // J. Electrochem. Soc. — 1995. — V. 142. — P. L211–L214.
8. Tokumitsu, K. Charge/discharge characteristics of synthetic carbon anode for lithium secondary battery [Text] / K. Tokumitsu, A. Mabuchi, H. Fujimoto, T. Kasuh // J. Power Sources. — 1995. — V.54. — P. 444–447.
9. Sato, K. A mechanism of lithium storage in disordered carbons [Text] / K. Sato, M. Noguchi, A. Deuiachi, N. Oki, M. Endo // Science. — 1994. — V.264. — P. 556–558.

10. Barsoukov, E. Impedance spectroscopy. Theory, experiment, and applications [Text] / E. Barsoukov, J. R. Macdonald. — Wiley-Interscience, New Jersey, 2005. — 606 p.
11. Стойнов, З. Б. Электрохимический импеданс [Текст] / З. Б. Стойнов, Б. М. Графов и др. — М.: Наука, 1991. — 336 с.
12. Иванищев, А. В. Импедансная спектроскопия литий-углеродных электродов [Текст] / А. В. Иванищев, А. В. Чуриков, И. А. Иванищева и др. // Электрохимия. — 2008. — Т.44, №5. — С. 553–568.
13. Нагірна, Н. І. Электрохимическое внедрение ионов лития в пористый углеродный материал [Текст] / Н. І. Нагірна, В. І. Мандзюк, Р. П. Лисовский, Б. І. Рачий, Р. І. Мерена // Материалы XII Международной конференции “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах”. — 1-6 октября, Краснодар, Россия, 2012. — С. 188–190.
14. Matsuo, Y. Surface layer formation on thin-film $LiMn_2O_4$ electrodes at elevated temperatures [Text] / Y. Matsuo, R. Kostecki, F. McLanor // J. Electrochem. Soc. — 2001. — V.148. — P. A687–A692.
15. Wang, Y. Solid electrolyte interphase formation on lithium-ion electrodes: a 7Li nuclear magnetic resonance study [Text] / Y. Wang, X. Guo, S. Greenbaum etc. // Electrochemistry and solid state letter. — 2001. — V.4. — P. A68–A70.
16. Pajkossy, T. Diffusion to fractal surfaces – II. Verification of theory [Text] / T. Pajkossy, L. Nyikos // Electrochimica acta. — 1989. — V. 34. — P. 171–179.
17. Ogumi, Z. Carbon anodes [Text] / Z. Ogumi, M. Inaba; ed. by W. van Schalkwijk and B. Scrosati, Kluwer Academic / Plenum Publishers // Advances in Lithium-Ion Batteries. — 2002. — P. 79-101.
18. Мандзюк, В. І. Структура пористих вуглецевих матеріалів згідно методів рентгенівської дифрактометрії та малокутового рентгенівського розсіяння [Текст] / В. І. Мандзюк, Ю. О. Кулик, Н. І. Нагірна, І. П. Яремій // Фізика і хімія твердого тіла. — 2012. — Т.13, №3. — С. 616–624.

У роботі представлені експериментальні дані з розроблення технології отримання керамічних цеолітовмісних адсорбентів з неорганічною алюмосилікатною зв'язкою. Встановлено оптимальні умови модифікації зв'язки в напрямку підвищення її міцності та порових характеристик. Визначені оптимальні склади мас, які дозволяють отримати адсорбенти з необхідною міцністю та високою пористістю

Ключові слова: керамічні адсорбенти, цеоліти NaA і NaX, метод низькотемпературної адсорбції азоту

В работе представлены экспериментальные данные по разработке технологии получения керамических цеолитсодержащих адсорбентов с неорганическим алюмосиликатным связующим. Установлены оптимальные условия модификации связующего в направлении повышения его прочности и поровых характеристик. Определены оптимальные составы масс, которые позволяют получить адсорбенты с необходимой прочностью и высокой пористостью

Ключевые слова: керамические адсорбенты, цеолиты NaA и NaX, метод низкотемпературной адсорбции азота

УДК 661.183.1

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОТРИМАННЯ КЕРАМІЧНИХ АДСОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ СИНТЕТИЧНИХ ЦЕОЛІТІВ

І. В. Солоха

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: sylicat@lp.edu.ua

Я. І. Вахула

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: sylicat@lp.edu.ua

М. Г. Пона

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: sylicat@lp.edu.ua

А. І. Чверенчук

Аспірант*

E-mail: andriichverenчук@ukr.net

*Кафедра хімічної технології силікатів

Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 13, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ

В даний час в різних галузях промисловості зростають обсяги використання цеолітових матеріалів. Це зумовлено особливостями їх структури, яка передбачає розвинуту внутрішню поверхню, регулярну систему мікропор, високу здатність до катіонного

обміну та можливість вибіркової адсорбції речовин, розміри молекул яких співрозмірні з діаметром входних вікон в структурні порожнини. Найбільш широке застосування в якості ефективних адсорбентів, каталізаторів, катіонообмінників знаходять саме представники ряду синтетичних цеолітів. Синтетичні зразки, як правило, представлені дрібнокристалічними