

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова

НАНОСИСТЕМИ,  
НАНОМАТЕРІАЛИ,  
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

**ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ**  
**ТОМ 4, ВИПУСК 3**

РВВ ІМФ  
КИЇВ — 2006

PACSnumbers: 81.07.Bc, 81.16.Nd, 81.20.Ka, 82.45.Fk, 84.37.+q, 84.60.Dn, 85.80.Dg

## Електрохімічна інтеркаляція йонів літію в $\alpha$ -кварц

Б. К. Остафійчук, І. Ф. Миронюк, В. О. Коцюбинський, В. І. Мандзюк,  
Ю. В. Гавенчук

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

Проведено комплексні дослідження кінетики процесу електрохімічної інтеркаляції йонів літію в кристалічний  $\alpha$ -кварц. Показано, що електрохімічна інтеркаляція супроводжується появою нової інтеркаляційної фази  $\text{Li}_x\text{SiO}_2$  при  $x \sim 0,25$ , що має кубічну структуру типу NaCl, в якій кисневі аніони формують гранецентрований куб, а йони  $\text{Li}^+$  та  $\text{Si}^{4+}$  займають октаедричні порожнини. На основі аналізу експериментальних результатів з'ясовано механізм інтеркаляції йонів літію в  $\alpha$ -кварц. Вказується на перспективність застосування  $\alpha$ -кварцу в якості катодного матеріалу для літійових джерел електричної енергії.

Проведены комплексные исследования кинетики процесса электрохимической интеркаляции ионов лития в кристаллический  $\alpha$ -кварц. Показано, что электрохимическая интеркаляция сопровождается появлением новой интеркаляционной фазы  $\text{Li}_x\text{SiO}_2$  при  $x \sim 0,25$ , которая обладает кубической структурой типа NaCl, где кислородные анионы формируют гранецентрированный куб, а ионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Si}^{4+}$  занимают октаэдрические полости. На основе анализа экспериментальных результатов выяснен механизм интеркаляции ионов лития в  $\alpha$ -кварц. Указывается на перспективность применения  $\alpha$ -кварца в качестве катодного материала для литиевых источников электрической энергии.

Complex investigations of process kinetics of electrochemical lithium-ions' intercalation are realized. As shown, the electrochemical intercalation is accompanied by appearance of the new  $\text{Li}_x\text{SiO}_2$  intercalation phase at  $x \sim 0.25$ , which has the cubic structure of NaCl type, where the oxygen anions form a face-centred cube, and  $\text{Li}^+$  and  $\text{Si}^{4+}$  ions occupy octahedral interstices. On the basis of experimental-results' analysis, the mechanism of lithium-ions' intercalation into  $\alpha$ -quartz is revealed. Application of  $\alpha$ -quartz is specified as perspective cathode material for lithium power-supply sources.

**Ключові слова:** інтеркаляція,  $\alpha$ -кварц, ентропія, імпедансна спектроскопія, коефіцієнт дифузії, опір стадії перенесення заряду.

(Отримано 1 липня 2006 р.)

## 1. ВСТУП

Відомі на даний час електрохімічні джерела електричної енергії не задовольняють вимоги сучасної електроніки та електротехніки у зв'язку з відсутністю електродних матеріалів з високою питомою енергомісткістю. Струмоутворюючі процеси більшості сучасних гальванічних елементів базуються на використанні явища інтеркаляції лужних металів, зокрема літію, в структуру матеріалу-«господаря» [1, 2]. Тому пошук ефективних, дешевих та екологічно безпечних катодних матеріалів є актуальним теоретичним і прикладним завданням. Одним із можливих напрямків вирішення даної проблеми є використання нанотехнологій при конструюванні сучасних гальванічних пристроїв автономного енергозабезпечення. Пошук ефективних катодних матеріалів для літійових джерел електричної енергії ведеться із залученням широкого спектру різноманітних матеріалів — халькогенідів перехідних металів, шаруватих силікатів, цеолітів, оксидів металів тощо [1–5]. Особливу увагу доцільно зосередити на дослідженні порошкових оксидних матеріалів нанометрових розмірів, зокрема діоксиду кремнію. В роботі [6] досліджувалася енергетика процесів інтеркалювання літієм кластерів, що відображають кристалічні модифікації кремнезему, —  $\alpha$ -кварцу,  $\beta$ -кристобаліту і  $\beta$ -тридиміту, — та було показано, що з трьох найбільш розповсюджених кристалічних модифікацій кремнезему найпридатнішим для інтеркалювання літієм є тридиміт. Проте при модельних розрахунках не враховувалися розмірні та поверхневі ефекти, тому були проведені комплексні експериментальні дослідження перебігу електрохімічної інтеркаляції йонами літію катодного матеріалу на основі полікристалічного  $\alpha$ -кварцу.

## 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктом дослідження був  $\alpha$ -кварц, одержаний золь-гель методом. Синтезу проводили із реакційної суміші (в молях, в перерахунку на оксиди):  $0,08 \text{ Na}_2\text{O} - 1,0 \text{ SiO}_2 - 13 \text{ H}_2\text{O}$ . Для приготування реакційної суміші 2,01 г NaOH розчиняли в 76,3 мл дистильованої води і додавали 18,4 г високодисперсного кремнезему (аеросил А-300). Гідротермальну кристалізацію проводили в автоклаві під власним тиском при температурі  $200^\circ\text{C}$  на протязі 72 год. Готовий продукт промивали до нейтральної реакції промивних вод, відфільтровували, сушили на повітрі при  $110^\circ\text{C}$  і прожарювали при  $540^\circ\text{C}$ . Для видалення залишкових йонів натрію зразки кип'ятили з 2Н-розчином

$\text{NH}_4\text{Cl}$  з наступним сушінням і прожарюванням зразків на повітрі при  $540^\circ\text{C}$ .

Електрохімічна інтеркаляція (ЕІ) йонів літію в досліджувані матеріали здійснювалась в двохелектродних скляних комірках із розділеним катодним і анодним простором в гальваностатичних умовах. Катода виготовлялася із однорідної суміші механічно змішаного досліджуваного активного матеріалу, струмопровідної добавки, — ацетиленової сажі (10 мас.%), — та зв'язуючого компоненту, — тефлону (2 мас.%). Для досягнення пастоподібної консистенції до одержаної суміші додавався ацетон; пасту наносили на ніклеву сітку розміром  $10 \times 5 \text{ мм}^2$  і підпресовували. Одержані робочі електроди сушили на протязі 30 хв. в сушильній камері за температури  $150^\circ\text{C}$ . Порівняльний електрод виготовляли із літійової фольги шляхом напресовування останнього на ніклеву сітку. Після цього електроди опускалися в розчин електроліту. В якості електроліту використовувався одномолярний (1М) розчин соли тетрафторборату літію ( $\text{LiBF}_4$ ) в  $\gamma$ -бутиролактоні. Рівноважний електродний потенціал досліджуваного матеріалу відносно літійового електроду порівняння становив  $\sim 3,25 \text{ В}$ . ЕІ літію проводилась в гальваностатичному режимі при густині струму  $20 \text{ мкА/см}^2$  (розрядний струм становив  $10 \text{ мкА}$ , що дало можливість задіяти в електрохімічному процесі всю катодну масу). Термодинамічні характеристики інтеркальованого літієм  $\alpha$ -кварцу визначали, використовуючи методу спектроскопії хемічного потенціалу, що базується на мірянні електрошійної сили (ЕРС) гальванічних елементів.

Рентгеноструктурні дослідження проводилися на установці ДРОН-3.0 у випромінення мідяної аноди з фокусуванням за схемою Бреґґа-Брентано з використанням рентгенівської трубки БСВ-27.

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

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для перевірки теоретичних результатів щодо неможливості втілення йонів літію в  $\alpha$ -кварц нами було проведено електрохімічну інтеркаляцію монокристалічного  $\alpha$ -кварцу, одержаного методом гідротермальної синтези. В електрохімічній комірці монокристал  $\alpha$ -кварцу розміром  $10 \times 5 \text{ мм}$  і товщиною  $0,8 \text{ мм}$  був зорієнтований гранню (001) в напрямку літійової аноди. Дослідження дозволили з'ясувати, що максимальна концентрація інтеркальованих в  $\text{SiO}_2$  йонів літію не перевищує  $0,02$  моля, що підтверджує висновок, одержаний при моделюванні інтеркаляційних процесів в  $\alpha$ -кварц [6]. Це дає підстави стверджувати, що в даному випадку має місце концентрування «гостьових» йонів літію на поверхні  $\alpha$ -кварцу без подальшого їх втілення в структуру матеріалу. Це також підтверджу-



Рис. 1. Структура  $\alpha$ -кварцу в напрямках  $[101]$  (а) та  $[110]$  (б).

ється даними імпедансної спектроскопії. На одержаних Найквістових діаграмах відсутня ділянка (пряма лінія в області частот  $10^{-2}$ – $0,5$  Гц), яка відповідає за дифузію «гостьового» компоненту в матриці матеріялу-«господаря». В іншому досліді проводилися аналогічні дослідження з порошковим  $\alpha$ -кварцом, одержаним шляхом подрібнення монокристалічного зразка, в якому розміри частинок становили  $10$ – $20$  мкм. Встановлено, що в даному випадку за рахунок такого диспергування збільшується кількість адсорбційних центрів, в результаті чого ступінь «гостьового» навантаження збільшується до  $x = 0,3$ . Таким чином, можна стверджувати, що зменшення розмірів частинок не приводить до значного зростання «гостьового» навантаження, що не дозволяє використовувати  $\alpha$ -кварц як перспективний катодний матеріял в літєвих джерелах живлення.

Одна із метод, яка дозволяє суттєво збільшити кількість адсорбційних центрів, і, відповідно, ступінь «гостьового» навантаження, та полегшити доступ до них йонів літію, полягає в максимально можливому диспергуванні матеріялу катода. З огляду на це, нами був використаний дисперсний  $\alpha$ -кварц із середнім розміром частинок  $0,1$  мкм, одержаний рідкофазною метою.

Можливість використання  $\alpha$ -кварцу (гексагональна щільнопакована ґратниця,  $P3_21$ ) в якості активного матеріялу катода джерела живлення зумовлюється, в першу чергу, його відкритою структурою каналного типу із розмірами пор (менша діагональ) в площині  $(110)$   $7,305$  та  $3,894$  Å; в площині  $(101)$  —  $5,939$  та  $3,413$  Å (рис. 1).

Очікувалося, що при інтеркаляції катіони  $Li^+$  селективно займатимуть ці пори до утворення запірного шару. Відомо [7], що при відносно невеликих ступенях «гостьового» навантаження ( $x \leq 0,5$ ) інтеркалянт втілюється в матричну структуру без її спотворення, проте залишається невідомою локалізація йонів  $Li^+$  в структурі  $\alpha$ - $SiO_2$ .



Рис. 2. Зміна вільної енергії кластера при проходженні інтеркалянту вздовж каналів  $\alpha$ -кварцу (пояснення в тексті).

Для розв'язання цієї проблеми застосовано моделювання процесу інтеркаляції. Кристалічна структура  $\alpha$ -кварцу представлялася кластером із 27-и елементарних комірок. Застосовувався потенціал між-атомової взаємодії, записаний у формі  $E = Ae^{-r/\rho} - Cr^{-6}$ , запропонований Бакінгемом, де  $A, C$  — емпіричні коефіцієнти, підібрані таким чином, щоб експериментальні і розраховані на основі використання вищеприказаного потенціалу фізичні характеристики кристалу (зокрема, діелектрична проникність, модуль Юнга) максимально співпадали;  $\rho$  — відстань між двома атомами;  $r$  — відстань від початку системи координат до точки, в якій визначається енергія взаємодії. Було застосовано методику та програмне забезпечення, описані в [8]. Обчислювалася енергія кластера при просуванні  $\text{Li}^+$  вздовж каналів (рис. 2, а, б). Енергетично найвигіднішим для кластера є знаходження  $\text{Li}^+$  у каналах типу 1 (рис. 1, а) і саме вони заповнюватимуться першочергово; наступний етап — втілення  $\text{Li}^+$  в канали типу 3. Енергетичний бар'єр для втілення йонів літію в структурні канали типу 2 є найбільшим. Подібні розрахунки проводились авторами [7], які моделювали кінетичні ефекти втілення  $\text{Li}^+$  в структурні модифікації діоксиду титану.

Експериментально одержана залежність зміни ентропії від  $x$  (рис. 3) вказує на процеси структурного впорядкування в катодному матеріалі на початкових стадіях інтеркаляції та підтверджує гіпотезу про селективний і координований характер заповнення «гостьовими» йонами каналів матричної структури.

Відомо [9], що у ряді випадків експериментальні значення поте-

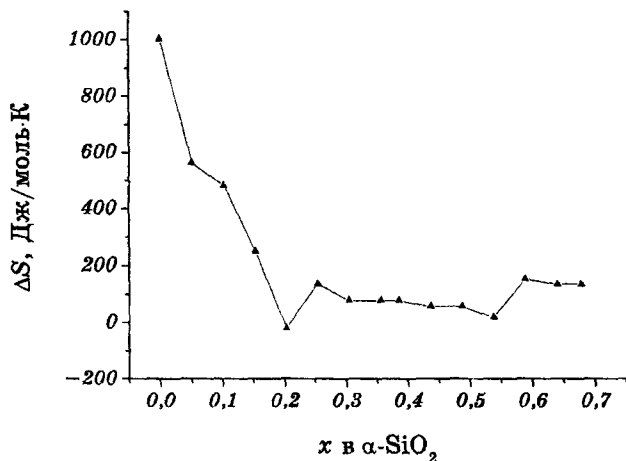


Рис. 3. Зміна ентропії від ступеня інтеркаляції при втіленні літію в α-кварц (температура 25°C).

нціалів активних катодних матеріалів на основі оксидних сполук в неводних електролітах не можуть бути описані реакціями типу



і необхідно враховувати наявність більш складного механізму відновлення, що включає в себе крім власне інтеркаляції процес утворення нових фазових станів. Ці явища достатньо добре вивчені для оксидів перехідних металів, інтеркаляція яких відбувається з утворенням сполук втілення типу  $\text{Li}_x\text{MeO}_2$ , структура яких може бути описана, виходячи з умови надструктурного впорядкування катіонів у спотвореній матричній ґратниці типу NaCl, де йони  $\text{Li}^+$  та перехідного металу займають порожнини, утворені щільнопакованими кисневими шарами. Найбільш характерним є орторомбічний тип впорядкування (просторова група  $R\bar{3}m$ ); сталі ґратниць таких сполук лежать в межах  $a = 2,85\text{--}3,10 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,0\text{--}14,7 \text{ \AA}$  [10].

Згідно термодинамічних досліджень процесу інтеркаляції йонів літію в структуру α-кварцу можна стверджувати, що на початкових стадіях втілення (до  $x \approx 0,25$ ) спостерігається утворення безперервного ряду нестехіометричних фаз втілення (рис. 4). При збільшенні ступеня «гостьового» навантаження на кривій залежності диференціальної місткості від ступеня інтеркаляції спостерігається нескінченний розрив в інтервалі  $0,25 < x < 0,54$ , що може інтерпретуватися як поява нової фази поряд із наявною фазою втілення  $\text{Li}_{0,25}\text{SiO}_2$ . Оскільки фіксувалися значення релаксованої напруги відкритого кола, можна вважати, що трансформація структури збагаченої літієм приповерхневої зони частинок  $\text{SiO}_2$  починається і при

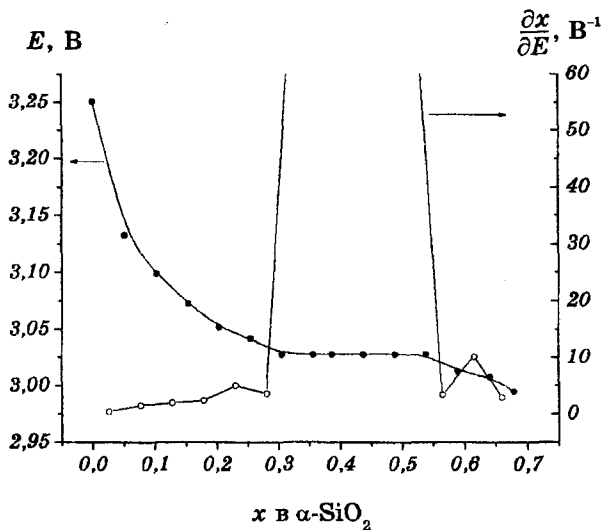
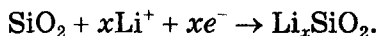


Рис. 4. Зміна ЕРС та диференціальної місткості  $\frac{\partial x}{\partial E}$  електрохімічних комірок, виготовлених на основі дисперсного  $\alpha$ -кварцу, від ступеня інтеркаляції.

менших значеннях  $x$ . Таким чином, інтеркаляційний процес, крім обов'язкових стадій перенесення  $\text{Li}^+$  через границю розділу електродит-тверда фаза та дифузії катіона в кристалічну решітку оксиду, включає в себе хімічну реакцію типу:



Для експериментальної перевірки цього припущення проведено фазову рентгенодифрактометричну аналіз вихідного та інтеркальованого йонами  $\text{Li}^+$   $\alpha$ -кварцу (рис. 5). Виявлено, що вже на початкових стадіях інтеркаляції ( $x \leq 0,2$ ) фазова однорідність катодного матеріалу порушується, причому індиціювання ліній нової фази однозначно дозволило ідентифікувати її як кубічну.

Трансформація гексагональної ґратки в кубічну спостерігалася в роботі [11] для сполук  $\text{LiNiO}_2$  та  $\text{LiCoO}_2$ , одержаних механохімічними методами. Кубічні сполуки типу  $\text{LiFeO}_2$  ( $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 4,158 \text{ \AA}$ ) одержувалися раніше виключно методом високотемпературної твердофазної синтези [12], проте останнім часом з'явилися повідомлення про синтезу сполук  $\text{LiMeO}_2$  золь-гель методом [13], а також методом катіонного заміщення [14]. Фазова стабільність впорядкованих структур типу  $\text{AMO}_2$  (A — лужний метал, M — перехідний метал) досліджувалася теоретично авторами [15] як функція розміру та заряду катіонів. Виявлено, що структурне впорядкування типу  $\alpha$ - $\text{LiFeO}_2$  ( $Fm\bar{3}m$ ) вигідне енергетично для випадку прибли-



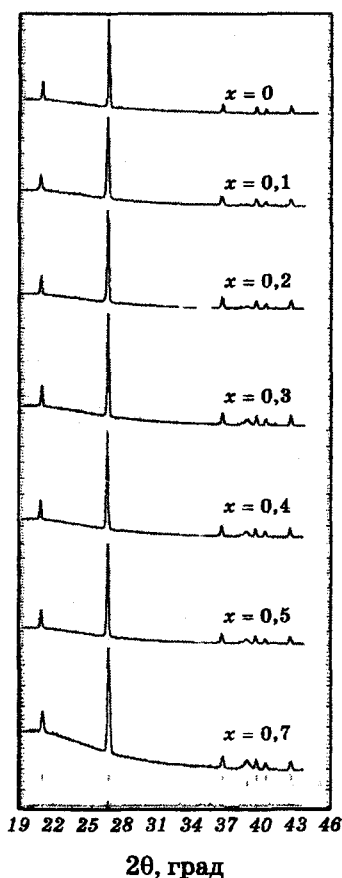


Рис. 5. Рентгенодифрактограми  $\alpha$ -кварцу, інтеркальованого йонами  $\text{Li}^+$ .

зно однакових йонних радіусів катіонів в той час, як зростання різниці між їх розмірами веде до зростання фазової стабільності структури типу  $\alpha\text{-LiNaO}_2$ . Проте наведені розрахунки вимагають подальшого експериментального підтвердження.

Поява кубічних фаз втілення  $\text{Li}_x\text{SiO}_2$  зафіксована авторами [16] при інтеркаляції літєм шаруватих синтетичних силікатних матеріалів із структурою тальку. Ймовірно, основну роль у формуванні таких структур відіграє механізм взаємного координування та притягання інтеркальованого літію.

Аналіза результатів рентгеноструктурних досліджень дозволила ідентифікувати новоутворену фазу як сполуку  $\text{Li}_x\text{SiO}_2$  із структурним впорядкуванням типу  $\text{NaCl}$ , в якій кисневі аніони формують гранецентрований куб, а йони  $\text{Li}^+$  та  $\text{Si}^{4+}$  займають октаедричні порожнини; стала ґратниці цієї фази становить  $4,0287 \pm 0,0009 \text{ \AA}$  (рис. 6).

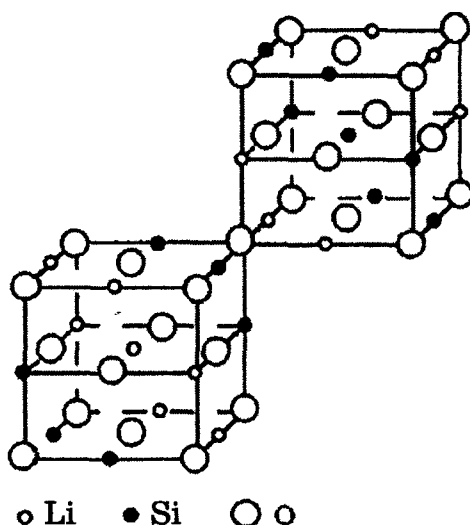


Рис. 6. Схематичне зображення структури  $\text{Li}_x\text{SiO}_2$ .

Поряд з формуванням нової фази спостерігаються зміни матричної структури  $\alpha$ -кварцу. Встановлено, що електрохімічне втілення літію не приводить до змін просторової симетрії, проте фіксується зміна сталих ґратниці (рис. 7). На початкових стадіях втілення спостерігаються різні тенденції зміни сталих ґратниць  $\alpha$ -кварцу, що, очевидно, пояснюється електростатичними спотвореннями структури після втілення йонів  $\text{Li}^+$  безпосередньо в канали типу 1 та 3 (рис. 1). Використавши методику [17] і виходячи з експериментальних кривих дифракційного відбивання, здійснено відновлення інформації про просторовий розподіл густини розсіювальних рентгенівські промені центрів для вихідного та інтеркальованого  $\alpha$ -кварцу.

Ріст ступеня «гостьового» навантаження приводить до формування нової кристалічної фази і спричинює появу катіон-аніонних вакансій в структурі матриці. Збільшення відносного вмісту дефектного  $\alpha$ -кварцу фіксувалося нами як інтегральне зменшення сталої ґратниці структури матеріалу-«господаря». Визначальну роль в цих процесах відіграватиме розмір частинки, який для матеріалів, одержаних золь-гель методом, еквівалентний розміру області когерентного розсіювання (ОКР). Аналізуючи залежність ширини дифракційної лінії від Бреґґова кута з використанням програмного забезпечення [18], встановлено, що середньозважене значення розміру ОКР для досліджуваного матеріалу становить  $912 \pm 25 \text{ \AA}$ . Таким чином, на початкових етапах електрохімічної інтеркаляції відбувається втілення  $\text{Li}^+$  в канали структури та її електростатичне спотворення. На поверхні частинок  $\alpha$ -кварцу формуються дефектні зони, насичені вкоріненим літієм з сталою ґратниці меншою, порі-

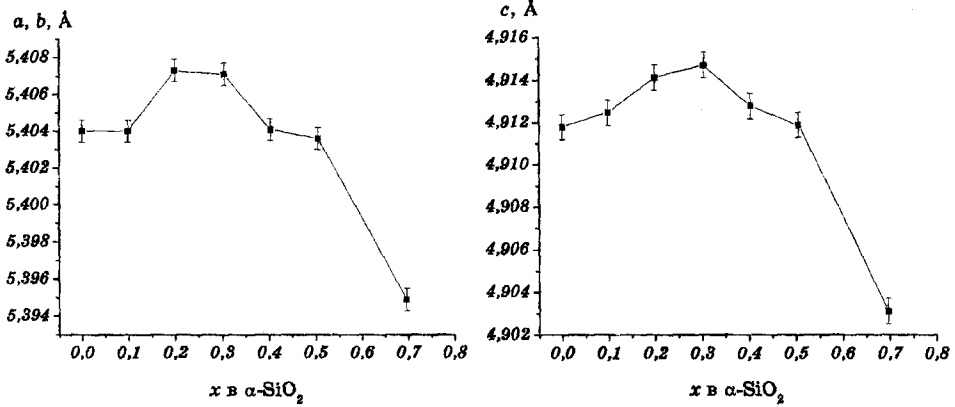


Рис. 7. Зміни сталих ґратниці  $\alpha$ -кварцу в залежності від ступеня «гостювого» навантаження йонів  $\text{Li}^+$ .

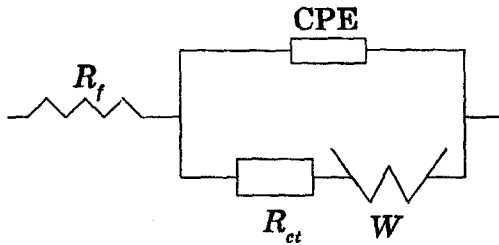


Рис. 8. Еквівалентна схема, що відповідає ЕІ йонів літію в  $\alpha$ -кварці.

вняно з неспотвореною внутрішньою областю частинки; ці зони є зародками фази  $\text{Li}_x\text{SiO}_2$ .

Дослідження перебігу процесу інтеркаляції були продовжені методом імпедансної спектроскопії. Одержані Найквістові діаграми характеризуються петлею у області частот  $0,5\text{--}10^5$  Гц та прямою лінією при частотах  $10^{-2}\text{--}0,5$  Гц. Характерні особливості частотних спектрів імпедансної залежності  $-\text{Im}Z = f(\text{Re}Z)$  дозволяють ідентифікувати основні транспортні процеси в  $\text{Li}_x\text{SiO}_2$  електроді. На початковій стадії відбувається перенесення йонів літію через роздільчу межу електроліт-електрод, що відображається високочастотним півколом. Другою стадією є дифузія втіленого літію через матрицю матеріалу-«господаря», на яку додатково накладається електронний транспорт за рахунок власної провідності матриці.

Одержані експериментальні дані добре описуються еквівалентною схемою Рандлеса-Ершлера [19], модифікованою послідовно включеним елементом постійної фази CPE (рис. 8). Значення експоненційного множника  $n$  в інтервалі  $x = 0\text{--}0,879$  знаходилось в

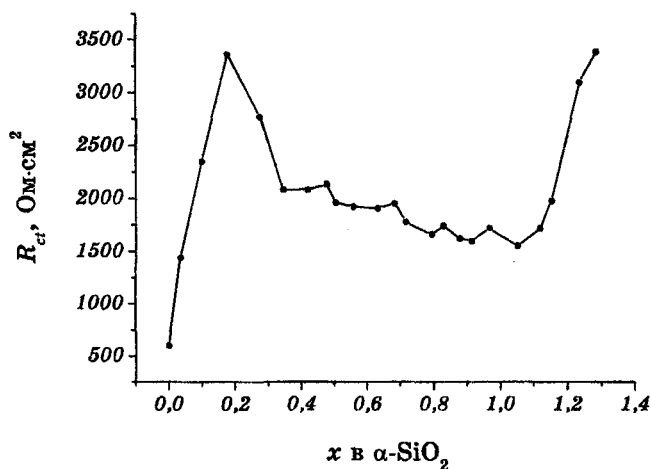


Рис. 9. Залежність опору стадії перенесення заряду від ступеня інтеркаляції  $\alpha$ -кварцу.

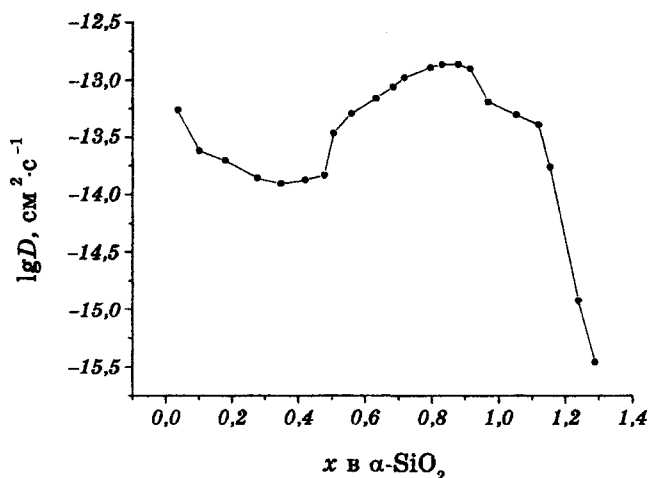
межах 0,83–0,7 відповідно (похибка не перевищувала 3%), тоді як при подальшому втіленні йонів літію ( $x = 0,915$ – $1,288$ ) спостерігалось зменшення величини  $n$  (0,65–0,51), що є більш близьким до класичної схеми Рандлеса–Ершлера.

Одним із основних параметрів, який характеризує кінетику перебігу інтеркаляційних процесів, є опір стадії перенесення заряду  $R_{ct}$ , визначення якого відбувалося автоматично з використанням програми FRA (похибка вимірювання не перевищувала 8%). На початкових стадіях інтеркаляції ( $x \leq 0,2$ ) відбувається значне зростання опору  $R_{ct}$  ( $3350 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ) у порівнянні з вихідним матеріалом ( $600 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ) (рис. 9). Подальше втілення літію супроводжується зменшенням величини  $R_{ct}$  до  $2750 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  при значеннях  $x \approx 0,25$ – $0,3$ , що, згідно результатів термодинамічних (рис. 4) та рентгенодифрактометричних (рис. 5) досліджень, відповідає утворенню гетерофазного стану, зумовленого інтеркаляцією. В інтервалі значень  $x = 0,35$ – $0,5$  значення  $R_{ct}$  залишається практично незмінним ( $\sim 2100 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ).

Тенденція до зменшення опору стадії перенесення заряду спостерігається в інтервалі  $x = 0,51$ – $1,05$ . Кінцева стадія процесу електрохімічного втілення літію відбувається із збільшенням  $R_{ct}$  (рис. 9).

Для розрахунку коефіцієнта дифузії  $D$  йонів літію в структурі  $\alpha$ -кварцу визначався коефіцієнт Варбурга  $\sigma$  шляхом обробки імпедансних даних у координатах  $\text{Re}Z - \omega^{-1/2}$  в області частот  $1$ – $10^2$  Гц.

Експериментальні залежності  $R_{ct} - x$  та  $\lg D - x$  підтверджують запропоновану вище етапність процесу електрохімічного втілення йонів  $\text{Li}^+$  в  $\alpha$ -кварц. Згідно результатів обчислень одночасно із збільшенням опору стадії перенесення заряду (рис. 9) при  $x \leq 0,2$  спостерігається зменшення коефіцієнта дифузії йонів літію до  $2 \cdot 10^{-14} \text{ Ом}\cdot\text{с}^{-1}$  (для порів-

Рис. 10. Залежність  $\lg D$ - $x$  від ступеня інтеркаляції  $\alpha$ -кварцу.

няння, при  $x = 0,035$   $D = 5,54 \cdot 10^{-14}$  Ом·с<sup>-1</sup>) (рис. 10). Втілення  $\text{Li}^+$  в канали матричної структури на початкових стадіях інтеркаляції супроводжується швидким накопиченням інтеркалянту в приповерхневому шарі частинок  $\alpha$ -кварцу та формуванням запірного шару, що фіксується як різке зростання опору стадії перенесення заряду та зменшенням коефіцієнта дифузії. Різкий спад  $R_{ct}$  при  $x = 0,2$ – $0,5$  можна пов'язати із зародженням та ростом фази  $\text{Li}_x\text{SiO}_2$ . Цьому етапу відповідає поступове зменшення коефіцієнта дифузії інтеркалянту. Зародки нової фази виникають на поверхні частинок  $\alpha$ -кварцу, б'юкуючи її та зменшуючи різницю хемічних потенціалів між анодою та катодою. Збільшення коефіцієнта дифузії при  $x = 0,5$ – $0,9$  та відповідне цьому зменшення  $R_{ct}$ , ймовірно, зумовлюється значною дефектністю поверхневих шарів частинок  $\alpha$ -кварцу, викликаною активною хемічною взаємодією  $\text{Li}^+$  з йонами ґратниці, внаслідок чого дифузія йонів літію буде відбуватися не тільки вздовж каналів структури, але й завдяки вакансійному вкоріненню інтеркалянту. Можна стверджувати, що на поверхні катоди формується пасивуючий рентгеноаморфний шар оксидів та гідроксидів літію, який викликає швидкий ріст  $R_{ct}$  та зменшення  $D$  на кінцевому етапі інтеркаляції.

#### 4. ВИСНОВКИ

Електрохемічна інтеркаляція йонів літію в  $\alpha$ -кварц супроводжується появою нової інтеркаляційної фази  $\text{Li}_x\text{SiO}_2$  при  $x \sim 0,25$ , що має кубічну структуру типу  $\text{NaCl}$ , в якій кисневі аніони формують гранецентрований куб, а йони  $\text{Li}^+$  та  $\text{Si}^{4+}$  займають октаедричні порожнини. Стала ґратниці цієї фази становить  $4,0287 \pm 0,0009$  Å.

На основі аналізу експериментальних результатів з'ясовано механізм інтеркаляції йонів літію в  $\alpha$ -кварц. При значеннях  $x \leq 0,25$  відбувається втілення йонів літію в кристалічну ґратницю, а при  $x > 0,25$  йони літію адсорбуються на поверхні дисперсних частинок матеріялу.

Питома місткість та питома енергія гальванічного елемента, виготовленого на основі кристалічного  $\alpha$ -кварцу, становлять 450 мА·год/г та 1010 Вт·год/кг, що перевищує параметри традиційних широко використовуваних у промисловому виробництві катодних матеріялів ( $MnO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $CuO$ ,  $SOCl_2$ ).

Роботу виконано в рамках проекту №1709 УНТЦ.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. И. А. Кедринский, В. Е. Дмитриенко, И. И. Грудянов, *Литиевые источники тока* (Москва: Энергоатомиздат: 1992).
2. G. Betz and H. Tributsch, *Prog. Solid State Chem.*, **16**, No. 4: 195 (1985).
3. В. С. Первов, И. В. Кедринский, Е. В. Махонина, *Неорг. материалы*, **33**, № 9: 1031 (1997).
4. Н. В. Коровин, *Электрохимия*, **34**, № 7: 741 (1998).
5. І. І. Григорчак, *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**, № 1: 7 (2001).
6. І. Ф. Миронюк, В. В. Лобанов, Б. К. Остафійчук, В. І. Мандзюк, І. І. Григорчак, Л. С. Яблунь, *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**, № 4: 653 (2001).
7. M. V. Koudriachova, N. M. Harrison, and S. W. de Leeuw, *Phys. Rev. Let.*, **86**, No. 7: 1275 (2001).
8. J. D. Gale, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, No. 4: 629 (1997).
9. Л. Н. Ольшанская, *Электрохимическая энергетика*, **2**, № 2: 66 (2002).
10. M. K. Aydinol, A. F. Kohan, and G. Ceder, *Phys. Rev. B.*, **56**, No. 3: 1354 (1997).
11. M. N. Obrovac, O. Mao, and J. R. Dahn, *Solid State Ionics*, **112**: 9 (1998).
12. П. И. Летюк, Г. И. Журавлев, *Химия и технология ферритов* (Ленинград: Химия: 1983).
13. P. Varboux, J. M. Tarascon, and F. K. Shoikoohi, *J. Solid State Chem.*, **94**: 185 (1991).
14. A. R. Armstrong and P. G. Bruce, *Nature*, **381**: 499 (1996).
15. E. J. Wu, P. D. Teptesch, and G. Ceder, *Phil. Mag. B*, **77**, No. 4: 1039 (1998).
16. І. Ф. Миронюк, В. Л. Челядин, Б. К. Остафійчук, І. М. Будзуляк, І. І. Григорчак, В. О. Коцюбинський, А. Ю. Підлужна, М. М. Міцов, *Фізика і хімія твердого тіла*, **6**, № 2: 253 (2005).
17. R. Carvajal, *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr (Toulouse, France, 1990)*, p. 127.
18. W. Kraus and G. Nolze, *J. Appl. Cryst.*, **29**: 301 (1996).
19. З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В. В. Елкин, *Электрохимический импеданс* (Москва: Наука: 1991).