

# Синтез материала с $\text{Na}^+$ суперионной проводимостью на основе $\text{Al}_2\text{O}_3$ -пилларированного монтмориллонита

Бутман М.Ф.<sup>†</sup>, Овчинников Н.Л., Нуралыев Б., Арбузников В.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметьевский просп. 7, 153000 Иваново

<sup>†</sup>butman@isuct.ru

## Synthesis of a material with $\text{Na}^+$ superionic conductivity based on $\text{Al}_2\text{O}_3$ -pillared montmorillonite

M.F. Butman, N.L. Ovchinnikov, B. Nuralyev, V.V. Arbuznikov

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky prosp. 7, 153000 Ivanovo

Предложена методика синтеза материалов с суперионной проводимостью по ионам щелочных металлов на основе слоисто-столбчатых алюмосиликатов. Измерена электропроводность  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -пилларного монтмориллонита, допированного ионами натрия, которая существенно выше, чем у исходного монтмориллонита и его обогащенной ионами  $\text{Na}^+$  формы, и достигает рекордных значений, обнаруженных ранее у бета-глиноземной керамики.

**Ключевые слова:** монтмориллонит, пилларированный монтмориллонит, ионная проводимость, твердый электролит, суперионный проводник.

The procedure of synthesis of alkali superionic conductors based on pillared layered aluminosilicates is proposed. The conductivity of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -pillared montmorillonites doped with sodium ions is measured. It is much higher than those of raw montmorillonite and that enriched with  $\text{Na}^+$  and attains record values found earlier for beta-alumina ceramics.

**Keywords:** montmorillonite, pillared montmorillonite, ionic conductivity, solid electrolyte, superionic conductor.

### 1. Введение

Развитие ионики твердого тела связано с синтезом и исследованием свойств материалов, обладающих суперионной проводимостью ( $\sigma > 10^{-3}$  См  $\text{см}^{-1}$  при  $T = 300$  К) [1]. При этом особый интерес представляют суперионные проводники с  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  ионной проводимостью. Такие материалы незаменимы при создании твердотельных топливных элементов, миниатюрных аккумуляторов, сенсоров и др. Их поиск ведется среди различных веществ, которые обладают либо высокой степенью дефектности из-за разупорядочения одной из кристаллических подрешеток, либо особенностями структуры, связанными с наличием каналов ионной проводимости. Исследования проводятся в двух направлениях: улучшение характеристик известных твердых электролитов и синтез принципиально новых проводящих матриц [2-5]. Второй путь подразумевает создание материалов с ажурной структурой, пригодной для заполнения "ионным расплавом". В качестве исходных материалов целесообразно использовать природные минералы, создавая кристаллические матрицы на их основе. Например, известны катионные проводники в семействе сложных

оксидов ( $\beta$ -глинозем), силикатов (назикон, лисикон, натисит), алюмосиликатов (сподумен, эвкрипит) и др. [1].

Перспективными глинистыми минералами считаются слоистые алюмосиликаты, в частности, монтмориллонит (ММ), строение которого характеризуется трёхслойным пакетом (2:1): два слоя кремнекислородных тетраэдров, обращённые вершинами друг к другу, с двух сторон покрывают слой алюмогидроксильных октаэдров. Силикатные слои заряжены отрицательно, а положительные зарядокompенсирующие ионы могут перемещаться в 2D межслоевом пространстве.

Измерение электропроводности монтмориллонитов как природных (выделенных из бентонитовых глин) [6,7], так и подвергнутых обогащению щелочными ионами по методикам ионного обмена [8-10] показали, что величина удельной проводимости этих твердых электролитов не позволяет отнести их к группе суперионных проводников. Тем не менее, функциональный потенциал этого материала, на наш взгляд, далеко не исчерпан. Дело в том, что ММ весьма «эластичен» с точки зрения изменения его межслоевого расстояния. Существенной раздвижки слоев можно добиться при интеркаляции

полигидроксокомплексов металлов [11]. Наиболее хорошо этот процесс изучен для алюминия, продуктами гидролиза которого являются, в частности, ионы  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  (так называемые ионы Кеггина). Их внедрение в межслоевое пространство вызывает увеличение базального расстояния  $d_{001}$  до 30-40%. Последующий обжиг приводит к образованию кластероподобных образований –  $Al_2O_3$ -пилларов, которые создают периодическую столбчатую систему, сшивая силикатные слои и, в то же время, сохраняя их большую раздвижку [12]. Электропроводность такого материала должна иметь преимущественно протонный характер (образующиеся при термическом разложении полигидроксокомплексов протоны насыщают силикатные слои), но не может быть существенно выше электропроводности исходного ММ [13]. Однако, как можно предположить, дополнительное насыщение межслоевых нанополостей пилларированного ММ ионами щелочных металлов по методике [14] может увеличить его электропроводность до уровня суперионных материалов.

Цель начатых нами систематических исследований – синтез материалов с суперионной проводимостью на основе пилларированных алюмосиликатов, обогащенных ионами легких щелочных металлов. В этой статье приводятся результаты первого этапа исследований, связанного с определением электропроводящих свойств  $Al_2O_3$ -пилларированного монтмориллонита, допированного ионами натрия. В качестве суперионного материала-прототипа, обладающего наивысшей проводимостью по ионам  $Na^+$ , рассматривается керамика на основе бета-глинозема [15-17], которая позиционируется в настоящее время как наиболее перспективный электролит в метаноловой энергетике [18]. Поскольку бета-глинозем имеет и ряд недостатков [18], дальнейшее совершенствование уже найденных и разработка новых, более доступных для массового производства материалов (в том числе на основе природных глин) является актуальной задачей современного электролитического материаловедения.

## 2. Синтез материалов

В качестве исходной глины выбран Даш-Салахлинский бентонит, который по содержанию ММ является одним из лучших образцов среди европейских месторождений бентонитов [19]. Его химический состав, масс. %:  $SiO_2$  - 57.70;  $TiO_2$  - 1.04;  $Al_2O_3$  - 13.75;  $Fe_2O_3$  - 5.36;  $FeO$  - 0.20;  $CaO$  - 2.49;  $MgO$  - 3.13;  $Na_2O$  - 1.74;  $K_2O$  - 0.24;  $P_2O_5$  - 0.16;  $SO_3$  - 0.65;  $BaO$  - 0.08; потери при прокаливании - 13.46.

Монтмориллонит из природного бентонита выделяли методом седиментации, распуская 20 г глины в 1 л дистиллированной воды. После 24 часовой седиментации верхняя часть жидкости центрифугировалась. В результате получали фракцию, которая состоит из чистого монтмориллонита. Полученная фракция со средним размером частиц 2 мкм, подвергалась сушке при температуре 100°C.

Выделенный монтмориллонит обогащали ионами  $Na^+$  ионообменом при его обработке 1М раствором  $NaCl$  (10 г ММ на 1 л раствора) при непрерывном перемеши-

вании на магнитной мешалке с подогревом (80°C) в течение 2 часов. Полученную суспензию отмывали от ионов  $Cl^-$  дистиллированной водой до отрицательной реакции на  $AgNO_3$ , центрифугировали и высушивали при температуре 100°C.

Интеркалированный ММ синтезировали ионным обменом межслоевых катионов на полигидроксокаатионы алюминия  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ . Интеркалирующий раствор готовили гидролизом 0.2 М раствора  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  0.2 М раствором  $NaOH$  при молярном соотношении  $[OH^-]/[Al^{3+}] = 2.2$  и  $pH = 4.3-4.5$  при комнатной температуре. Далее раствор подвергался старению в течение 24 ч при 50°C, в результате чего происходило образование ионов Кеггина. Процесс интеркаляции в водной суспензии  $Na^+$ -обогащенного ММ (1%) проводился при капельном введении интеркалирующего раствора (3 ммоль  $Al^{3+}$ /г ММ) и интенсивном перемешивании на магнитной мешалке в течение 2 ч при 80°C. После 12-часовой коагуляции при комнатной температуре суспензию отмывали от ионов  $Cl^-$ , центрифугировали и подвергали сушке в вакуумном шкафу при температуре 120°C. Пилларированный материал получали обжигом в печи при 300 °C. Его дальнейшее допирование ионами  $Na^+$  проводили в 0.1 М растворе  $NaCl$  при фиксированном  $pH = 9.5$  в течение 8 часов [14].

## 3. Экспериментальная часть

Измерение базального расстояния  $d_{001}$  исходного, интеркалированного полигидроксокомплексами алюминия и пилларированного ММ выполнено методом малоугловой рентгеновской дифрактометрии на модернизированном дифрактометре ДРОН-3 и составило (нм): 1.26, 1.63 и 1.64, соответственно.

Измерение электропроводности на переменном токе ( $\sigma_{ac}$ ), позволяющее оценить электропроводность на постоянном токе ( $\sigma_{dc}$ ), проводилось в интервале температур 25-550°C в диапазоне частот  $\omega$  от 25 Гц до 1 МГц с помощью измерителя иммитанса МНИПИ Е7-20, подключенного с помощью платиновых проводов к платиновым электродам измерительной ячейки. Температура ячейки контролировалась Pt-Pt/Rh термопарой. Измерения проводились на воздухе в автоматическом режиме с использованием оригинального программного обеспечения. Таблетки в виде дисков диаметром 12 мм и толщиной 1 мм формовались из высокодисперсного порошка на прессе давлением 0.2 ГПа. Поверхность таблеток покрывалась двойным слоем серебряной токопроводящей пасты. Перед измерением таблетки выдерживались в сушильном шкафу в течение 2 часов при 100 °C.

Для проведения сравнительного анализа были проведены измерения для исходного ММ, обогащенного ионами  $Na^+$  (ММ- $Na^+$ ), пилларированного ММ (PMM) и пилларированного ММ, допированного ионами  $Na^+$  (PMM- $Na^+$ ).

## 4. Обсуждение результатов

На рис. 1 приведена спектральная зависимость проводимости исследованных образцов. Известно, что про-

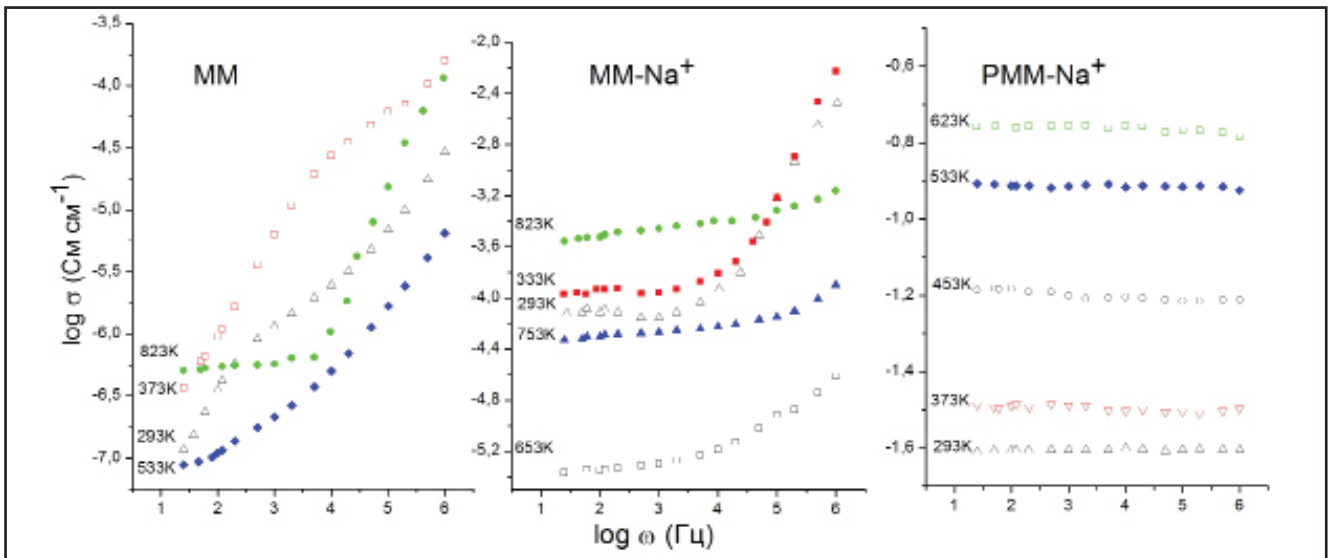


Рис.1. Спектры проводимости на переменном токе исходного и модифицированных образцов ММ.

проводимость на переменном токе является суммой двух вкладов [10,20,21] - диффузионного  $\sigma_{dc}(T)$  и поляризационного  $\sigma'(\omega, T)$ :

$$\sigma_{ac}(\omega, T) = \sigma_{dc}(T) + \sigma'(\omega, T) \quad (1)$$

Для исходного сухого ММ преобладает поляризационная составляющая, что согласуется с результатами авторов [21]. Только при наиболее высоких температурах интервала измерения на низких частотах позволяет выделить диффузионную (ионную) проводимость  $\sigma_{dc}(T)$ , которая описывается уравнением Нернста-Эйнштейна [10]

$$\sigma_{dc}(T) = \frac{\sigma_0}{T} \exp \left[ \frac{-\Delta E_{\sigma_{dc}}}{kT} \right] \quad (2)$$

Для ММ- $\text{Na}^+$   $\sigma_{dc}(T)$  выделяется во всем диапазоне исследованных температур; причем, с увеличением температуры расширяется диапазон частот в котором доминирует ионная проводимость. Наконец, для РММ- $\text{Na}^+$  очень высокие значения  $\sigma_{ac}$  соответствуют диффузионной проводимости во всем интервале температур и

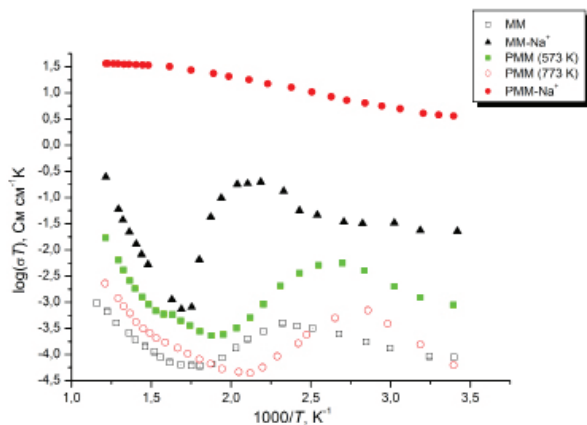


Рис.2. Температурные зависимости проводимости исходного и модифицированных образцов ММ в представлении Нернста-Эйнштейна.

частот. Этот результат коррелирует с видом температурных зависимостей проводимости  $\sigma_{ac}(100 \text{ Гц}, T) = f(1/T)$  (рис. 2).

Наблюдаемые изменения при повышении температуры в случае ММ, ММ- $\text{Na}^+$  и РММ: начальный экспоненциальный рост, сменяющийся падением, прохождение через минимум, и экспоненциальный рост при высоких температурах - свидетельствуют о переходе из области протонной проводимости в область ионной проводимости [18]. В случае же РММ- $\text{Na}^+$  на температурной зависимости наблюдаются два прямолинейных участка. Точка перегиба соответствует температуре около 350°C. Выше этой температуры электропроводность меняется незначительно. Это, по-видимому, связано с началом термического дегидроксирования и последующего разрушения пилларов в межслоевом пространстве. При температурах около 500°C происходит коллапс пилларной структуры. Это следует из результатов малоуглового

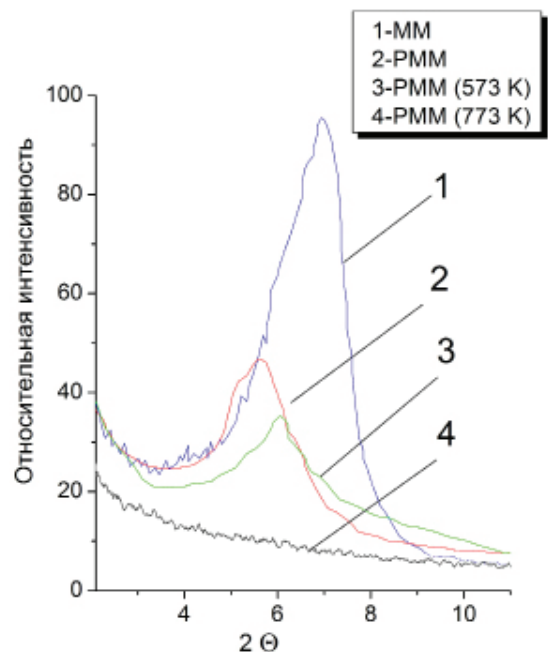


Рис.3. Малоугловые дифрактограммы исходного и модифицированных образцов ММ (для РММ в скобках указана температура обжига).

рентгеновского рассеяния (рис. 3): малоугловой базальный рефлекс практически полностью исчезает в случае РММ, обожженного при 500°C.

Наиболее важные результаты вытекают из сравнения электропроводности бета-алюминатной керамики и РММ-Na<sup>+</sup>. Исходя из вида зависимостей на рис.1 и 2 для РММ-Na<sup>+</sup>, как и в случае бета-алюминатов [18], можно сделать вывод о том, что проводимость по ионам натрия существенно превышает их протонную проводимость. В обзорных статьях [15,18] обобщенный мировой уровень для поли- и монокристаллических образцов  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дает диапазоны удельной проводимости при 25°C 0.0015 – 0.03 См см<sup>-1</sup> и энергии активации 0.12 – 0.33 эВ (< 375°C). Для РММ-Na<sup>+</sup> величина  $\sigma_{dc}$  = 0.025 См см<sup>-1</sup> оказалась близкой, соответственно, к верхнему пределу, а энергия активации  $\Delta E$  = 0.120 ± 0.002 эВ – к нижнему пределу указанных диапазонов.

## Заключение

Предложена методика синтеза материалов с суперионной проводимостью по легким ионам щелочных металлов на основе слоисто-столбчатых алюмосиликатов. Измерена электропроводность Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-пилларного монтмориллонита, допированного ионами натрия, которая существенно выше, чем у исходного монтмориллонита и его обогащенной ионами Na<sup>+</sup> формы, и достигает рекордных значений, обнаруженных ранее для поли- и монокристаллических образцов  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\beta''$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Область температур для эксплуатации суперионных свойств полученного материала, по-видимому, ограничена термической устойчивостью пилларной структуры. Поскольку текстурные свойства РММ (удельная площадь поверхности, суммарный объем и размер мезопор) могут быть изменены с использованием методов активированной интеркаляции полигидроксикомплексов разной природы, то дальнейшая работа с данным материалом с точки зрения улучшения его электролитических свойств является перспективной.

*Работа поддержана грантом РФФИ 13-03-00673.*

## Литература

1. K.I. Ivanov-Shits, I.V. Murin. Solid State Ionics. St. Petersburg: SPGU publishing (2010) 1000 p. (in Russian) [К.И. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела. Санкт-Петербург: издательство СПбГУ (2010) 1000 с.]
2. N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui. Nature Materials. 10, 682–686 (2011)
3. N.F. Uvarov, A.S. Ulikhin, A.A. Isakova, N.N. Medvedev, A.V. Anikeenko. Electrochemistry, 47(4), 429–435

- (2011) (in Russian) [Н. Ф. Уваров, А. С. Улихин, А. А. Исакова, Н. Н. Медведев, А. В. Аникеенко. Электрохимия, 47(4), 429–435 (2011)]
4. J. B. Goodenough, Y. Kim, Chem. Mater. 22, 587–603 (2010)
5. S. Ohta, T. Kobayashi, T. Asaoka. J. Power Sources, 196 3342–3345 (2011)
6. T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya. Solid State Ionics. 28–30, 210–213 (1988)
7. A.A. Guseinov, A.R. Usupov. In: Proceedings of Int. Conf. on phase transitions and critical phenomena in condensed phase. Makhachkala (2005) 378 p. (in Russian) [А.А. Гусейнов, А.Р. Юсупов. Труды Межд. конф. «Фазовые переходы и критические нелинейные явления в конденсированных средах». Махачкала (2005) 378 с.]
8. Y. Fan, H. Wu. Solid State Ionics. 93, 347–354 (1997)
9. R.C.T. Slade, J. Barker, P.A. Hirst, T.K. Halstead, P.A. Reid, Solid State Ionics. 24, 289–295 (1987)
10. A. Haouzi, M. Kharroubi, H. Belarbi, S. Devautour-Vinot, F. Henn, J.C. Giuntini. Appl. Clay Sci. 27 67–74 (2004)
11. F. Bergaya. In: Handbook of Clay Science. Elsevier (2006) Vol. 1, pp. 393 – 421.
12. M.F. Butman, N.L. Ovchinnikov, V.V. Arbuznikov, A.V. Agafonov, Izvestiya Vuzov. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya 55(8), 73–77 (2012) (in Russian) [М.Ф. Бутман, Н.Л. Овчинников, В.В. Арбузников, А.В. Агафонов. Известия вузов. Химия и химическая. 55(8), 73–77 (2012)]
13. E. Ruiz-Hitzky, J.C. Galvan, J. Merino, B. Casal, P. Aranda, A. Jimenez-Morales. Solid State Ionics, 85, 313–317 (1996)
14. H.Y. Zhu, Q. Ma, G.Q. Lu. J. Porous Mater. 6, 135–142 (1999)
15. X. Lu, G. Xia, J. P. Lemmon, Zh. Yang. J. Power Sources 195 2431–2442 (2010)
16. I.Yu. Prokhorov, G.Ya. Akimov. Ogneupory i tekhnicheskaya keramika, 1 19 (2008) (in Russian) [И.Ю. Прохоров, Г.Я. Акимов. Огнеупоры и техническая керамика, 1 19 (2008)]
17. I.Yu. Prokhorov, O.I. Prokhorov, G.Ya. Akimov. Ogneupory i tekhnicheskaya keramika 10, 11 (2010) (in Russian) [И.Ю. Прохоров, О.И. Прохоров, Г.Я. Акимов, Огнеупоры и техническая керамика, 10, 11 (2010)]
18. I.Yu. Prokhorov, G.Ya. Akimov, O.I. Radionova, Science and Innovation (ISSN 1815-2066). 7(6), 17–32 (2011) (In Russian) [И.Ю. Прохоров, Г.Я. Акимов, О.И. Радионова. Наука та інновації. 7(6), 17–32 (2011)]
19. V.V. Nasedkin. Dash Salakhly bentonite deposit. M: GEOS (2008) 85 p. (in Russian) [В.В. Наседкин. Даш-Салахлинское месторождение бентонита. М.: ГЕОС (2008) 85 с.]
20. A.K. Jonscher. J. Mater. Sci. 13, 553–562 (1978)
21. H. Belarbi, A. Haouzi, J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta, J. Niezette, J. Vanderschueren. Clay Miner. 32, 13–20 (1997)