

А.Ю. Підлужна<sup>1</sup>, І.І. Григорчак<sup>1</sup>, М.В. Никипанчук<sup>1</sup>, Б.К. Остафійчук<sup>2</sup>,  
І.М. Будзуляк<sup>2</sup>, М.М. Міцов<sup>3</sup>, Л.С. Яблонь<sup>2</sup>

## **Li<sup>+</sup>-інтеркаляція в тальк, легований киснем і сіркою**

<sup>1</sup>Національний університет „Львівська політехніка”, 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12

<sup>2</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна, [ivan-budzulyak@rambler.ru](mailto:ivan-budzulyak@rambler.ru), тел: +(03422) 59-61-82

<sup>3</sup>Концерн “Гефра”, вул. Подгай, Братислава, 84103, Словаччина

В роботі досліджено вплив легування тальку киснем та сіркою на параметри Li<sup>+</sup>-інтеркаляційного струмоутворення. Як свідчать результати рентгеноструктурного аналізу та імпедансної спектроскопії, а також вигляд розрядних кривих, вказана модифікація призводить до зміни кристалічної і електронної структури матеріалу, що, в свою чергу, визначає різний характер зміни параметрів інтеркаляційного процесу. Встановлено, що модифікація тальку киснем дозволяє покращити розрядні характеристики елементів з катодами на основі одержаних матеріалів.

**Ключові слова:** Li<sup>+</sup>-інтеркаляція, тальк, струмоутворення, катодний матеріал.

*Стаття поступила до редакції 27.12.2009; прийнята до друку 15.03.2010.*

### **Вступ**

В останнє десятиліття актуалізувався пошук ефективних катодних матеріалів для електрохімічних джерел з літєвим анодом [1-5]. При цьому до вказаних матеріалів ставляться ряд вимог: наявність системи “гостьових” позицій з відповідною енергією впровадження катіонів літію, добрі дифузійні характеристики, хімічна і електрохімічна стійкість, топохімізм. Проте, при цьому характеристики електронної будови матеріалів-“господарів” залишалися поза увагою головних проблем. Таке нехтування електронною будовою може бути в певній мірі виправдане для металічних та напівметалічних фаз. Для них задовільно працює модель детермінованих зон [6]. Оскільки, питома ємність джерел електричної енергії з інтеркаляційним механізмом струмоутворюючих реакцій визначається кількістю гостьових позицій то, з точки зору зазначеної моделі, її величина буде залежати від ширини зони провідності та ступеня її заповненості носіями струму. Проте, як показано в [7], такі структури не забезпечують достатньо високої ємності, тому прагнення до її збільшення привело до застосування в якості катодів неметалічних фаз [4,8,9].

З іншого боку, поряд відомими матеріалами для катодів джерел живлення, особлива увага дослідників звернута до більш доступних, екологічно безпечних і дешевих матеріалів. Основними вимогами до даних матеріалів є висока електроємність одиниці маси та об'єму. Цим вимогам

певною мірою відповідають природні мінерали з шаруватою чи каналною структурою, які за механізмами провідності відносяться до діелектриків або напівпровідників. В [10] показана принципова можливість реалізації в шаруватому тальку літій-катіонної струмоутворюючої реакції і приведено фазово-термодинамічний аналіз утворюваних сполук інтеркалювання. Намагання покращити питомі ємнісні характеристики відповідних джерел струму шляхом галогенної коінтеркаляції, як це мало місце для графіту, селеніду вісмуту [11] чи дисульфиду титану [12], не дали очікуваного результату. Навіть навпаки, стало очевидним, що без розуміння впливу власне електронної структури на інтеркаляційне струмоутворення не можна досягнути бажаного успіху. Проте, цілеспрямовані систематичні дослідження в цьому напрямі в літературі не приводяться. Окремі дослідження [13-15] тільки підтверджують актуальність цього напрямку. Тому метою даної роботи є заповнення зазначеної прогалини на прикладі природного шаруватого мінералу – тальку.

### **I. Експериментальна частина**

В експериментах застосовувався тальк з китайських родовищ, фотографію мікроструктури якого показано на рис. 1.

Наявність у ньому певних домішок (MgO, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [16]) та структурних дефектів, енергетичні стани яких розташовані недалеко від дна зони провідності сприяють ефективній реалізації

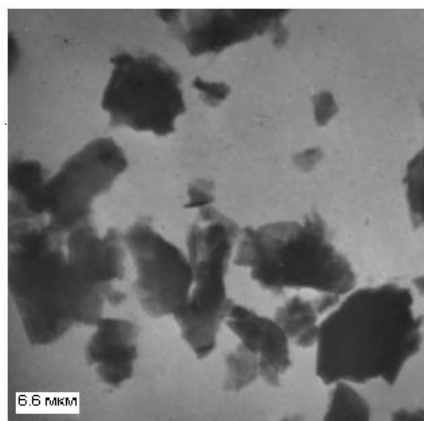


Рис. 1. Мікрофотографія зразка тальку.

інтеркаляційно-катіонних струмоутворюючих реакцій.

З метою заданої зміни енергетичної топології системи власних дефектів вихідний дрібнодисперсний тальк (середній розмір частинок  $\sim 5$  мкм) нагрівали у вакуумованих кварцевих ампулах до температури  $150^\circ\text{C}$  і  $500^\circ\text{C}$  зі швидкістю нагріву  $2^\circ\text{C}/\text{хв}$  і  $5^\circ\text{C}/\text{хв}$ ., відповідно, і витримували при даних температурах впродовж 90 хв. Після цього ампули заповнювали киснем і витримували при зазначених температурах 15, 90 і 180 хв. Для впровадження сірки в ампулу поміщали сірку марки *осч* і процес нагріву здійснювали при аналогічних температурних режимах. Охолодження до кімнатної температури здійснювалася у режимі виключеної печі.

Рентгеноструктурні дослідження спресованих зразків проведено на дифрактометрі ДРОН-3 в  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  – випромінюванні ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

Для електрохімічних досліджень формували електроди з активного матеріалу (тальку), струмопровідної добавки (ацетиленової сажі), зв'язуючого агента у масовому співвідношенні 85% : 10% : 5% площею  $2 \text{ cm}^2$  на нікелевій підкладці. Маса тальку не перевищувала 30 мг. Електрохімічна комірка сформована з досліджуваного електроду, літєвих протиелектроду та електроду порівняння занурених у 1 М розчин  $\text{LiBF}_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоні. Термодинамічні та кінетичні закономірності літєвої інтеркаляції вихідного та модифікованого тальку досліджено із застосуванням методу імпедансної спектроскопії в діапазоні частот  $10^{-3} \div 10^6$  Гц за допомогою вимірювального комплексу AUTOLAB-100 фірми ESO CHEMIE.

## II. Результати та їх обговорення

Порівняння дифрактограм дрібнодисперсного тальку, спресованого при тиску 100 бар з еталонними дифрактограмами каталогу ICSD, показало, що досліджуваний тальк належить до структурної модифікації з просторовою групою C-1 (триклинна сингонія), а прикладений тиск не викликає помітних змін структури (рис. 2). Дана структурна модифікація тальку характеризується наступними параметрами:

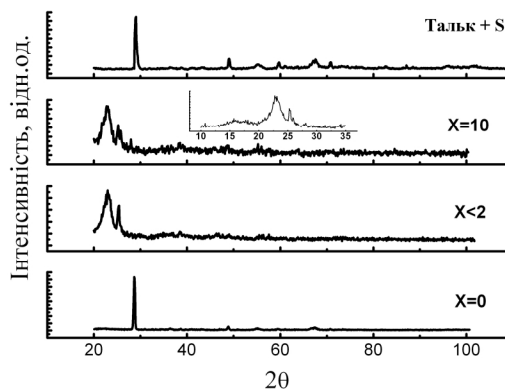


Рис. 2. Ренгенодифрактограми тальку: не інтеркальованого ( $x=0$ ); ступінь літєвої інтеркаляції  $x$  менше 2 ( $x < 2$ ); ступінь літєвої інтеркаляції  $x$  рівний 10 ( $x=10$ ); не інтеркальованого левоганого сіркою (Тальк+S).

$a = 5,298 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,173 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,352 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90,46$ ,  $\beta = 98,68$ ,  $\gamma = 90,09$ . Період ідентичності тальку в міжшаровому напрямку (вздовж осі C) рівний  $9,352 \text{ \AA}$ . Півширина дифракційної лінії площини 003 становила  $0,05 \text{ \AA}$ .

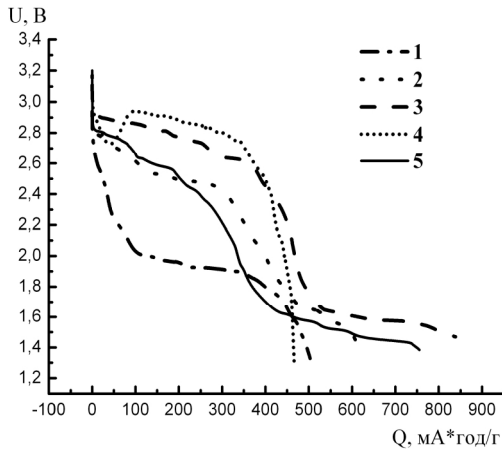
Інтеркаляція літєм, навіть невеликими кількостями (мольне літєве навантаження  $x < 2$ ) суттєво змінює структуру тальку (рис. 2). Міжплощинна віддаль 003 зростає від  $3,117 \text{ \AA}$  до  $3,53 \text{ \AA}$ . Відповідно, збільшується і період ідентичності в міжшаровому напрямку від  $9,352 \text{ \AA}$  до  $10,59 \text{ \AA}$ . Значно зростає і півширина дифракційної лінії 003 від  $0,05 \text{ \AA}$  до  $0,11 \text{ \AA}$ . При високих концентраціях впровадженого літію ( $x \sim 10$ , рис. 2) спостерігається розщеплення дифракційної лінії 003 інтеркальованого тальку (вставка до рис. 2,  $x \sim 10$ ). Найбільш ймовірно це зумовлено входженням літію в різні структурні порожнини кристалічної матриці.

Відпал вихідного тальку в кисневій атмосфері при температурі  $150^\circ\text{C}$  не призводить до помітних змін структури, на відміну від відпалу при  $500^\circ\text{C}$ . В малокутковій області дифрактограми появляється дифузне гало з максимумом при  $d = 4.61 \text{ \AA}$ . Його поява свідчить про часткову аморфізацію тальку, яка може бути пов'язана з розпадом кристалічної структури і редукцією окремих фрагментів. Зміни міжшарової відстані не зафіксовано при здійсненні вимірів з точністю  $0,005 \text{ \AA}$ .

Відпал за тих же умов в атмосфері сірки призвів до трансформації кристалічної ґратки, внаслідок чого міжшарова відстань зменшилася на  $0,02 \text{ \AA}$  (рис. 2), що часто зустрічається в інтеркаляційних процесах [17, 18].

На рис. 3 наведені розрядні криві елементів з катодами на основі досліджуваних матеріалів.

Порівняння їх з даними рентгеноструктурного аналізу, свідчить про те, що величина зміни міжшарової відстані не є адекватною величині зміни енергії Гіббса процесу літєвої інтеркаляції  $\Delta G(x)$ . Незалежність термодинамічних параметрів від ступеня дисторсії геометрії кристалічної ґратки особливо чітко проявляється при порівнянні



**Рис. 3.** Розрядні криві літєвих елементів з катодами на основі тальку відпаленого в атмосфері кисню 1.5 год (крива 1), кисню 0.25 год (крива 2), 1.5 год (крива 3), 3 год (крива 4) і вихідного тальку (крива 5).

рентгенодифрактограм вихідного тальку та тальку, легованого сіркою та киснем. Практично незначна зміна рентгенодифрактограм після відпалу в парах сірки приводить до сильної зміни  $\Delta G(x)$ , а значне розупорядкування атомних площин після відпалу в атмосфері кисню значно менше впливає на термодинамічні параметри. Тому, природно припустити, що відпал тальку в різних атмосферах при різних режимах головним чином змінює власний дефектний енергетичний спектр. Тому найбільша зміна енергії Гібса літєвої інтеркаляції має місце поблизу рівня Фермі із-за модифікації енергетичної топології електронних станів. Дійсно, в умовах, незалежності енергії локального утворення зв'язку  $E_0$  між інтеркальованими атомами і шарами матриці від ступеня інтеркаляції  $x$  ( $E_0(x) = \text{const}$ ), зміну хімічного потенціалу впроваджененого атома  $m_i(x)$  можна подати як суму вкладів: ентропії заповнення гостьових позицій, енергії взаємодії між "гостьовими" компонентами і зміни положення рівня Фермі та енергетичного вкладу, необхідного для розсування шарів матриці, відповідно до рівняння [19]:

$$m_i(x) = kT \ln|x/(1-x)| + ZWx + [E_f(x) - E_f(0)] + L \partial C / \partial x + E_0 \quad (1)$$

В цьому рівнянні  $k$  – константа Больцмана;  $Z$  – число найближчих "гостьових" позицій;  $\omega$  – енергія взаємодії впроваджених гостьових компонентів;  $E_f$  – положення рівня Фермі;  $C$  – відстань між шарами;  $L$  – коефіцієнт, що визначається потенціальною функцією Леннарда-Джонса. Врахувавши відоме [6] співвідношення для електрорушійної сили фарадеевського струмоутворення:

$$\Delta \bar{G} = eU(x) = m_i(x) - m_0, \quad (2)$$

де  $\Delta \bar{G}$  – молярна енергія Гібса реакції,  $U(x)$  – електрорушійна сила реакції Li<sup>+</sup> інтеркаляції,  $e$  – заряд електрона,  $m_i(x)$  – хімічний потенціал

впроваджененого літію в тальку,  $\mu_0$  – хімічний потенціал літію в металевому аноді. Легко бачити, що структура розрядної кривої за виключенням початкової стадії інтеркаляції, для якої суттєвий вклад вносить перший і четвертий члени рівняння (1), буде формуватися концентраційними залежностями енергії взаємодії в підсистемі інтеркалянту та зміни положення рівня Фермі. Останній фактор, у свою чергу, буде залежати від енергетичної топології системи власних дефектів через посередництво  $E_f(0)$  і його опосередкованим впливом на  $E_f(x)$ . Електронна спорідненість кисню і сірки складає, відповідно, 1,467 eV та 2,077 eV [20] і визначає різну зміну положення рівня Фермі  $E_f(0)$  при впровадженні їх в тальк. Така ситуація, у свою чергу, викличе різний характер зміни  $\mu_i(x)$ , а отже і розрядної напруги. Саме у вищезазначених концентраційних межах гостьового навантаження і спостерігається сильна відмінність у структурі розрядних кривих (рис. 3).

Для більш детального розкриття механізму впливу домішкових станів на термодинамічні параметри процесу необхідно акцентувати увагу на наступних двох аспектах:

1. Задача збільшення інтеркаляційної ємності в заданому вольтажному діапазоні за своєю суттю подібна до задачі закріплення рівня Фермі, яка вирішується в радіаційній фізиці легуванням певними домішками [21]. У нашому випадку відповідні домішки можуть не тільки створювати додаткові стани під рівнем Фермі, але й впливати на поведінку  $E_f(x)$  і різницю  $\mu_i(x) - \mu_0$ .

2. Головна перевага інтеркаляційного струмоутворення – топохімізм реакції впровадження. Тому важлива для практичних застосувань горизонтальність розрядної кривої повинна би визначатись фазовим переходом не за рахунок хімічної взаємодії гостьового компоненту з матрицею, а внаслідок притягувальної взаємодії між впровадженим літієм. Очевидно, що останнє також сприятиме і збільшенню ступеня гостьового навантаження. Для з'ясування умови появи такої взаємодії розглянемо модельний гамільтоніан системи у вигляді:

$$\tilde{H} = H_0 + \tilde{H}_{\text{int}} + \tilde{H}_{h-g} \quad (3)$$

де

$$H_0 = \sum_{a,k,s} E_{a,k,s} C_{a,k,s}^+ C_{a,k,s} \quad (4)$$

гамільтоніан матеріалу-господаря (тут  $a$  нумерує валентну зону і зону провідності);

$$\begin{aligned} H_{\text{int}} = & E_l \sum_s (a_s^+ a_s + b_s^+ b_s) + U(n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} + n_{b\uparrow} n_{b\downarrow}) - \\ & - \frac{1}{2} \tilde{A}(n_{a\uparrow} n_{b\uparrow} + n_{a\downarrow} n_{b\downarrow}) + I \sum_s (a_s^+ b_s + h e) + \\ & + W \sum_{s,V} (n_{as} n_{bV}) - W \sum_s (n_{ab} + n_{bc}) + W_{\text{ion}} \end{aligned} \quad (5)$$

гамільтоніан гостьової підсистеми, вибраний у вигляді еквівалентному гамільтоніану Гайтлера-Лондона [22];

$$H_{h-g} = \sum_{a,k,s} (V_{a,k} a_s^+ C_{a,k,s} + he) + \sum_{a,k,s} (V_{a,k} b_s^+ C_{a,k,s} + he) \quad (6)$$

де  $V_{a,k} = V_{a,k} \exp(ikd_z)$ ,

$$V_{s,k} = - \int j_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} Y_{a,k}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r},$$

$j_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)$  – атомарна хвильова функція,  $Y_{a,k}(\mathbf{r})$  – функція Блоха, що описує взаємодію гостьового компоненту з носіями заряду матриці.

Взаємодія між двома впровадженими атомами літію в одну, або сусідні гостьові позиції, призводить до розщеплення їхньої гібридизованої орбіталі на зв'язуючу і антизв'язуючу вітки з енергетичним положенням відповідно під і над рівнем Фермі. Така топологія енергетичних рівнів інтеркалянту вказує на доцільність трансформації моделі Гайтлера–Лондона в метод молекулярних орбіталей для спрощення знаходження одноелектронних станів. Тоді, вводячи нові оператори:

$$\begin{aligned} \hat{A}_s &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a_s + b_s); \\ \hat{A}_s^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a_s^+ + b_s^+); \hat{B}_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_s - b_s); \\ \hat{B}_s^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a_s^+ - b_s^+), \end{aligned} \quad (7)$$

в апроксимації Хартрі-Фока для модифікованого гамільтоніану (3) отримуємо:

$$\tilde{E}_1 = E_I - W - |I| + M_1; \quad \tilde{E}_2 = E_I - W + |I| + M_2, \quad (8)$$

та

$$\begin{aligned} M_1 &= \sum_{e,k} \frac{|V_{a,k}|^2 \cos^2 \frac{kd_z}{2}}{w - E_{a,k}}; \\ M_2 &= \sum_{e,k} \frac{|V_{a,k}|^2 \sin^2 \frac{kd_z}{2}}{w - E_{a,k}}; \end{aligned} \quad (9)$$

де  $E_I$  – енергія електрона інтеркальованого атома,

$W = \frac{e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|}$  кулонівська взаємодія між двома електронами,  $I$  – енергія гібридизації.

Звідси знаходимо умову притягання між впровадженими атомами літію з утворенням зв'язаного стану:

$$\tilde{E}_1 \langle n_{A\uparrow} \rangle + W + E_c + (E_c - \langle n_{A\uparrow} \rangle) < 2E_F$$

або:

$$E_F > E_I - W - |I| + M_1 + T \ln \frac{W}{E_c - E_I + |I| - M_1} \quad (10)$$

Із (10) чітко видно, що і при ненульовій температурі можливе притягання впроваджених атомів літію, причому без участі фононів. Таке притягання відображає бажану природу фазового переходу I роду, а її реалізації, можна сприяти легуванням.

Дослідження частотних залежностей імпедансу елементів з катодами на основі експериментальних матеріалів показало, що визначальними є процеси з дифузійно-кінетичним контролем. Діаграми Найк-

віста мають типовий для названих процесів вид, представлений на рис. 4, що дає підстави для вибору

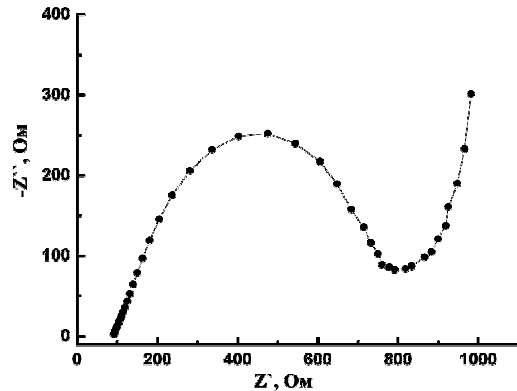


Рис. 4. Вид діаграми Найквіста досліджуваних елементів.

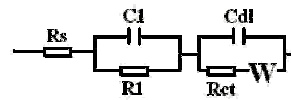


Рис. 5. Еквівалентна електрична схема процесу літєвої інтеркаляції в катода на основі досліджуваних матеріалів.

Таблиця 1

Значення коефіцієнту дифузії літію в катодах на основі досліджуваних матеріалів (де тальк I и тальк II матеріали витримані в атмосфері кисню 0,25 год і 3 год відповідно)

Матеріал	Коефіцієнт дифузії $D \cdot 10^{12}$ , $\text{cm}^2/\text{c}$
Тальк	1.04
Тальк I	0.13
Тальк II	0.12

еквівалентної схеми процесів у вигляді представленому на рис. 5.

В ній  $R_s$  – внутрішній опір системи, ланка  $R_1 || C_1$  – моделює пасиваційні процеси на літєвому аноді, а ланка  $C_{dl} || R_{ct} W$  – процеси на катоді, причому,  $R_{ct}$  – опір стадії переносу заряду через межу електроліта|тальк,  $C_{dl}$  – ємність подвійного електричного шару на цій межі,  $W$  – елемент, який визначає дифузю літію всередині матриці. Значення коефіцієнтів дифузії, розраховані за цією схемою, та за допомогою програми Zview-2 з врахуванням половини діаметра зарядонакопичувальної частинки, згідно [23, 24] представлені в табл. 1.

Як видно з табл. 1, модифікація тальку киснем призводить до зменшення коефіцієнта дифузії літію, що може бути зумовлене [25] змінами в кількості вакантних позицій, висоті енергетичного бар'єру і енергії взаємодії літію з матрицею. Перших два фактори визначають зміни в структурі матеріалу, а у випадку тальку – з його частковою аморфізацією, яка пов'язана з розкладом його кристалічної структури і

редукцією окремих фрагментів. Останній фактор визначається зміною електронної будови матеріалу, що підтверджують результати рентгеноструктурного аналізу та вигляд розрядних кривих (рис. 2, 3).

## Висновки

Як показали результати проведеного рентгеноструктурного аналізу, інтеркаляція тальку, навіть невеликими кількостями літію призводить до збільшення між шарової віддалі 003 від 3,117 Å до 3,53 Å. Відпал тальку в атмосфері кисню при температурі 150°C не спричиняє помітних змін в структурі, а відпал при 500°C приводить до його часткової аморфізації, яка імовірно, пов'язана з розкладом кристалічної структури і редукцією окремих фрагментів. Відпал в атмосфері сірки за тих же умов призвів до зменшення між шарової віддалі на 0,02 Å.

Вказане легування тальку киснем та сіркою з різним часом витримки призвело до зміни термодинамічних та кінетичних параметрів процесу літійової інтеркаляції, що як показують результати рентгеноструктурного аналізу, імпедансної спектроскопії та вигляд розрядних кривих, пов'язано з зміною структурних і електронних властивостей тальку. Найкращими, з практичної точки зору, енергетичними характеристиками володіє елемент на основі тальку відпаленого в атмосфері кисню протягом 3 год. Це приводить до збільшення значення питомої ємності до 400 мА\*год/г і потужності до 1200 Вт\*год/кг. Для вихідного тальку ці значення складають 250 мА\*год/г та 650 Вт\*год/кг, відповідно.

*Робота виконана в рамках проекту CRDF/USAID (UKX2-9200-IF-08) і Міністерства освіти і науки України.*

**Підлужна А.Ю.** – молодший науковий співробітник кафедри інженерного матеріалознавства і прикладної фізики Національного університету «Львівська політехніка»;

**Григорчак І.І.** – доктор технічних наук, професор кафедри інженерного матеріалознавства і прикладної фізики Національного університету «Львівська політехніка»;

**Никипанчук М.В.** – доктор хімічних наук, професор неорганічної хімії кафедри інженерного матеріалознавства і прикладної фізики Національного університету «Львівська політехніка»;

**Остафійчук Б.К.** – доктор фізико-математичних наук, член-кореспондент НАН України, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

**Будзуляк І.М.** – доктор фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

**Мицов М.М.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри інженерного матеріалознавства і прикладної фізики Національного університету «Львівська політехніка»;

**Яблонь Л.С.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

- [1] В.С. Петров, И.В. Кедринский, Е.В. Махонин. Принципы подбора катодных материалов для циркулируемых литиевых батарей // *Неорганические материалы*, **33**(9), сс. 1031-1040 (1997).
- [2] Н.В. Коровин. Электрохимическая интеркаляция в катодные материалы. Структура интеркалируемых материалов и их применение // *Электрохимия*, **34**(7), сс. 741-747 (1998).
- [3] В.Д. Присяжный Разработка и производство литиевых источников тока // *Фундаментальні проблеми електрохімії. Вісник Харківського національного університету*. **35**(12,648), сс. 21-23 (2005).
- [4] И.А. Кедринский, В.Е. Дмитренко, И.И. Груданов. *Литиевые источники тока*. Энергоатомиздат, М. 245с. (1992).
- [5] R. Alcantara, P. Lavela, J.L. Tirado, E. Zhecheva, R. Stayanova Recent advances in the study of layered lithium transition metal oxides and their application as intercalation electrodes // *J. Solid State Electrochem*, **3**, pp.121-124 (1999).
- [6] W.R. McKinnon, R.R. Haering Physical mechanisms of intercalation in *Modern Aspects of Electrochemistry* New York. №15, pp.235-261 (1983)
- [7] *Modern battery technology* / Ed. Tuck C. D. S. New York: Ellis Horwood, 579p. (1991)
- [8] О.И. Ломовский, Е.Ф. Гаврилов, В.Г. Макотченко Перколяционный подход к рассмотрению электропроводности соединений графита с фтором // Изв. Сиб. отд. АН СССР: Серия химическая. (2/1), сс.29-31 (1983).
- [9] J.P. Pereira-Ramos, R. Baddour-Hadjean, N. Kumagai, K. Tanno Improvement of electrochemical behaviour of WO<sub>3</sub> as reversible cathodic material for Lithium batteries // *Electrochimica Acta*, **38**(2/3), pp. 431-436 (1993).
- [10] І.І. Григорчак Тальк, як новий матеріал—“господар” в інтеркаляційних нанотехнологіях // *Доповіді НАН України*. (6), сс. 110-113 (2002).

- [11] Патент № 28186А. Україна, МКПБ Н01М 4/10, 4/36. Джерело електричного струму / І.І. Григорчак, Б.П. Бахматюк, З.Д. Ковалюк, С.В. Гаврилюк, М.М. Шастал (Україна), Чернівецьке відділення ІПМ НАН України. Заявлено 11.05.96.; Опубл. 16.10.2000; Бюл. № 5 – 11. – 7 с.
- [12] І.І. Григорчак, Р.В. Ільницький, Р.П. Лісовський, В.І. Мандзюк Інтеркаляція дисульфиду титану молекулярним фтором: структурні аспекти, термодинамічні та фізичні властивості // *Матер. VIII Міжнар. конф. з фізики і технології тонких плівок.* – Івано-Франківськ, с.166 – 167 (2001)
- [13] K. Swierczek, O. Marzec, J. Marzec, O. Molenda Influence on physico-chemical properties of  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  upon iron doping // *New trends in intercalation compounds for energy storage. Series Mathematics, Physics and Chemistry*, 61, pp.613-614 (2002).
- [14] T. Ozhuku, T. Kodama Obtaining and electrochemical properties of  $\text{TiO}_2$  (anatase) // *J. Power Sources*, **14**, p.153-159 (1985).
- [15] P. Wilk, J. Marzec, J. Molenda. Influence of Lithium on transport and electrochemical properties of  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_y$  // *New trends in intercalation compounds for energy storage. Series Mathematics, Physics and Chemistry*, 61, pp.617-618 (2002)
- [16] A. Kirak, H. Yilmaz, S. Guler, C. Guler Dielectric properties and electric conductivity of talc and doped talc // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32**, p.1919-1927 (1999).
- [17] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин, И.К. Бдикин, С.Г. Титова Определение величины поляронного сдвига интеркалированных соединений на основе диселенида титана // *Физ. тверд. тела*, **42**(9), сс. 1567-1569 (2000).
- [18] И.П. Черныш, И.И. Карпов, Г.П. Приходько, В.М. Шай. *Физико-химические свойства графита и его соединений.* Наукова думка, К. 200 с. (1990).
- [19] A.S. Nagelberg, W.L. Worrell Alkali metal intercalated transition metal disulfides: a thermodynamic model // *J. Sol. State Chem*, **38**(3), pp. 321-334 (1981).
- [20] А.И. Ефимов, Л.П. Белорукова, И.В. Василькова, В.П. Чечев. *Свойства неорганических соединений. Справочник.* “Химия”, Ленинград, 389 с. (1983).
- [21] А. Вест. *Химия твердого тела.* “Мир”, М. Т.1, 555 с. (1988).
- [22] А.С. Давыдов. *Квантовая механика.* Наука, М. 614 с. (1974).
- [23] J.P. Meyers, M. Doyle, R.M. Darling, J. Newman The Impedance Response of a Porous Electrode Composed of Intercalation Particles // *Journal of The Electrochemical Society*, **147**(8) p.2930-2940 (2000).
- [24] S.R. Narayanan, D.H. Shen, S.Surampudi, A.I. Attia, G. Halpert, Electrochemical Impedance Spectroscopy of Lithium-Titanium Disulfide Rechargeable Cells // *J. Electrochemical Society*, **140**(7), pp. 1854-1861 (1993).
- [25] Н.В. Коровин. Интеркаляция в катодные материалы. Коэффициент диффузии лития // *Электрохимия*, **35**(6), сс. 738-746 (1999).

А.У. Pidluzhna<sup>1</sup>, І.І. Grygorchak<sup>1</sup>, М.В. Nykypanchuk<sup>1</sup>, В.К. Ostafiychuk<sup>2</sup>,  
І.М. Budzulyak<sup>2</sup>, М.М. Mitsov<sup>3</sup>, L.S. Yablon<sup>2</sup>

## Li+-Intercalation in Talc Doped by Oxygen and Sulphur

<sup>1</sup> National University «Lviv Politehnica», 12, S.Bandery Str., Lviv, 79013

<sup>2</sup>Stefanyk Precarpathion National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

<sup>3</sup>Business concern “Gefra”, Podgay Str., Bratislava, 84103, Slovachchyna

Influence of talc doping by oxygen and sulfur on the characteristics of Li+-intercalation current formation is investigated in this work. Accordingly to the results of X-ray structural analysis and impedance spectroscopy and to the form of discharge curves this modification results in the change of crystal and electronic structure of material, in the same time that defines different character of intercalation process parameters changes. It was determined that modification of talc by oxygen allows to improve discharge characteristics of the lithium power sources with cathodes on the base of obtained materials.