

## СИНТЕЗ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

М.О. Патз

Научный руководитель – д.т.н., профессор Е. Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, matheus\_osmar@hotmail.com

Цеолиты – это пористые алюмосиликатные материалы, которые имеют различные области применения, особенно в качестве адсорбентов при очистке газов и, в качестве катализаторов, при нефтепереработке. Важным преимуществом цеолитов является их невысокая стоимость при достаточно высоких эксплуатационных характеристиках [1–3].

Цеолит состоит из основных элементов, Si, Al и, в форме оксидов, где символ кислорода (O) представлен в таблице Менделеева, вместе с водой, присутствующей в веществе. Таким образом, состав цеолита может быть представлен в виде [1–3]:



где:  $M$  – взаимозаменяемый катион или катион компенсации валентности  $n$ ;  $m$  – количество молекул воды;  $x$  и  $y$  представляют собой количество тетраэдров на элементарную ячейку соответствующего оксида;  $x/y = Si/Al$  соотношение, которое может изменяться от 1 до бесконечности [1–3]

Поскольку основными компонентами цеолитов являются Si и Al, использование специального сырья поможет улучшить синтез этих продуктов. Для этого отлично подходит зола твердого топлива, например – уголь [1–3].

Зола материалов, образующихся при сжигании твердого топлива для производства энергии, обуславливает повышение экологической ответственности, что связано с большим количеством отходов [1–3].

Среди основных угольных и горнодобывающих регионов России основные расположены в Красноярском крае и Кемеровской области. В прошлом году в России образовалось около 20 миллионов тонн зол шлаковых отходов, состоящих из летучей золы и золоудаления [1].

Известно, что часть золы используется в стране при производстве клинкера для производства цемента в гражданском строительстве, остальная часть сбрасывается в зольные отложения или используется для укрытия вырабо-

танных шахтных стволов. Угольная зола имеет широкий разброс по составу золы: от 47% до 65% диоксида кремния ( $SiO_2$ ) и от 16% до 29% оксида алюминия или триоксида диалюминия ( $Al_2O_3$ ), причем, некоторая зола считается хорошим цеолитом [1–3].

Цеолиты образуются в результате перестройки атомов кремния и алюминия, как показано на рисунке 1.

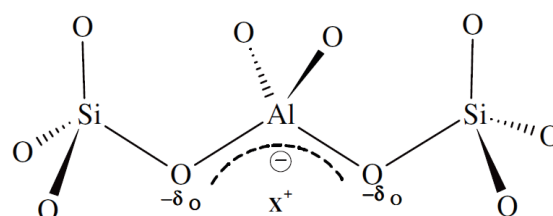


Рис. 1. Структура цеолита, где  $X^+$  представляет собой компенсационный катион [2]

В качестве компенсационного атома обычно используется катион, такой как  $Na^+$  (натрий) или калий ( $K^+$ ). Синтез цеолита может производиться в нескольких различных форматах, однако, наиболее распространенным методом является двухстадийный метод со щелочным плавлением. В этом методе атомы кремния и алюминия извлекаются из золы щелочным сплавом с гидроксидом натрия ( $NaOH$ ), подвергаясь процессу гидротермального синтеза с раствором  $NaOH$ , где происходит образование цеолита. Данный процесс происходит при температурах от 60 до 200 °C и имеет несколько переменных процесса. Однако известно, что наиболее важными из них являются: температура и время щелочного плавления и гидротермального синтеза, а также соотношение  $Si/Al$  [1–3].

Таким образом, возможно получение цеолита Y из углей, имеющихся в России, особенно в Кемеровской и Северной области. Такие компоненты имеют хорошее соотношение  $Si/Al$  и низкую концентрацию железа в своем составе [1–3].

## Список литературы

1. Гетин Е.В. Характеристика угольных пластов Карабульского месторождения (красноярский край). – Томск: Наука, 2020. – 40 с.
2. IZIDORO J.d.C. Dissertação (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2013. 148 f.
3. Юрьев И.Ю. Стеновые керамические изделия с использованием микродispersных алюмосиликатных отходов ТЭС. – Томск: Наука, 2013. – 23 с.

## ОЦЕНКА ТЕРМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ ГЕРМАНОФОСФАТА ЛИТИЯ С ТИТАНАТОМ ЛИТИЯ

С.В. Першина

Научный руководитель – д.х.н., зав. лаб. Л.А. Елшина

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
Россия, Екатеринбург, ул. Академическая, 20, svpershina\_86@mail.ru

Твердые электролиты для полностью твердофазных источников тока должны обладать термической стабильностью, высокой литий-ионной проводимостью при комнатной температуре (не ниже  $10^{-4}$  См/см), иметь низкую пористость, быть химически совместимыми с электродными материалами. Среди большого разнообразия оксидных твердых электролитов, всем перечисленным требованиям удовлетворяет германофосфат лития, допированный алюминием [1]. Проводимость состава  $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  (или LAGP) составляет  $\sim 10^{-4}$  См/см при комнатной температуре. Наибольшая электропроводность и относительная плотность электролитов достигается путем направленной кристаллизации монолитного стекла благодаря низкому зернограничному сопротивлению.

В качестве перспективного анодного материала для литий-ионных аккумуляторов рассматривается титанат лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ввиду высокой теоретической емкости – 175 мА•ч/г, низкой деградации при циклировании, малого изменения объема элементарной ячейки в ходе интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития [2]. Можно утверждать, что  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  не деградирует в процессе работы аккумулятора в отличие от других анодных материалов (аморфного кремния, углерод/графита, металлического лития и его сплавов).

Целью данной работы является исследование термической совместимости высокопроводящего твердого электролита LAGP с анодным материалом  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  для создания полностью твердофазного источника тока.

Стеклокерамика состава  $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  была синтезирована путем направленной кристаллизации стекла, которое получали методом закаливания расплава. В качестве прекурсоров для получения стекла служили  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (х.ч.),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (х.ч.),  $\text{GeO}_2$  (х.ч.) и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (ч.д.а.). Подробно синтез LAGP описан в работе [3].

Синтез  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  проводили по золь-гель технологии через гидролиз тетраэтоксититана. Белый осадок метатитановой кислоты растворяли разб.  $\text{HNO}_3$  (1 : 1) и добавляли раствор  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с лимонной кислотой. В результате был получен прозрачный раствор, который нагревали до образования геля при 80 °С, 12 ч. Затем гель нагревали на воздухе до 200 °С и 500 °С. Полученную шихту отжигали при 800 °С в течение 5 ч.

Термическое поведение смеси порошков LAGP и  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  при массовом соотношении 1 : 1 исследовали методом ДСК на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter® (Netzsch). Измерения

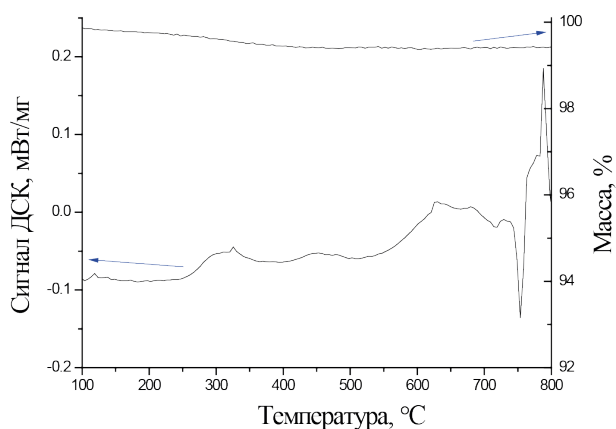


Рис. 1. Кривая ДСК и убыль массы смеси LAGP и  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$