

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ Li⁺-ДОПИРОВАННОГО ПИЛЛАРНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА**М.Ф. Бутман, Н.Л. Овчинников, Н.С. Карасёв**

Михаил Федорович Бутман, Николай Львович Овчинников, Никита Сергеевич Карасёв *

Кафедра технологии керамики и наноматериалов, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: butman@isuct.ru, ovchinnikovnl_1972@mail.ru, workingfish1992@lenta.ru *

Предложена методика получения твердых электролитов на основе слоистых алюмосиликатов с литиевой проводимостью (2D-пилларных наноматериалов). Методика включает три основных этапа: (1) – расширение межслоевого пространства алюмосиликата посредством интеркаляции крупноразмерных полигидроксикомплексов металлов; (2) – создание прокаливанием слоисто-столбчатой матрицы с развитым поровым пространством и большой площадью удельной поверхности и (3) – допирование нанополостей пилларной структуры ионами лития. Измерения методом импедансной спектроскопии показали, что для изученных Li⁺-допированных пилларных образцов монтмориллонита (PMM), интеркалированных поликатионами $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ и $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$, электропроводность на несколько порядков выше электрической проводимости природного монтмориллонита (ММ) и сопоставима с электропроводностью наиболее известных литиевых твердых электролитов, начиная с температур выше 100 °С. Величина $\sigma_{100^\circ C}$ (См·см⁻¹) увеличивается в ряду: ММ ($2,33 \cdot 10^{-7}$), ММ-Li⁺ ($2,99 \cdot 10^{-6}$), Al₁₃-PMM-Li⁺ ($1,64 \cdot 10^{-5}$), Al₃₀-PMM-Li⁺ ($3,12 \cdot 10^{-5}$). Наличие ансамбля пилларов в межслоевом пространстве обеспечивает ускоренную диффузию ионов лития по их поверхности и соответственно повышенную электрическую проводимость. В Al₁₃- и Al₃₀-пилларном монтмориллоните, допированном литием, в температурном интервале около 370-420 °С наблюдались температурные аномалии проводимости, которые отсутствовали у немодифицированного монтмориллонита. Их природа, по мнению авторов, связана с химическими и структурными трансформациями пилларов и сопутствующими реакциями с переносчиками заряда - ионами лития. На этом примере показано, что применение метода импедансной спектроскопии позволяет получить интересную дополнительную информацию о характере химических превращений как поликатионов Al₁₃, так и Al₃₀ через промежуточную бемитоподобную модификацию в форму γ -Al₂O₃-пилларов.

Ключевые слова: пилларный монтмориллонит, литиевая проводимость, твердый электролит, импедансная спектроскопия

ELECTRIC CONDUCTIVITY OF Li⁺ -DOPED PILLARED MONTMORILLONITE**M.F. Butman, N.L. Ovchinnikov, N.S. Karasev**

Mikhail F. Butman, Nikolay L. Ovchinnikov, Nikita S. Karasev *

Department of Technology of Ceramics and Nanomaterials, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave. 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: butman@isuct.ru, ovchinnikovnl_1972@mail.ru, workingfish1992@lenta.ru *

The method for obtaining solid electrolytes based on layered aluminosilicates with lithium conductivity (2D-pillared nanomaterials) was proposed. The procedure of synthesis involves three basic steps: (I) the expansion of the interlayer space by the intercalation of large-size metal polyhydroxocomplexes, (II) the formation by calcination of the pillared matrix with developed pore volume and high specific surface area, and (III) the doping of nanocavities of the pillared structure by the lithium ions. It was shown that for the studied Li⁺-doped pillared montmorillonite samples (PMM), intercalated by the polycations [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ and [Al₃₀O₈(OH)₅₆(H₂O)₂₄]¹⁸⁺, the conductivity was several orders of magnitude higher than that of natural montmorillonite (MM) and is comparable with the most prominent lithium solid electrolytes, starting from temperatures above 100 °C. The magnitude $\sigma_{100^\circ\text{C}}$ (S·cm⁻¹) increases in the series: MM (2.33·10⁻⁷), MM-Li⁺ (2.99·10⁻⁶), Al₁₃-PMM-Li⁺ (1.64·10⁻⁵), Al₃₀-PMM-Li⁺ (3.12·10⁻⁵). An ensemble of the pillars in the interlayer space provides an accelerated diffusion of lithium ions over their surface and thus enhances electrical conductivity. For the Al₁₃-PMM-Li⁺ and Al₃₀-PMM-Li⁺ samples at a temperature range of about 370-420 °C thermal anomalies of conductivity were observed in contrast to the unmodified montmorillonite. According to the authors, their nature is related to the chemical and structural transformations of the pillars and the accompanying reactions with lithium ions. From this example it follows that the method of the impedance spectroscopy may provide interesting additional information on the nature of chemical transformations of the polycations through an intermediate boehmite-like modification to the form of γ -Al₂O₃-pillars.

Key words: pillared montmorillonite, lithium conductivity, solid electrolyte, impedance spectroscopy

Для цитирования:

Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Карасёв Н.С. Электропроводность Li⁺-допированного пилларного монтмориллонита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 82-91

For citation:

Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Karasev N.S. Electric conductivity of Li⁺-doped pillared montmorillonite. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 82-91

ВВЕДЕНИЕ

Получение функциональных 2D-наноматериалов на основе слоистых алюмосиликатов является интенсивно развивающейся областью исследований [1]. Большое количество работ выполняется с монтмориллонитом (ММ). Его строение характеризует трехслойный пакет (2:1): два слоя кремнекислородных тетраэдров (Т), обращенных вершинами друг к другу, с двух сторон покрывают слой алюмогидроксильных октаэдров (О). Благодаря изоморфным замещениям (например, Al³⁺ на Si⁴⁺ в Т слое и/или Al³⁺ на Mg²⁺ в О слое), алюмосиликатные слои заряжены отрицательно. Электронейтральность минерала обеспечивается катионами щелочных и щелочноземельных металлов, находящихся в гидратированном состоянии в межслоевом пространстве. [2]. Слабая связь между слоями обуславливает значительную емкость катионного обмена. Это позволяет эффективно интеркалировать в межслоевое пространство ММ крупноразмерные катионы органического или неорганического происхождения.

Одно из перспективных направлений модификации монтмориллонита катионным обменом связано с получением так называемых пилларных материалов, характеризующихся уникальной слоисто-столбчатой структурой [3-6]. Интеркалирующими агентами в этом случае являются полигидроксикомплексы металлов, внедрение которых в межслоевое пространство ММ вызывает значительное (до 1 нм) увеличение базального расстояния d_{001} . Последующий обжиг при температурах 300-500 °C приводит к образованию кластероподобных образований – пилларов, которые создают периодическую столбчатую систему, сшивая силикатные слои и, в то же время, сохраняя их большую раздвижку. Как следствие, пилларный ММ характеризуется большими значениями площади удельной поверхности и объема порового пространства.

Ключевой проблемой получения пилларного ММ является гидролитический синтез крупноразмерных многозарядных полигидроксикомплексов металлов. Наиболее хорошо эта проблема изучена для алюминия, продуктами гидролиза которого

являются, в частности, ионы $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (так называемые ионы Кеггина, краткое обозначение Al_{13}). Гидролиз алюминия может быть интенсифицирован в гипертермальных условиях при использовании реактора под давлением, что позволяет синтезировать в больших концентрациях устойчивые «гигантские» ионы с предполагаемой формулой $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$ (Al_{30}) – аддукты ионов Кеггина и молекул $Al(OH)_3$, служащих связующим мостиком между Al_{13} [7]. Текстуальные свойства пилларного ММ, интеркалированного поликатионами Al_{13} и Al_{30} , как показали недавно проведенные нами исследования, существенно повышаются по сравнению с исходным ММ [8-9].

На основе этих материалов можно получать твердые электролиты с проводимостью по щелочным ионам [10], для чего необходимо дополнительное насыщение межслоевых нанополостей пилларного ММ ионами легких щелочных металлов [11]. По сути, это новый подход к получению литий-проводящих твердых электролитов, которые разрабатываются на основе электрохимически активных неорганических структур, обладающих либо высокой степенью дефектности из-за разупорядочения одной из кристаллических подрешеток, либо особенностями структуры, связанными с наличием каналов ионной проводимости [12-18].

В настоящей работе методом импедансной спектроскопии изучаются электропроводящие свойства исходного и допированного ионами Li^+ Al_{13} - и Al_{30} -пилларного ММ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монтмориллонит

ММ получали методом седиментации из Даш-Салахлинского бентонита, который по содержанию ММ является одним из лучших образцов среди европейских месторождений бентонитов [19]. 20 г бентонита распускалось в 1 л дистиллированной воды и после 24 ч выстаивания верхняя часть суспензии центрифугировалась. Выделенная фракция ММ со средним размером частиц 2 мкм, подвергалась сушке при температуре 60 °С.

Li^+ -обогащенный монтмориллонит

Обогащение ММ ионами Li^+ проводили добавлением в суспензию (10 г ММ на 1 л раствора) 1 М раствора $LiCl$ (Sigma Aldrich) при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке с подогревом (80 °С) в течение 2 ч. Полученную суспензию отмывали от ионов Cl^- дистиллированной водой до отрицательной реакции на $AgNO_3$, центрифугировали и высушивали при температуре 60 °С.

Обогащенный ионами щелочных металлов образец ММ обозначен как ММ- Li^+ .

Интеркалирующие растворы

Раствор, содержащий поликатионы Al_{13} , готовили гидролизом хлорида алюминия: к 0,2 М раствору $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (Fluka) по капельно добавлялся 0,2 М раствор $NaOH$ (Sigma Aldrich) до достижения молярного соотношения $[OH^-]/[Al^{3+}] = 2,4$ при $pH = 4,3-4,7$ и комнатной температуре. Далее раствор подвергали старению в течение 24 ч при 60 °С, в результате чего происходило образование полигидроксокомплексов Al_{13} [4, 20].

Интеркалирующий раствор, содержащий гигантские поликатионы Al_{30} , был получен по рецептуре [7] путем термической обработки (5 ч изотермическая выдержка при 127 °С в реакторе под давлением) раствора, содержащего поликатионы Al_{13} .

Для интеркаляции использовались разбавленные 0,1 М растворы. Во всех случаях использовалась деионизованная вода. Детальное исследование свойств интеркалирующих растворов приведено нами в [9].

Li^+ -допированный пилларный ММ

На первой стадии получения пилларных образцов ММ интеркалировали Al_{13} - и Al_{30} -полигидроксокомплексами. Процесс проводили в водной суспензии Na^+ -обогащенного ММ (1%) при по капельном введении интеркалирующего раствора (3 ммоль $Al^{3+}/г$ ММ) и интенсивном перемешивании на магнитной мешалке в течение 2 ч при 80 °С. После 12 ч коагуляции при комнатной температуре суспензию отмывали от ионов Cl^- , центрифугировали и высушивали при температуре 60 °С.

Пилларные материалы (обозначены как Al_{13} -РММ и Al_{30} -РММ) получали прокаливанием интеркалированных образцов в печи при 350 °С. Их дальнейшее допирование ионами Li^+ проводили в 0,1 М растворе $LiCl$ при фиксированном $pH = 9,5$ в течение 8 ч [11]. Допированные образцы обозначены как Al_{13} -РММ- Li^+ и Al_{30} -РММ- Li^+ .

Методы исследования

Измерение электропроводности методом импедансной спектроскопии проводилось в интервале температур 25-550 °С в диапазоне частот (ω) 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 образцов исходного и модифицированного ММ на прессе давлением 0,2 ГПа. Поверхность таблеток покрывалась двойным слоем серебряной токопроводящей пасты. Перед измерением таблетки выдерживались в сушильном шкафу в течение 2 ч при 100 °С.

Синхронный термический анализ выполнен на приборе NETZSCH STA 449F3 Jupiter при скорости нагрева образцов 5 К/мин.

Измерение базального расстояния d_{001} исходного и пилларного ММ выполнено методом малоугловой рентгеновской дифрактометрии на модернизированном дифрактометре ДРОН-3.

Порометрические измерения проводили методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе ASAP 2020 («Micromeritics»); образцы перед проведением измерений были дегазированы при температуре 180 °С и остаточном давлении 5-10 Па в течение 3,5 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектральные зависимости электропроводности различных форм ММ при первичном нагревании и последующем охлаждении образцов. Как известно, проводимость на переменном токе σ_{ac} определяется суммой двух вкладов – диффузионного σ_{dc} и поляризационного σ' [10, 21]:

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

Поляризационная составляющая $\sigma'(\omega, T)$ непосредственно связана с диэлектрическими потерями и подчиняется степенному закону Джоншера [21]:

$$\sigma'(\omega) = A\omega^{n-1}, \quad (2)$$

где A и n – параметры, зависящие от типа материала.

Из данных на рис. 1 следует, что при первичном нагревании для исходного ММ поляризационная составляющая преобладает во всем интервале частот; наблюдается характерный рост σ_{ac} с увеличением частоты. Только при наиболее высоких температурах интервала измерения на низких частотах позволяет выделить диффузионную проводимость. Для всех модифицированных образцов ММ σ_{dc} выделяется во всем диапазоне исследованных температур уже при первичном нагреве; причем, с увеличением температуры расширяется

диапазон частот, в котором доминирует диффузионная проводимость. При охлаждении этот диапазон частот становится существенно более широким как результат дегидратации.

В свою очередь, σ_{dc} может иметь вклады от двух типов проводимости – протонной и ионной (в частности, свободных ионов лития). При низких температурах, когда в межслоевом пространстве ММ присутствует вода (либо в физически связанном виде, либо в составе гидратных оболочек противоионов) протонная проводимость существенно выше ионной [22]. Механизм низкотемпературной протонной проводимости подразумевает, с одной стороны, перенос протона в межслоевом пространстве в соответствии с механизмом Гроттгуса, который обеспечивает движение ионов оксония ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+)$) [23]. С другой стороны, перенос протонов происходит за счет их перемещения по сетке водородных связей в кристаллической решетке силикатных слоев [22, 24]. После удаления физически связанной воды при нагревании ММ протонный транспорт по механизму Гроттгуса обеспечивается водой в гидратных оболочках межслоевых катионов: гидратные комплексы выступают в роли Брэнстедовских кислот ($[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_x]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}\text{OH}] + \text{H}_3\text{O}^+$) [25]. Удаление воды из гидратных оболочек при дальнейшем нагревании ММ приводит к высвобождению ионов лития, и проводимость определяется, в основном, только их направленной миграцией в электрическом поле [10].

Чтобы выделить характерные температурные интервалы рассмотренных механизмов протонной и ионной проводимости, нами ранее были проанализированы [9] результаты синхронного (ТГ и ДСК) термического анализа для используемого ММ.

Известно, что выделение физически связанной воды из межслоевого пространства заканчивается до 100 °С (первый эндотермический эффект) [6, 26, 27]. Дальнейшее снижение массы ММ примерно до 350-400 °С связано с разрушением гидратных оболочек: сначала внешних, а потом внутренних в соответствии с увеличивающейся энергией связи. Начиная примерно с 400 °С, активизируется процесс дегидроксилирования силикатных слоев, о чем свидетельствуют также данные ИК-спектральных исследований [28]. При более высоких температурах (свыше 800 °С) силикатные слои аморфизируются с последующей рекристаллизацией.

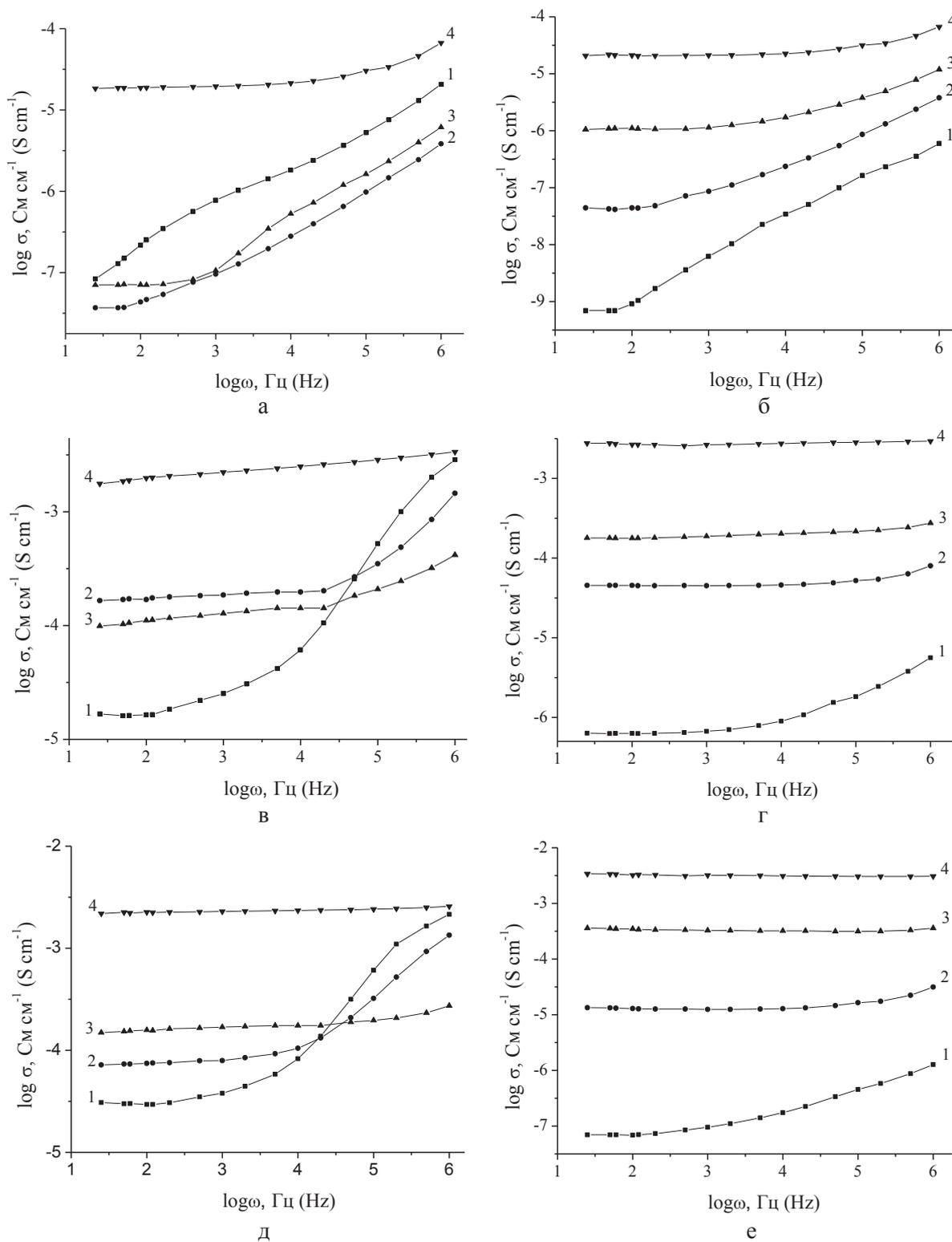


Рис. 1. Спектральные зависимости электропроводности образцов: ММ (нагрев) (а), ММ (охлаждение) (б), Al_{13} -PMM- Li^+ (нагрев) (в), Al_{13} -PMM- Li^+ (охлаждение) (г), Al_{30} -PMM- Li^+ (нагрев) (д), Al_{30} -PMM- Li^+ (охлаждение) (е). 1 - 373 К, 2 - 523 К, 3 - 653 К, 4 - 823 К

Fig. 1. Spectral dependences of the conductivities for the samples: MM (heating) (a), MM (cooling) (б), Al_{13} -PMM- Li^+ (heating) (в), Al_{13} -PMM- Li^+ (cooling) (г), Al_{30} -PMM- Li^+ (heating) (д) and Al_{30} -PMM- Li^+ (cooling) (е). 1 - 373 K, 2 - 523 K, 3 - 653 K, and 4 - 823 K

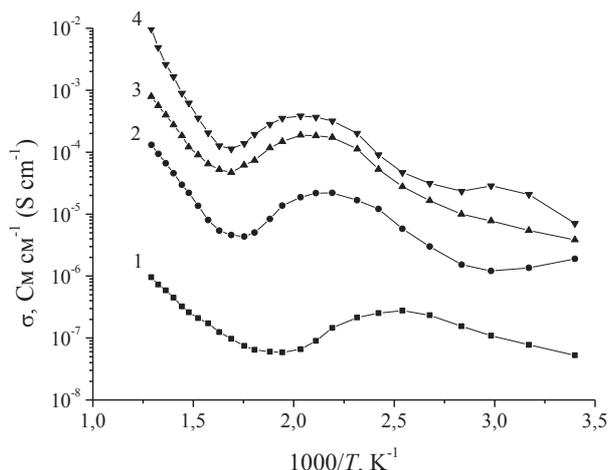


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости образцов: 1 - MM, 2 - MM-Li⁺, 3 - Al₁₃-PMM-Li⁺, 4 - Al₃₀-PMM-Li⁺
 Fig. 2. Temperature dependences of the conductivities for the samples: 1 - MM, 2 - MM-Li⁺, 3 - Al₁₃-PMM-Li⁺, 4 - Al₃₀-PMM-Li⁺

На рис. 2 представлены температурные зависимости проводимости $\sigma_{ac}(100 \text{ Гц}, T) = f(1/T)$, полученные при первичном нагревании образцов. У всех образцов наблюдаемые при повышении температуры изменения (начальный рост, сменяющийся падением, прохождение через минимум, и экспоненциальный рост при высоких температурах) свидетельствуют о постепенной смене доминирующего типа диффузионной проводимости. С повышением температуры происходит переход из области протонной проводимости в область ионной проводимости. Поскольку перед измерениями все образцы выдерживались технологически длительное время при 100 °С, то уменьшение электропроводности при нагревании можно объяснить разрушением гидратных оболочек лития и элиминированием механизма Гроттгуса.

На рис. 3 представлены зависимости $\sigma_{ac}(100 \text{ Гц}, T) = f(1/T)$, полученные после первичного нагрева образцов до высоких температур в режиме охлаждения или нагревания. В частности, чтобы продемонстрировать хорошую воспроизводимость измерений после завершения первичного нагрева, для образцов Al₃₀-PMM-Li⁺ приведены результаты измерений в цикле охлаждение/нагревание/охлаждение.

Обращает на себя внимание необычная, воспроизводимая при нагревании и охлаждении форма температурных зависимостей пилларных электролитов. Можно однозначно утверждать, что эффект, наблюдаемый в температурном интервале около 370-420 °С и который отсутствует у немодифицированного MM, связан со свойствами ансамбля пилларов. Отметим, что выполненные для Al₁₃-

PMM-Li⁺ и Al₃₀-PMM-Li⁺ ДСК измерения не выявили сколь-нибудь значимых тепловых эффектов в этой области. По всей видимости, данные температурные аномалии проводимости связаны с химическими трансформациями пилларов и сопутствующими реакциями с переносчиками заряда – ионами лития. Отметим, что традиционно в работах, так или иначе связанных с получением пилларного MM интеркаляцией ионов Кеггина, реакция образования пилларов, записывается в виде [29]:

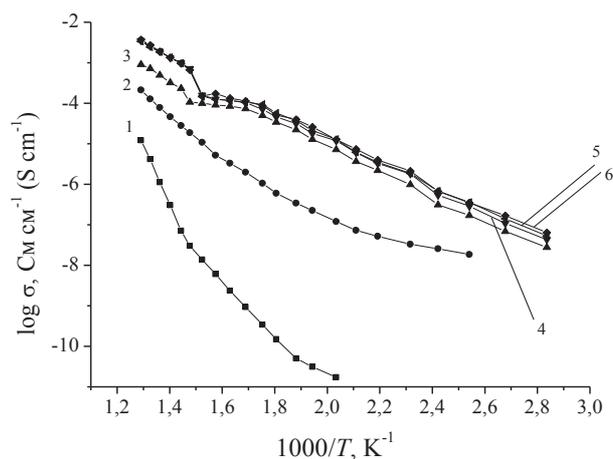
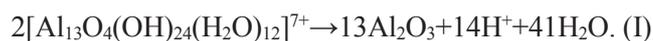


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости образцов: 1 - MM, 2 - MM-Li⁺, 3 - Al₁₃-PMM-Li⁺, 4 - Al₃₀-PMM-Li⁺ (охлаждение), 5 - Al₃₀-PMM-Li⁺ (нагрев), 6 - Al₃₀-PMM-Li⁺ (охлаждение)
 Fig. 3. Temperature dependences of the conductivities for the samples: 1 - MM, 2 - MM-Li⁺, 3 - Al₁₃-PMM-Li⁺, 4 - Al₃₀-PMM-Li⁺ (cooling), 5 - Al₃₀-PMM-Li⁺ (heating), 6 - Al₃₀-PMM-Li⁺ (cooling)

При этом наиболее распространенная температура пилларирования интеркалированных образцов MM, как и в данной работе, составляет 350 °С. Возникает вопрос: а соответствует ли реакция (I) данной температуре? Известно, что при разложении гидроксида алюминия на воздухе при нормальном давлении в зависимости от термической предыстории и формы исходного вещества образуются различные структурные формы оксида алюминия [30]; причем микропримеси щелочных металлов могут стабилизировать ту или иную промежуточную полиморфную модификацию. В нашем случае, по-видимому, наиболее уместно провести аналогию дегидратации Кеггин-структур с дегидратацией гиббсита, схема которой может быть представлена как:



Важно отметить, что согласно термодинамическим расчетам [30] образующаяся γ -модифи-

кация оксида алюминия в указанном температурном интервале дегидратации бемита (γ -AlO(OH)) является неустойчивой к обратному процессу – гидратации. Таким образом, можно предложить следующую гипотетическую реакцию образования пилларов при температуре 350 °С:



Дальнейший нагрев пилларов (предположительно бемитоподобных) должен приводить к образованию пилларов со структурой γ -Al₂O₃. При этом высвобождение молекул воды может сопровождаться образованием гидратированных ионов лития Li(H₂O)_n⁺, которые исключаются из процесса эффективного массопереноса в электрическом поле. Однако их наличие в межслоевом пространстве ММ позволяет обеспечить обратимость превращения γ -Al₂O₃-подобных пилларов в бемитоподобные при охлаждении пилларного электролита. Аналогичные химические реакции, очевидно, будут иметь место как в случае поликатионов Al₁₃, так и Al₃₀.

Анализируя эффективность методики допирования для улучшения электролитических свойств, можно констатировать, что ионная электропроводность Li⁺-допированных образцов существенно превышает электропроводность исходного ММ, в межслоевом пространстве которых находится небольшое количество легких щелочных ионов. Среди допированных образцов электропроводность возрастает в ряду: ММ-Li⁺, Al₁₃-PMM-Li⁺, Al₃₀-PMM-Li⁺. Очевидно, что высокая электропроводность допированных пилларных материалов обусловлена их структурными и текстурными свойствами, анализируемыми далее.

Базальные расстояния d_{001} пилларных образцов, полученные по данным малоугловой рентгеновской дифракции, приведены в табл. 1. По сравнению с исходным ММ ($d_{001} = 1,26$ нм) [19] у пилларных образцов происходит существенное увеличение межплоскостного расстояния с наибольшим значением у Al₃₀-PMM. Здесь очевидна корреляция с высокой электропроводностью допированного PMM: увеличение размеров проводящих каналов в межплоскостном пространстве ММ облегчает движение носителей заряда.

Значения площади удельной поверхности по БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$), объема микропор ($V_{\text{мп}}$), объема мезопор (диаметром от 1,7 до 300 нм) ($V_{\text{мпз}}$), суммарного объема пор ($\sum V_{\text{пор}}$) и среднего диаметра пор ($D_{\text{ср}}$) также приведены в табл. 1. Образец Al₃₀-PMM, который при допировании демонстрирует наилучшие электропроводящие свойства, характеризуется наиболее высокими значениями площади удельной поверхности и объема микропор. Это связано, прежде всего, с увеличением размеров самих пилларов при сравнении Al₃₀-PMM с Al₁₃-PMM. Исходя из классического прыжкового механизма направленной диффузии щелочных ионов в обезвоженном монтмориллоните [10], резонно предположить, что ионы лития диффундируют в межслоевом пространстве не только по поверхности силикатных слоев, но и по поверхностям пилларов; причем такой катионный транспорт должен приводить к снижению ниже обсуждаемых энергий активации электропроводности.

Таблица 1

Базальное расстояние d_{001} и текстурные характеристики образцов

Table 1. Basal distances d_{001} and textural properties of the samples

| Образец | d_{001} , нм | $S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г | $V_{\text{мп}}$, см ³ /г | $V_{\text{мпз}}$, см ³ /г | $\sum V_{\text{пор}}$, см ³ /г | $D_{\text{ср}}$, нм |
|-----------------------|----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|----------------------|
| ММ | 1,26 | 94 | 0,014 | 0,206 | 0,220 | 9,30 |
| Al ₁₃ -PMM | 1,63 | 108 | 0,029 | 0,137 | 0,166 | 8,42 |
| Al ₃₀ -PMM | 1,69 | 125 | 0,035 | 0,138 | 0,173 | 8,04 |

Учитывая особую форму температурных зависимостей в случае Al₁₃-PMM-Li⁺ и Al₃₀-PMM-Li⁺, энергии активации проводимости $\Delta E_{\sigma_{dc}}$ определялись для двух температурных интервалов – низкотемпературного (100-260 °С) и высокотемпературного (440-500 °С). Расчеты проводились в соответствии с уравнением Нернста-Эйнштейна [10].

$$\sigma_{dc}(T) = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left[\frac{-\Delta E_{\sigma_{dc}}}{kT}\right]. \quad (3)$$

Полученные значения энергий активации для всех образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Энергия активации проводимости образцов

Table 2. Conductivity activation energies

| ΔT , К | ММ | ММ-Li ⁺ | Al ₁₃ -PMM-Li ⁺ | Al ₃₀ -PMM-Li ⁺ (охлаждение) | Al ₃₀ -PMM-Li ⁺ (нагрев) | Al ₃₀ -PMM-Li ⁺ (охлаждение) |
|----------------|-----------|--------------------|---------------------------------------|--|--|--|
| 713-773 | 1,81±0,09 | 1,02±0,07 | 0,91±0,02 | 0,79±0,03 | 0,84±0,07 | 0,74±0,07 |
| 373-533 | - | 0,59±0,03 | 0,69±0,01 | 0,70±0,01 | 0,72±0,01 | 0,72±0,01 |

Для всех допированных литием образцов энергии активации в высокотемпературной области существенно ниже, чем для исходного монтмориллонита, и уменьшаются в ряду ММ- Li^+ , Al_{13} -PMM- Li^+ , Al_{30} -PMM- Li^+ . В низкотемпературной области энергии активации-pillарных образцов практически одинаковы, но выше кажущейся энергии активации для ММ- Li^+ , хотя сама величина электропроводности ММ- Li^+ значительно ниже, чем у Al_{13} -PMM- Li^+ и Al_{30} -PMM- Li^+ .

ВЫВОДЫ

В настоящей работе на примере природного монтмориллонита показана возможность эффективной электролитической модификации 2D слоистых наноматериалов. Методика создания твердых электролитов с литиевой проводимостью включает три основных этапа: (1) – расширение межслоевого пространства посредством интеркаляции крупноразмерных полигидроксокомплексов металлов; (2) – создание прокаливанием слоистой столбчатой матрицы с развитым поровым пространством и большой площадью удельной поверхности и (3) – допирование нанополостей ионами ли-

тия. Для изученных Al_{13} - и Al_{30} -pillарных образцов ММ проводимость по ионам лития оказалась на несколько порядков выше электропроводности природного монтмориллонита. Наличие ансамбля pillаров в межслоевом пространстве обеспечивает ускоренную диффузию ионов лития по их поверхности и соответственно повышенную электрическую проводимость. Проводя сравнение электролитических свойств Li^+ -допированного pillарного монтмориллонита с наиболее известными литиевыми твердыми электролитами [31, 32], как-то: лисикон $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$, гранат $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, перовскит $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$, насикон $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, стеклокерамика $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{P}_2\text{S}_5$ и др., – следует отметить, что их проводимости становятся сопоставимыми, начиная с температур выше 100 °С. При этом стратегия создания высокой ионной проводимости в pillарных и вышеупомянутых материалах существенным образом различается. Можно предвидеть, что варьирование типов полигидроксокомплексов-интеркалянтов и 2D-матриц позволит значительно улучшить электролитические свойства допированных pillарных материалов.

Работа поддержана грантом РФФИ №16-03-01016.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Fernandes F.M., Baradari H., Sanchez C.** Integrative strategies to hybrid lamellar compounds: an integration challenge. *Appl. Clay Sci.* 2014. V. 100. P. 2-21. DOI: 10.1016/j.clay.2014.05.013.
2. **Brigatti M.F., Galan E., Theng B.K.G.** Structure and Mineralogy of Clay Minerals. In: Handbook of Clay Science. Elsevier. 2013. V. 5. P. 21-81. DOI: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X.
3. **Bergaya F., Aouad A., Mandalia T.** Pillared Clay and Clay Minerals. In: Handbook of Clay Science. Elsevier. 2006. V. 1. P. 393-421. DOI: 10.1016/S1572-4352(05)01012-3.
4. **Gil A., Korili S.A., Vicente M.A.** Recent Advances in the Control and Characterization of the Porous Structure of Pillared Clay Catalysts. *Catalysis Reviews: Science and Engineering.* 2008. V. 50. N. 2. P. 153-221. DOI: 10.1080/01614940802019383.
5. **Тимофеева М.Н., Ханхасаева С.Ц.** Методы регулирования физико-химических и каталитических свойств слоистых алюмосиликатов. *Кинетика и катализ.* 2009. Т. 50. Вып. 1. С. 63-71. DOI: 10.1134/S002315840901008X.
6. **Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Арбузников В.В., Агафонов А.В.** Активированный синтез Al-pillарированного монтмориллонита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 8. С. 73-77.
7. **Allouche L., Gerardin C., Loiseau T., Ferey G., Taulelle F.** Al30: A Giant Aluminum Polycation. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. N 3. P. 511-514. DOI: 10.1002/(SICI)15213773(20000204)39:3<511::AID-ANIE511>3.0.CO;2-N.
8. **Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Арбузников В.В., Агафонов А.В., Нуралыев Б.** Синтез Al_2O_3 -pillарированного

REFERENCES

1. **Fernandes F.M., Baradari H., Sanchez C.** Integrative strategies to hybrid lamellar compounds: an integration challenge. *Appl. Clay Sci.* 2014. V. 100. P. 2-21. DOI: 10.1016/j.clay.2014.05.013.
2. **Brigatti M.F., Galan E., Theng B.K.G.** Structure and Mineralogy of Clay Minerals. In: Handbook of Clay Science. Elsevier. 2013. V. 5. P. 21-81. DOI: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X.
3. **Bergaya F., Aouad A., Mandalia T.** Pillared Clay and Clay Minerals. In: Handbook of Clay Science. Elsevier. 2006. V. 1. P. 393-421. DOI: 10.1016/S1572-4352(05)01012-3.
4. **Gil A., Korili S.A., Vicente M.A.** Recent Advances in the Control and Characterization of the Porous Structure of Pillared Clay Catalysts. *Catalysis Reviews: Science and Engineering.* 2008. V. 50. N. 2. P. 153-221. DOI: 10.1080/01614940802019383.
5. **Timofeeva M.N., Khankhasaeva S.Ts.** Regulating the Physicochemical and Catalytic Properties of Layered Aluminosilicates. *Kinetics and Catalysis.* 2009. V. 50. N 1. P. 57-64. DOI: 10.1134/S002315840901008X.
6. **Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Arbuznikov V.V., Agafonov A.V.** Synthesis and properties of Al-pillared montmorillonite of natural origin. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 8. P. 73-77 (in Russian).
7. **Allouche L., Gerardin C., Loiseau T., Ferey G., Taulelle F.** Al30: A Giant Aluminum Polycation. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. N 3. P. 511-514. DOI: 10.1002/(SICI)15213773(20000204)39:3<511::AID-ANIE511>3.0.CO;2-N.
8. **Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Arbuznikov V.V., Agafonov A.V., Nuralyev B.** Synthesis of Al_2O_3 -pillared montmorillonite by intercalation of “giant” aluminum polycations.

- монтмориллонита интеркаляцией «гигантских» поликатионов алюминия. *Письма о материалах*. 2013. Т. 3. Вып. 4. С. 284-287. DOI: 10.22226/2410-3535-2013-4-284-287.
9. **Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Нуралыев Б., Карасёв Н.С., Белозеров А.Г.** Электролитические свойства Na⁺-допированного-pillарного монтмориллонита. *Российск. нанотехнологии*. 2015. Т. 10. Вып. 11-12. С 32-36. DOI: 10.1134/S1995078015060026.
 10. **Haouzi A., Kharroubi M., Belarbi H., Devautour-Vinot S., Henn F., Giuntini J.C.** Activation energy for dc conductivity in dehydrated alkali metal-exchanged montmorillonites: experimental results and model. *Appl. Clay Sci.* 2004. V. 27. N 1. P. 67-74. DOI: 10.1016/j.clay.2003.12.024.
 11. **Zhu H.Y., Ma Q., Lu G.Q.** Influence of Heat Treatments on the Pore and Adsorption Characteristics of Sodium Doped Alumina Pillared Bentonite. *J. Porous Mater.* 1999. V. 6. N 2. P. 135-142. DOI: 10.1023/A:1009683422478.
 12. **Иванов-Шиц К.И., Мурин И.В.** Ионика твердого тела. С-Пб.: Изд-во СПбГУ. 2010. 1000 с.
 13. **Уваров Н.Ф., Улихин А.С., Искакова А.А., Медведев Н.Н., Анискин А.В.** Ионная проводимость ориентационно-разупорядоченных фаз. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. Вып. 4. С. 429-435. DOI: 10.1134/S1023193511040197.
 14. **Lu X., Xia G., Lemmon John P., Yang Z.** Advanced materials for sodium-beta alumina batteries: Status, challenges and perspectives. *J. Power Sources*. 2010. V. 195. N 9. P. 2431-2442. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.120.
 15. **Kamaya N., Homma K., Yamakawa Y., Hirayama M., Kanno R., Yonemura M., Kamiyama T., Kato Y., Ha S., Kawamoto K., Mitsui A.** A lithium superionic conductor. *Nat. Mater.* 2011. V. 10. P. 682-686. DOI: 10.1038/nmat3066.
 16. **Goodenough J.B., Kim Y.** Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.* 2010. V. 22. N 3. P. 587-603. DOI: 10.1021/cm901452z.
 17. **Prokhorov I.Yu., Akimov G.Ya., Radionova O.I.** Solid Cation Electrolytes and Methanol Energetics. *Sci. Innovation*. 2011. V. 7. N 6. P. 17-32. DOI: 10.15407/scin7.06.017.
 18. **Cao C., Li Z.-B., Wang X.-L., Zhao X.-B., Han W.-Q.** Recent advances in inorganic solid electrolytes for lithium batteries. *Front. Energy Res.* 2014. V. 2. P. 1-10. DOI: 10.3389/fenrg.2014.00025.
 19. **Nasedkin V.V.** Dash-Salakhli Bentonite Deposition (Development and Trends). GEOS, Moscow. 2010. 85 p. (in Russian).
 20. **Guerra L.D., Airoidi C., Lemos V.P., Angelica R.S.** Adsorptive, thermodynamic and kinetic performances of Al/Ti and Al/Zr-pillared clays from the Brazilian Amazon region for zinc cation removal. *J. Hazardous Materials*. 2008. V. 155. N 1. P. 230-242. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.054.
 21. **Jonscher A.K.** Analysis of the alternating current properties of ionic conductors. *J. Mater. Sci.* 1978. V. 13. N 3. P. 553-562. DOI: 10.1007/BF00541805.
 22. **Sheffield S.H., Howe A.T.** High proton conductivity in pressed pellets of H-montmorillonite, H-Al-montmorillonite and H-Al-Fe-montmorillonite clay. *Mat. Res. Bull.* 1979. V. 14. N 7. P. 929-935. DOI: 10.1016/0025-5408(79)90159-4.
 23. **Sredić S., Cajkovski T., Davidovic M., Cajkovski D., Likar-Smiljanic V., Marinovic-Cincovic M., Mioc U.B., Zoran Nedic, Biljic R.** Physicochemical Properties of Al-Pillared Montmorillonite Doped with 12-Tungstophosphoric Acid. *Mater. Sci. Forum*. 2004. V. 453. P. 157-162. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.453-454.157.
 24. **Ruiz-Hitzky E., Galvan J.C., Merino J., Casal B., Aranda P., Jimenez-Morales A.** Proton conductivity in Al-montmorillonite pillared clay. *Solid State Ionics*. 1996. V. 85. N 1. P. 313-317. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00075-6.
 25. **Pisma o Materialakh**. 2013. V. 3. N 4. P. 284-287 (2013) (in Russian). DOI: 10.22226/2410-3535-2013-4-284-287.
 9. **Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Nuraleyev B., Karasev N.S., Belozеров A.G.** Electrolytic Properties of Na⁺-Doped Pillared Montmorillonite. *Nanotechnologies in Russia*. 2015. V. 10. N 11. P. 872-877. DOI: 10.1134/S1995078015060026.
 10. **Haouzi A., Kharroubi M., Belarbi H., Devautour-Vinot S., Henn F., Giuntini J.C.** Activation energy for dc conductivity in dehydrated alkali metal-exchanged montmorillonites: experimental results and model. *Appl. Clay Sci.* 2004. V. 27. N 1. P. 67-74. DOI: 10.1016/j.clay.2003.12.024.
 11. **Zhu H.Y., Ma Q., Lu G.Q.** Influence of Heat Treatments on the Pore and Adsorption Characteristics of Sodium Doped Alumina Pillared Bentonite. *J. Porous Mater.* 1999. V. 6. N 2. P. 135-142. DOI: 10.1023/A:1009683422478.
 12. **Ivanov-Shits K.I., Murin I.V.** Solid State Ionics. SPb. Gos. Univ., St.-Petersburg. 2010. 1000 p. (in Russian).
 13. **Uvarov N.F., Ulikhin A.S., Iskakova A.A., Medvedev N.N., Anikeenko A.V.** Ionic Conductivity in Orientationally Disordered Phases. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2011. V. 47. N 4. P. 404-409. DOI: 10.1134/S1023193511040197.
 14. **Lu X., Xia G., Lemmon John P., Yang Z.** Advanced materials for sodium-beta alumina batteries: Status, challenges and perspectives. *J. Power Sources*. 2010. V. 195. N 9. P. 2431-2442. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.120.
 15. **Kamaya N., Homma K., Yamakawa Y., Hirayama M., Kanno R., Yonemura M., Kamiyama T., Kato Y., Ha S., Kawamoto K., Mitsui A.** A lithium superionic conductor. *Nat. Mater.* 2011. V. 10. P. 682-686. DOI: 10.1038/nmat3066.
 16. **Goodenough J.B., Kim Y.** Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.* 2010. V. 22. N 3. P. 587-603. DOI: 10.1021/cm901452z.
 17. **Prokhorov I.Yu., Akimov G.Ya., Radionova O.I.** Solid Cation Electrolytes and Methanol Energetics. *Sci. Innovation*. 2011. V. 7. N 6. P. 17-32. DOI: 10.15407/scin7.06.017.
 18. **Cao C., Li Z.-B., Wang X.-L., Zhao X.-B., Han W.-Q.** Recent advances in inorganic solid electrolytes for lithium batteries. *Front. Energy Res.* 2014. V. 2. P. 1-10. DOI: 10.3389/fenrg.2014.00025.
 19. **Nasedkin V.V.** Dash-Salakhli Bentonite Deposition (Development and Trends). GEOS, Moscow. 2010. 85 p. (in Russian).
 20. **Guerra L.D., Airoidi C., Lemos V.P., Angelica R.S.** Adsorptive, thermodynamic and kinetic performances of Al/Ti and Al/Zr-pillared clays from the Brazilian Amazon region for zinc cation removal. *J. Hazardous Materials*. 2008. V. 155. N 1. P. 230-242. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.054.
 21. **Jonscher A.K.** Analysis of the alternating current properties of ionic conductors. *J. Mater. Sci.* 1978. V. 13. N 3. P. 553-562. DOI: 10.1007/BF00541805.
 22. **Sheffield S.H., Howe A.T.** High proton conductivity in pressed pellets of H-montmorillonite, H-Al-montmorillonite and H-Al-Fe-montmorillonite clay. *Mat. Res. Bull.* 1979. V. 14. N 7. P. 929-935. DOI: 10.1016/0025-5408(79)90159-4.
 23. **Sredić S., Cajkovski T., Davidovic M., Cajkovski D., Likar-Smiljanic V., Marinovic-Cincovic M., Mioc U.B., Zoran Nedic, Biljic R.** Physicochemical Properties of Al-Pillared Montmorillonite Doped with 12-Tungstophosphoric Acid. *Mater. Sci. Forum*. 2004. V. 453. P. 157-162. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.453-454.157.
 24. **Ruiz-Hitzky E., Galvan J.C., Merino J., Casal B., Aranda P., Jimenez-Morales A.** Proton conductivity in Al-montmorillonite pillared clay. *Solid State Ionics*. 1996. V. 85. N 1. P. 313-317. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00075-6.

25. **Whittingham M.S.** Transport properties of the mineral vermiculite. *Solid State Ionics*. 1989. V. 32. P. 344-349. DOI: 10.1016/0167-2738(89)90239-7.
26. **Masar J., Kuchta L., Gerthofferova H., Fajnor V.S.** Thermal research of montmorillonite synthesized from the oxides SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaO. *J. Therm. Anal.* 1982. V. 24. N 1. P. 43-50. DOI: 10.1007/BF01914798.
27. **Guindy N.M., El-Akkad T.M., Flex N.S., El-Massry S.R., Nashed S.** Thermal dehydration of mono- and di-valent montmorillonite cationic derivatives. *Thermochim. Acta*. 1985. V. 88. N 2. P. 369-378. DOI: 10.1016/0040-6031(85)85457-5.
28. **Ogloza A.A., Malhotra V.M.** Dehydroxylation Induced Structural Transformations in Montmorillonite: an Isothermal FTIR Study. *Phys. Chem. Miner.* 1989. V. 16. N 4. P. 378-385. DOI: 10.1007/BF00199559.
29. **Ohtsuka K.** Preparation and Properties of Two-Dimensional Microporous Pillared Interlayered Solids. *Chem. Mater.* 1997. V. 9. N 10. P. 2039-2050. DOI: 10.1021/cm9605227.
30. **Альмяшева О.В., Корыткова Э.Н., Маслова А.В., Гусаров В.В.** Получение нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях. *Неорганические материалы*. 2005. Т. 41. Вып. 5. С. 540-547. DOI: 10.1007/s10789-005-0152-7.
31. **Knauth P.** Inorganic solid Li ion conductors: An overview. *Solid State Ionics*. 2009. V. 180. N 14. P. 911-916. DOI: 10.1016/j.ssi.2009.03.022.
32. **Тельнова Г.Б., Солнцева К.А.** Особенности строения и ионная проводимость твердого электролита на основе бета-глинозема, синтезированного из нанопорошков полиалюминатов натрия. *Неорганические материалы*. 2015. Т. 51. Вып. 3. С. 305. DOI: 10.1134/S0020168515030176.
25. **Whittingham M.S.** Transport properties of the mineral vermiculite. *Solid State Ionics*. 1989. V. 32. P. 344-349. DOI: 10.1016/0167-2738(89)90239-7.
26. **Masar J., Kuchta L., Gerthofferova H., Fajnor V.S.** Thermal research of montmorillonite synthesized from the oxides SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaO. *J. Therm. Anal.* 1982. V. 24. N 1. P. 43-50. DOI: 10.1007/BF01914798.
27. **Guindy N.M., El-Akkad T.M., Flex N.S., El-Massry S.R., Nashed S.** Thermal dehydration of mono- and di-valent montmorillonite cationic derivatives. *Thermochim. Acta*. 1985. V. 88. N 2. P. 369-378. DOI: 10.1016/0040-6031(85)85457-5.
28. **Ogloza A.A., Malhotra V.M.** Dehydroxylation Induced Structural Transformations in Montmorillonite: an Isothermal FTIR Study. *Phys. Chem. Miner.* 1989. V. 16. N 4. P. 378-385. DOI: 10.1007/BF00199559.
29. **Ohtsuka K.** Preparation and Properties of Two-Dimensional Microporous Pillared Interlayered Solids. *Chem. Mater.* 1997. V. 9. N 10. P. 2039-2050. DOI: 10.1021/cm9605227.
30. **Al'myashева O.V., Korytkova E.N., Maslova A.V., Gusarov V.V.** Preparation of Nanocrystalline Alumina under Hydrothermal Conditions. *Inorganic Materials*. 2005. V. 41. N 5. P. 460-467. DOI: 10.1007/s10789-005-0152-7.
31. **Knauth P.** Inorganic solid Li ion conductors: An overview. *Solid State Ionics*. 2009. V. 180. N 14. P. 911-916. DOI: 10.1016/j.ssi.2009.03.022.
32. **Telnova G.B., Solntseva K.A.** Structure and Ionic Conductivity of Beta-Alumina-Based Solid Electrolyte Prepared from Sodium Polyaluminate Nanopowders. *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. N 3. P. 257. DOI: 10.1134/S0020168515030176.

Поступила в редакцию 14.03.2017

Принята к опубликованию 07.06.2017

Received 14.03.2017

Accepted 07.06.2017