

## ТЕМПЛАТНИЙ НАНО- $\text{TiO}_2$ ТА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНІ АНСАМБЛІ ІЄРАРХІЧНОЇ АРХІТЕКТУРИ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ $\text{Li}^+$ -ІНТЕРКАЛЯЦІЙНОГО СТРУМОУТВОРЕННЯ

І.І. Григорчак, Д.В. Матулка, Б.Я. Венгрин, С.А. Войтович

*Національний університет "Львівська політехніка"*

*Україна*

Надійшла до редакції 10.06.2011

Синтезовано дублетноматричні ієрархічні структури конфігурації <молекулярно-граткова матриця МСМ-41 <діоксид титану>> та <молекулярно-граткова матриця МСМ-41 <гідрокінон>>. Застосування  $\text{Li}^+$ -інтеркаляційного струмоутворення в нанодисперсному  $\text{TiO}_2$  показало суттєве підвищення зміни вільної енергії Гіббса реакції та покращення структури розрядної кривої. Вперше з'ясована відмінність термодинамічної і кінетичної поведінки діоксиду титану в  $\text{Li}^+$ -інтеркаляційному процесі при його локалізації в наносотах МСМ-41 та поза ними. Для катодної супрамолекулярної ієрархічної структури МСМ-41 <гідрокінон> виявлено більш суттєве збільшення питомої ємності. Для обох ієрархічних структур характерна практична сталість коефіцієнтів дифузії літію впродовж усього процесу розряду.

**Ключові слова:** молекулярно-граткові структури; інтеркаляція, енергія Гіббса, імпедансна спектроскопія.

Синтезировано дублетноматричные иерархические структуры конфигурации <молекулярно-решоточная матрица МСМ-41 <диоксид титана>> и <молекулярно-решоточная матрица МСМ-41 <гидрохинон>>. Применение  $\text{Li}^+$ -интеркаляционного токообразования в нанодисперсном  $\text{TiO}_2$  показало существенное повышение изменения свободной энергии Гиббса реакции и улучшение структуры разрядной кривой. Впервые определено отличие термодинамического и кинетического поведения диоксида титана в  $\text{Li}^+$ -интеркаляционном процессе при его локализации в наносотах МСМ-41 и вне их. Для катодной супрамолекулярной иерархической структуры МСМ-41 <гидрохинон> обнаружено более существенное увеличение удельной емкости. Для обеих иерархических структур характерна практическая сталость коэффициентов диффузии лития в течении всего процесса разряда.

**Ключевые слова:** молекулярно-гратковые структуры; интеркаляция, энергия Гиббса, импедансная спектроскопия.

Doublet matrix hierarchical structures of configurations <molecular lattice matrix MCM-41 <titania>> and <molecular lattice matrix MCM-41 <hydroquinone>> were synthesized. Applying of  $\text{Li}^+$ -intercalation current formation in nanodispersed  $\text{TiO}_2$  leads to essential increase in change of free energy of reaction and to improvement of discharge process. Difference between thermodynamic and kinetic behavior of the titania localized in nanosotes of MCM-41 and out of them at  $\text{Li}^+$ -intercalation process was investigated for the first time. Essential increase in specific capacity was observed for cathode structure MCM-41 <hydroquinone>. Diffusion coefficient of the lithium was practically stable for both hierarchical structures during whole discharge process.

**Keywords:** molecular lattice matrix structures, intercalation, Gibbs energy, impedance spectroscopy.

### ВСТУП

Сьогоднішній бурхливий розвиток електромобілебудування і нетрадиційної енергетики, вражаючі успіхи наноелектроніки і спінтроники з особливою гостротою вирізняли глибокі проблеми, які лежать в основі принципів суперечностей між всезростаючими потребами новітніх схмотехнічних рішень та можливостями сучасних традиційних технологій автономних пристроїв генерування,

перетворення і накопичення енергії. Існуючі сьогодні основні електрохімічні системи із зазначеної галузі технологій були розроблені більш як століття тому, а досягнутий прогрес з тих пір може бути віднесений хіба що до започаткування технології так званих конденсаторів з подвійним електричним шаром чи суперконденсаторів (1953 р.) та джерел живлення з літєвим анодом (1959 р.). Власне останні, принцип роботи яких заснований на

інтеркаляційному механізмі струмоутворюючих реакцій, покликани за ідеєю забезпечувати високі енергоємнісні показники одиниць маси та об'єму речовини. Однак, успіхи досягнуті на цьому шляху не були вражаючими: отриманні значення питомої ємності та енергії ще далекі від теоретично можливих по відношенню до електрохімічного еквіваленту літію [1 – 2]. Стало зрозуміло, що успіху в значному підвищенні енерговіддачі одиниць маси і об'єму речовини не можна досягнути лише екстенсивним розширенням кола нових катодних матеріалів, а потрібний докорінний перегляд концептуальних підходів.

Перші кроки в цьому напрямку були зроблені завдяки нанотехнологіям. Перехід до нанорозмірності зарядонакопичувальних і енергогенеруючих частинок дозволив хоч і не дуже сильно, але все ж таки покращити у принциповому відношенні ефективність інтеркаляційного струмоутворення. Так, застосування нанодисперсного  $\text{FeS}_2$  в джерелах з літєвим анодом дало можливість підвищити питому ємність майже на 20% в порівнянні з крупнокристалізованим гомологом [3]. Нанорозмірний  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , на відміну від добре макроструктурованих  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  і  $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ , демонструє високу оборотню ємність (200 мА·год/г) і добру циклювальну здатність в діапазоні потенціалів 1,5 – 4,0 В відносно  $\text{Li}^+/\text{Li}$ -електроду порівняння [4].

Причину поліпшення зазначених параметрів для неметалічних нанокристалічних фаз можна добре пояснити за допомогою концепції “electrochemical grafting” [3, 4]. Її суть полягає в тому, що при переході до нанокристалічного стану в забороненій зоні матеріалу збільшується відносна густина станів, які за своїм походженням є поверхневими станами. Це зумовило бурхливий ріст робіт в цьому напрямку, які хоч і наблизили, проте все ж таки не досягли поставленої мети [5 – 8]. І лише нещодавно [9] нам вдалося досягнути практично теоретичної межі питомої ємності катодного процесу (~3200 мА·год/г) за рхунок максималізації впливу домішкової енергетичної топології у спеціально синтезованому дефектному нано- $\text{TiO}_2$ . Однак і в цьому разі залишилися для вирішення наступні дві проблеми:

- підвищення розрядної напруги;
  - покращення структури розрядної кривої.
- Власне пошуку нових шляхів вирішення зазначених проблем і присвячена дана робота.

## КОНЦЕПТУАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ І МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Видається, що успіху в досягненні поставленої мети можна добитися шляхом формування ієрархічної архітектури частинок катодного матеріалу конфігурації <субгосподар <господар для літію>>, а також застосуванням в процесах електрогенерування третього основного виду організації речовин – клатратного (або супрамолекулярного), з огляду на його структурно-енергетичну особливість. Це може призвести не тільки до принципово нових закономірностей міжфазного перенесення заряду, але і високоефективного фарадєєвського накопичення енергії.

Клатрати [10] відносяться до особливого класу структурної організації речовини і можуть утворюватися як сполуки впровадження молекул одного сорту (які називаються “гостями”) в “гостьові позиції” кристалічної структури, що складається з молекул іншого сорту без утворення будь-якого сильного хімічного зв'язку між гостем і господарем. Їхня взаємодія базується на принципі молекулярного розпізнавання “замок-ключ” [11 – 12].

Термодинамічне обґрунтування запропонованого підходу засноване на ентропійній та ентальпійній стабілізації зміни вільної енергії Гіббса  $\Delta G(x)$  реакції інтеркаляції як функції концентрації впровадженого гостьового компонента згідно з рівнянням:

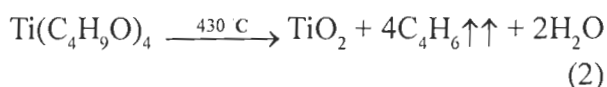
$$\Delta G(x) = \mu_r(x) - \mu_0 = kT \ln \left| \frac{x}{1-x} \right| + T\Delta\tilde{S} + N\omega x + [E_r(x) - E_r(0)] + L \frac{\partial C}{\partial x} + E_0, \quad (1)$$

де:  $x$  – кількість впроваджених атомів “гостьового” компонента, що припадає на одну базову структурну одиницю матеріалу-“господаря”,  $\mu_r(x)$  – хімічний потенціал впровадженого “гостьового” компонента в матриці-“господарі”,  $\mu_0$  – його хімічний потенціал в

металевому аноді,  $k$  – стала Больцмана;  $N$  – число найближчих сусідніх місць;  $\omega$  – енергія взаємодії впроваджених “гостьових” компонентів;  $E_F$  – положення рівня Фермі;  $C$  – відстань між шарами;  $L$  – коефіцієнт, що визначається потенціальною функцією Леннарда-Джонса,  $E_0$  – енергія взаємодії “гість-господар”. В цьому рівнянні, на відміну від відомого [13], введено доданок  $T\Delta\tilde{S}$ , що відображає ентропійний вклад, зумовлений як зміною ступеня коливного руху гостьового компонента, так і електронною підсистемою, і яким раніше необгрунтовано нехтували [14]. Видно, що зменшення падіння  $\Delta G(x)$  з ростом  $x$  можна добитися спрямованим керуванням впливом 2-го і 3-го членів рівняння (1) за рахунок контрольованої зміни як власного, так і домішкового енергетичного спектру, а також величиною та знаком  $\Delta\tilde{S}$ , що дасть змогу “конструювати” потрібний вигляд розрядної кривої. Тому власне як один із можливих ефективних методів досягнення цієї мети є поміщення системи “господар-гість” у силове кристалічне поле “субгосподар” і формування таким чином фракталізованого інтеркалатного комплексу з дублетно-матричною ієрархічною архітектурою субгосподар <господар<гість>>. Можливість видалення після синтезу з такої структури “проміжного” господаря забезпечить можливість порівняння його термодинамічної і кінетичної поведінки в процесах інтеркаляційного струмоутворення всередині сот молекулярно-граткової матриці та у вільному стані. Водночас застосування в якості проміжного господаря супрамолекулярного кавітанда дасть можливість залучати до інтеркаляційного струмоутворення величезну кількість супрамолекулярних структур з частковими парадоксальними властивостями. Більше того, специфіка слабкості зв’язків рецептор-субстрат з їх пікоподібним характером розмірно-енергетичних залежностей для комплементарної відповідності “господар-гість” має важливе значення для формування високовольтових катодів, оскільки дає принципову можливість зв’язування сильних окислювачів з енергією в межах 25 – 50 МеВ.

В експериментах в якості матриці-господаря нами була застосована молекулярно-граткова мезопориста регулярна структура на основі  $\text{SiO}_2$ -MCM-41 [15]. Вона має гексагональну структуру типу бджолиних сот з товщиною стінок  $0,6 \div 0,8$  нм і каліброваним розміром пор. Згідно даних електронної мікроскопії розміри пор становили  $\sim 37$  Å.

Синтез ієрархічної дублетно-матричної структури MCM-41<TiO<sub>2</sub>> проводився наступним чином. Після термовакуумної десорбції молекулярно-граткової структури MCM-41, яка проводилася при температурі 140 °C впродовж 2 годин при залишковому тиску  $10^{-2}$  мм.рт.ст., вона при тому ж залишковому тиску, але при пониженій до 80 °C температурі була просочена тетрабутоксититаном (Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>) впродовж 2 годин. Після цього проводилося відмивання поверхнево адсорбованого органічного прекурсора в ізопропиловому спирті і висушування при температурі 130 °C до постійної маси. Піроліз за схемою



здійснювався в потоці аргону (1 л/хв) протягом 2 години при температурі  $440 \pm 10$  °C.

З метою в’яснення вкладів в Li<sup>+</sup>-інтеркаляційну струмоутворюючу реакцію власне матриці-клітки та внутрісотового діоксиду титану, отриманий продукт обробляли 40% водним розчином плавикової кислоти задля видалення силікатної матриці і отримання наноструктурованого TiO<sub>2</sub> у вільному стані.

Синтез супрамолекулярного ансамблю ієрархічної архітектури MCM-41<гідроксидон>> здійснювався аналогічним чином (за виключенням піролізу внаслідок відсутності його необхідності).

Для електрохімічних досліджень формувалися електроди площею 0,8 см<sup>2</sup> на нікелевій підкладці. Склад електроду визначався співвідношенням: активний матеріал – струмопровідна добавка (ацетиленова сажа) – зв’язуючий агент як 85% : 10% : 5%. Маса активного матеріалу не перевищувала 3 мг. Термодинамічні закономірності літєвої інтеркаляції досліджувалися в трьохелектродній електрохімічній комірниці з одномолярним роз-

чином  $\text{LiBF}_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоні і хлор-срібним електродом порівняння. Кінетика процесів інтеркаляційного струмоутворення вивчалася методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот  $10^{-3} \div 10^6$  Гц за допомогою вимірювального комплексу "Autolab" фірми "Eco Chemie" (Нідерланди), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 наведена зміна енергії Гіббса процесу літєвої інтеркаляції як функція тривалості гальваностатичного розряду для катодних матеріалів на основі діоксиду титану. З отриманих результатів насамперед впливає суттєва відмінність літєвого інтеркаляційного процесу у отриманій супрамолекулярній структурі  $\text{MCM-41} \langle \text{TiO}_2 \rangle$  порівняно з  $\text{TiO}_2$ , виділеним з молекулярно-граткової структури після його синтезу ( $\text{TiO}_2 - \text{T}$ ), та нанорозмірним титан діоксидом від торгівельної марки "Merck" ( $\text{TiO}_2 - \text{M}$ ) не тільки за значенням розрядної ємності та енергії, але і за самим характером зміни енергії Гіббса, як функції літєвого "гостьового" навантаження. Ці дані яскраво ілюструють факт суттєвого впливу електронної будови діоксиду титану (і, можливо, коливної складової ентропії) на параметри струмоутворюючого процесу та демонструють методи цілеспрямованого керування нею в процесі синтезу. З точки зору енергетичної спроможності в дослідженому концентраційному інтервалі зворотності інтеркаляційного процесу ( $x \sim 1$ ) темплатний синтез діоксид титану забезпечує його найви-

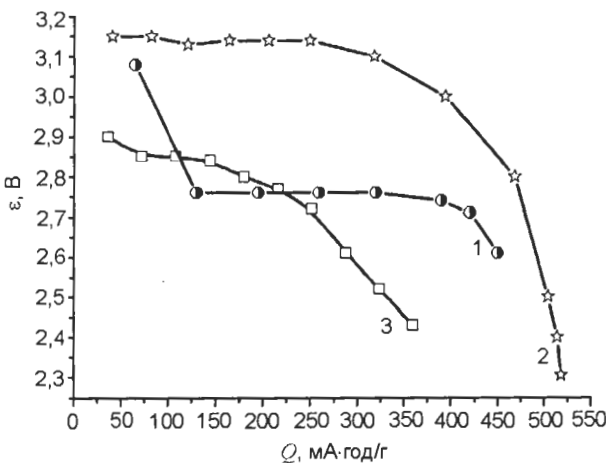


Рис. 1. Зміна енергії Гіббса процесу літєвої інтеркаляції  $\text{MCM-41} \langle \text{TiO}_2 \rangle$  – 1;  $\text{TiO}_2\text{-T}$  – 2 та  $\text{TiO}_2\text{-M}$  – 3.

щу енергетичну спроможність, а з огляду на "ідеальність" розрядної напруги поза "конкурентною" супрамолекулярна структура  $\text{MCM-41} \langle \text{TiO}_2 \rangle$ .

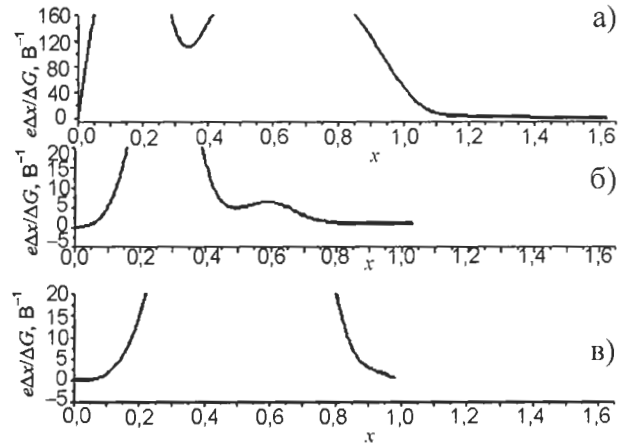


Рис. 2. Зміна диференціальної ємності як функції ступеня гостьового навантаження для  $\text{TiO}_2\text{-T}$  – а);  $\text{TiO}_2\text{-M}$  – б);  $\text{MCM-41} \langle \text{TiO}_2 \rangle$  – в).

Як видно з рис. 2 на концентраційній осі гостьового навантаження  $x$  наявні інтервали незалежності зміни вільної енергії Гіббса  $\Delta G(x)$  реакції впровадження  $\text{Li}^+$ , для яких похідні  $\partial x / \partial (\Delta G)$  прямують до безмежності, що вказує на фазові переходи першого роду, тобто на існування в зазначених інтервалах двофазних областей. Поява двофазної області зумовлена сильною взаємодією "гостьових" катіонів з аніонами "господаря", при якій може виникати певний порядок аж до утворення сполуки постійного складу. І у випадку, коли нова фаза буде знаходитися в рівновазі з попередньою отримаємо гетерофазну систему з відповідним плато на  $x - E$  діаграмі.

Окіл точок мінімумів  $x \approx 0,3$  для  $\text{TiO}_2\text{-T}$  та  $x \approx 0,49$  для  $\text{TiO}_2\text{-M}$  на концентраційних залежностях диференціальної ємності найчастіше пов'язують з упорядкуванням гостьової підсистеми [16]. Локальний скінчений максимум поблизу точки  $x \approx 0,60$  для  $\text{TiO}_2\text{-M}$  сигналізує про можливість фазового переходу другого роду. В концентраційному інтервалі "гостьового" навантаження при  $x \geq 1,0$  для  $\text{TiO}_2\text{-T}$  та  $x \geq 0,60$  для  $\text{TiO}_2\text{-M}$ , і для  $\text{MCM-41} \langle \text{TiO}_2 \rangle$  при  $x \geq 0,8$  утворюється ряд несте-хіометричних сполук інтеркалювання  $\text{Li}_x \text{TiO}_2\text{-T}$ ,  $\text{Li}_x \text{TiO}_2\text{-M}$  та  $\text{MCM-41} \langle \text{TiO}_2 \langle \text{Li}_x \rangle \rangle$  [17].

На циклічних вольт-амперограмах МСМ-41<TiO<sub>2</sub><Li<sub>x</sub>>>, побудованих для швидкості розгортки потенціалу 10<sup>-3</sup> В/с, виразно проявляються максимуми інтеркаляційних струмів, які виявилися зворотними в дослідженій вольтажній області (рис. 3), як і для нанодисперсного TiO<sub>2</sub> після розчинення силікатної молекулярно-граткової матриці. Цей вперше отриманий результат дає надзвичайну важливу інформацію – наявність субгосподаря не блокує зворотності Li<sup>+</sup>-інтеркаляційної струмоутворюючої реакції.

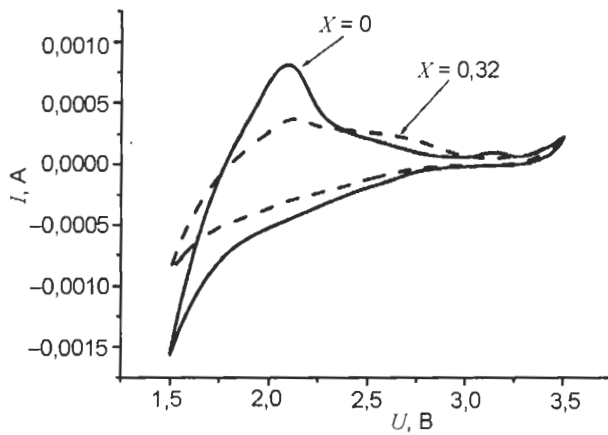


Рис. 3. Циклічні вольт-амперограми інтеркаляційного струмоутворення для МСМ-41<TiO<sub>2</sub><Li<sub>x</sub>>>.

Для супрамолекулярної ієрархічної архітектури МСМ-41<гідроксінон> структура розрядної кривої показана на рис. 4. При розряді до 1,5 В питома ємність для неї перевищує відповідне значення для МСМ-41<TiO<sub>2</sub>> більш як на 50%, однак фазова “дисперсія” є суттєво вищою (рис. 4, крива 2). Ми спостерігаємо низку фазових переходів першого роду в концентраційних інтервалах гостьового навантаження 0,23 < x < 0,46; 0,9 < x < 1,0;

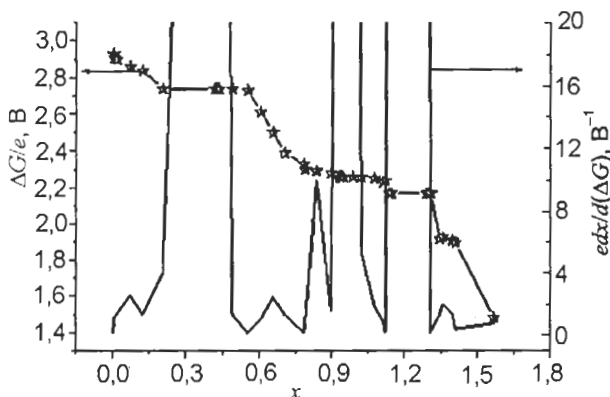


Рис. 4. Зміна енергії Гіббса процесу літєвої інтеркаляції МСМ-41<гідроксінон> (точки) та відповідна диференціальна ємність як функції ступеня гостьового навантаження.

1,12 < x < 1,3; які чергуються з однофазними станами. Локальні максимуми в околі x = 0,07; 0,6; 0,83 та 1,35 “сигналізують” про можливість фазових переходів другого роду, а мінімуми при x ~ 0,12; 0,52; 0,9; 1,12 та 1,3 – про впорядкування гостьової підсистеми.

З метою з’ясування кінетичних параметрів струмоутворення в синтезованих дублетно-матричних структурах були побудовані діаграми Найквіста – залежність уявної частини комплексного імпедансу від його дійсної складової. Типовий їх вигляд при різних значеннях ступеня “гостьового” навантаження для МСМ-41<TiO<sub>2</sub><Li<sub>x</sub>>>, показаний на рис. 5. Видно, що високочастотна вітка являє собою дугу з дещо розподіленим часом релаксації. Низькочастотна відображає лімітуючу Li<sup>+</sup>-катионну дифузію у діоксиді титану, модифіковану міжфазним бар’єром “проміжний господар/субгосподар”.

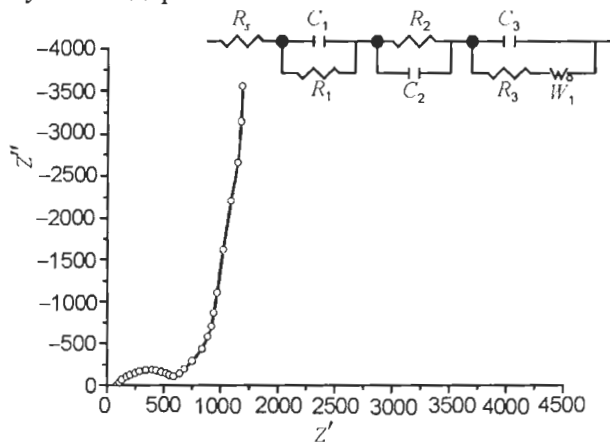


Рис. 5. Діаграма Найквіста для МСМ-41<TiO<sub>2</sub><Li<sub>x</sub>>>. На вставці – відповідна еквівалентна електрична схема.

Відмінність між концентраційними еволюціями годографів імпедансу для досліджуваних ієрархічних структур, хоч і не в принциповому плані, але все ж таки проявляється. Так для МСМ-41<гідроксінон<Li<sub>x</sub>>> (на відміну від МСМ-41<TiO<sub>2</sub>>) при 0 < x < 1 лімітуючими процесами є процеси перенесення заряду з електроліту в дублетноматричну структуру та дифузійні процеси в ній, оскільки діаграми Найквіста дуже близькі до тих, які відображаються моделлю Рендлса-Ершлера. При x > 1 нахил низькочастотних віток стає більшим від 45° і залишається практично сталим (рис. 6). Водночас немонотонність зміни довжини хорди високочастотної дуги

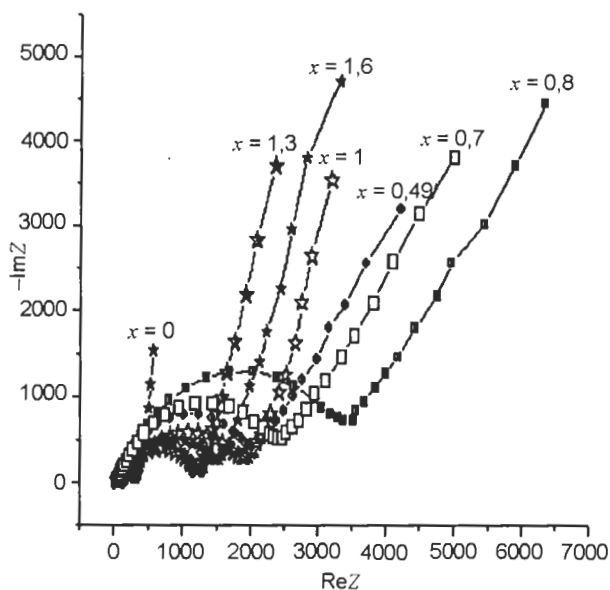


Рис. 6. Діаграми Найквіста для MCM-41<гідрохінон<Li<sub>x</sub>>>.

вказує на прояв механізмів перенесення заряду через потенціальний бар'єр "проміжний господар /субгосподар".

Такі діаграми добре моделюються еквівалентною електричною схемою (вставка до рис. 5), в якій опір  $R_s$  це послідовний еквівалентний опір, який включає в себе опір електроліту; серія послідовно під'єднаних ланок  $R_1 \parallel C_1$  і  $R_2 \parallel C_2$  до ланки Рендлса-Ершлера  $C_3 \parallel (R_3 - W_1)$  [18] відображає перенесення заряду відповідно через міжзеренні бар'єри (і, можливо, через пасиваційну плівку) та через межу розділу між "проміжним господарем" і "субгосподарем". Частотні залежності комплексного імпедансу  $Z$  аналізувалися графоаналітичним методом з використанням програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Похибки апроксимації не перевищували 4%. Перевірка адекватності побудованої моделі пакету експериментальних даних показала добрі результати: коефіцієнт Крамера-Кроніга не перевищував  $3 \cdot 10^{-5}$ , різницеві частотні залежності першого порядку мали повністю випадковий характер. Дані комп'ютерної параметричної ідентифікації наведені на рис. 7. Як бачимо, отримані дані є надзвичайно неординарними: яскраво проявляється осциляційний характер усіх параметрів, які залежать від електронного транспорту явно ( $R_2$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ), чи неявно ( $D$  – через термодинамічний фактор Вагнера [19]). Не осцилює  $R_3$ , який відображає перенесення іонів з елект-

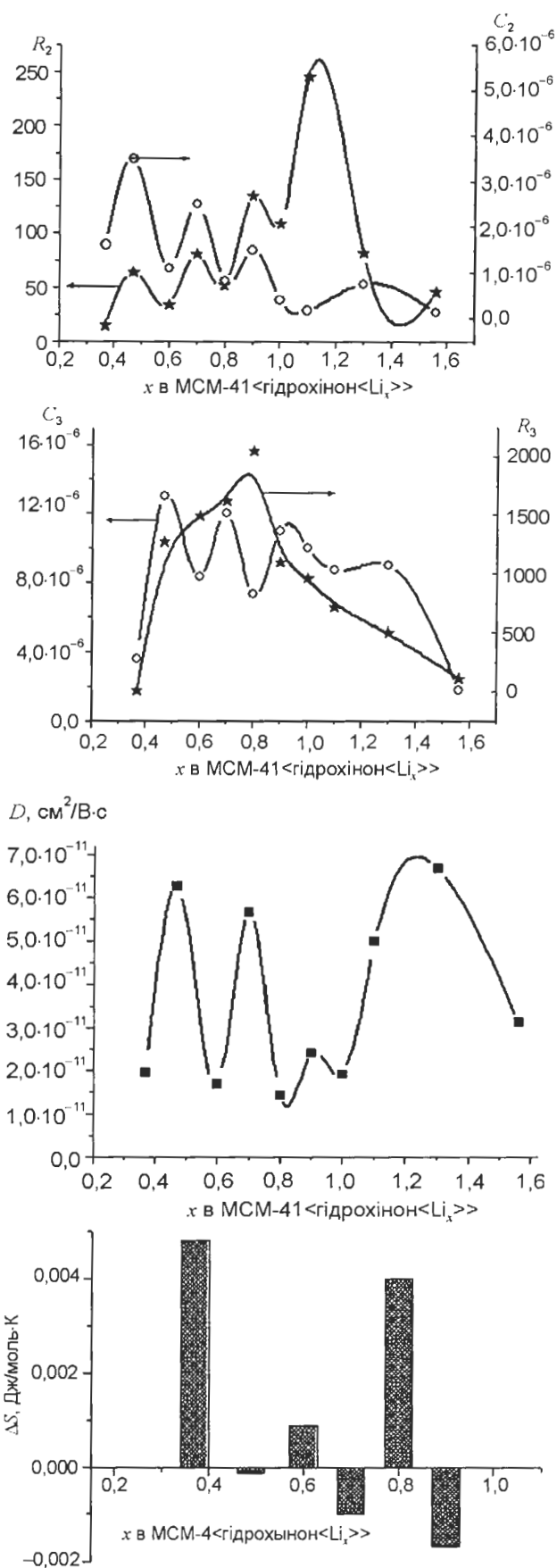


Рис. 7. Зміна параметрів еквівалентної електричної схеми (вставка до рис. 5) та ентропія розчинення літію  $\Delta S(x)$  для MCM-41<гідрохінон<Li<sub>x</sub>>> при зміні ступеня гостьового навантаження  $x$ .

роліту в гостьові позиції катодного матеріалу і який є менш чутливим до особливостей електронної структури.

Для пояснення осциляційного характеру кінетичних параметрів розглянемо ще концентраційну залежність ентропії розчинення літію  $\Delta S(x)$ , наведену на цьому ж рис. 7. Як бачимо, вона теж має осциляційний (причому знаковмінний) характер. Для  $x = 0,52; 0,7$  і  $0,9$   $\Delta S(x)$  веде себе звичним чином: вона є від'ємна і спадає до більш від'ємних значень по мірі зростання кількості впровадженого літію, що зумовлено зменшенням числа незайнятих "гостьових" позицій. Інтервали додатного значення  $\Delta S(x)$  ймовірно пов'язані з виключно високою ступінню вільності коливного руху  $\text{Li}^+$ -іонів в "гостьових" позиціях. При цьому отримуємо підтвердження висновку про впорядкування гостьового літію в околі цих значень, так як отримана незалежним чином (з температурних вимірів) ентропія розчинення літію для них має добре виражені мінімуми, а області фазового переходу I роду  $0,23 < x < 0,46$  відповідає максимальне значення  $\Delta S(x)$ . Власне немонотонний характер додатних значень  $\Delta S(x)$  виявився прийнятним обґрунтуванням застосування в рівнянні

(1) додаткового члена  $T\Delta\tilde{S}$  і свідчить про помітний вклад ентропії електронної підсистеми, який є пропорційний густині станів на рівні Фермі. В нашому випадку цей вклад відображає скановану рівнем Фермі густину станів, яка має локальний екстремум в його околі [20].

З іншого боку очевидно, що  $R_2(x)$  і  $C_2(x)$  визначаються електронною будовою і їх осциляційних характер витікає з неї. В рівній мірі це відноситься і до параметра  $C_3(x)$  – ємності подвійного електричного шару межі розділу досліджуваного матеріалу з електролітом, яка представляє собою послідовне з'єднання гелмгольцевої ємності та ємності області просторового заряду  $C_{\text{опз}}$  в частинці МСМ-41<гідроксіон<Li>>. З огляду на неметалічність останньої,  $C_{\text{опз}}$  буде лімітуючою і залежатиме від густини станів на рівні Фермі  $\rho(E_F)$ , у відповідності до відомого [21] співвідношення:

$$C_{\text{опз}} = e_0 \{ \epsilon_{\text{опз}} \epsilon_0 \rho(E_F) \}^{1/2}. \quad (3)$$

Таким чином можна говорити, що густина станів на рівні Фермі є деякою осцилюючою функцією  $x$ . По цій же причині, найімовірніше осцилює і коефіцієнт дифузії, який визначається, як [19]:

$$D_{\text{ch}} = -D_i \theta(F/RT)(dE/d\theta), \quad (4)$$

де  $D_i$  – "фізичний" коефіцієнт дифузії, в якому не враховано термодинамічний фактор Вагнера.

Для деталізації природи зазначених осциляцій розглянемо наступну модель. У першому наближенні схематично енергетичний рельєф супрамолекулярної частинки ієрархічної архітектури і процес інтеркаляційного струмоутворення з її участю можна подати у наступному вигляді (рис. 8).

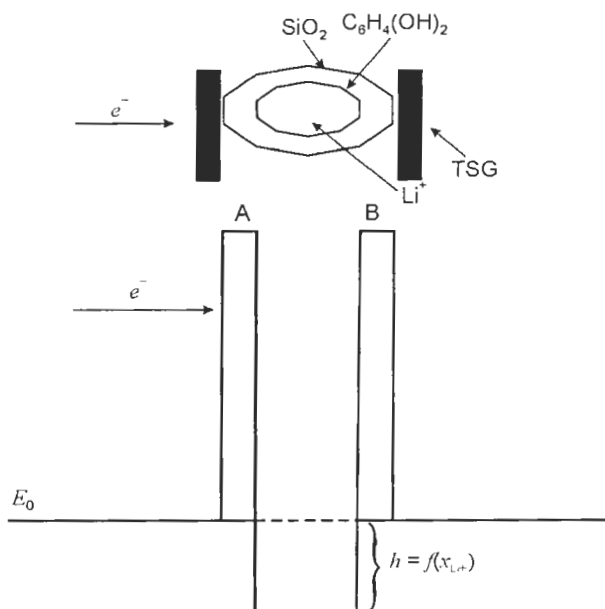


Рис. 8. Енергетичний рельєф супрамолекулярної частинки ієрархічної архітектури і процес інтеркаляційного струмоутворення.

Відомо [22], що при певних значеннях енергії електрона може спостерігатися резонансне тунелювання через зображений на схемі ідеальний симетричний бар'єр. Відхилення від ідеальності призведе до того, що коефіцієнт тунелювання  $\psi < 1$ . Це означитиме, що протунельовані електрони через перший бар'єр з певною імовірністю будуть захоплюватися іонами літію, впровадженими в гостьові позиції, кількість яких формує глибину  $h$  потенціальної ями. Зрозуміло, що кожний захоплений електрон мінатиме  $h$ , а отже і всю електронну будову. Осциляційність цих змін виникатиме тоді, коли умови

Значення параметрів елементів електричної еквівалентної схеми

Матеріал	$x$	$R_2$	$C_2$	$C_3$	$R_3$	$W_{1-T}$
MCM-41<TiO <sub>2</sub> >	0	111,9	0,0482	$4,03 \cdot 10^{-6}$	18,3	1,6
	0,32	308,6	$1,36 \cdot 10^{-5}$	$1,31 \cdot 10^{-6}$	21	5,6
MCM-41<гідроксінон>	0	8,4	$5,23 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	31	2,0
	0,32	37,3	$3,76 \cdot 10^{-7}$	$4,46 \cdot 10^{-6}$	52	5,7

“спотвореного” резонансного тунелювання будуть періодично порушуватися. Останнє залежатиме від енергії налітаючого електрона (оскільки  $R_3(x)$  не осцилює), величина якої за рахунок дискретизації енергетичного спектру нанорозмірного об’єкту періодично зростатиме до тих пір, поки у змінному з  $x$  енергетичному рельєфі наступить умова “неідального” резонансного тунелювання. Іншими словами цей ефект можна охарактеризувати, як періодичну блокаду фарадеевського струмоутворення квантовою ємністю, введена Лурієм у 1988 році [23].

Варто зазначити, що осциляційні ефекти будуть залежати не тільки від  $x$ , але і від виду проміжного господаря (висоти і ширини бар’єрів [24]) і тому слабо візуалізується в MCM-41<TiO<sub>2</sub><Li<sub>x</sub>>>.

Якщо порівняти кінетику інтеркаляційного струмоутворення у двох досліджених супрамолекулярних структурах ієрархічної архітектури (наприклад у двохфазних областях – табл. 1), то можна зробити висновок, що суттєвим чином міняються не тільки параметри бар’єрів між господарем і субгосподарем, але і величина їх зміни при збільшенні ступеня гостьового навантаження. Важливо також зазначити, що зі збільшенням кількості впровадженого “гостьового” компоненту коефіцієнт дифузії в частинці впродовж всього розряду є одного порядку, а за величиною є щонайменше на два порядки вищим, ніж для крупнокристалізованого гомологу TiO<sub>2</sub>. Це вигідно відрізняє досліджені об’єкти від такого широко застосовуваного катодного матеріалу, як V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><Li<sub>x</sub>>, для якого коефіцієнт дифузії при зміні  $x$  від 0 до 0,4 спадає від  $5 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup> до  $1,2 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup> [25].

## ВИСНОВКИ

1. Дублетноматрична ієрархічна структура конфігурації <молекулярно-граткова матриця MCM-41<TiO<sub>2</sub>>>, як і виділений з неї нанорозмірний TiO<sub>2</sub>, в катодному процесі Li<sup>+</sup>-інтеркаляційного струмоутворення забезпечує суттєве підвищення зміни вільної енергії Гіббса реакції та покращення структури розрядної кривої порівняно з нано-TiO<sub>2</sub>, синтезованим за традиційною промисловою технологією.
2. Наявність субгосподаря не блокує зворотності Li<sup>+</sup>-інтеркаляційної струмоутворюючої реакції та стабілізує значення коефіцієнта дифузії впродовж всього процесу розряду одночасно збільшуючи щонайменше на два порядки його значення, порівняно з крупнокристалізованим гомологом TiO<sub>2</sub>.
3. Фізичний механізм підвищення питомої ємності і енергії найімовірніше полягає у такій зміні енергетичної топології дефектів, при якій збільшується густина станів на рівні Фермі і виникають глибокі рівні у забороненій зоні.
4. Осциляційний характер кінетичних коефіцієнтів зі зміною ступеня гостьового навантаження  $x$  найімовірніше пов’язаний з блокадою квантовою ємністю фарадеевського струмоутворення, викликаною періодичним по  $x$  порушенням умов “неідального” резонансного тунелювання.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Скундин А.М., Ефремов О.Н., Ярмоленко О.В. Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов//Успехи химии. – 2002. – Т. 71, № 4. – С. 378-397.
2. Kanevskii L.S., Dubasova V.S. Degradation of Lithium-Ion Batteries and How to Fight It: A



- Rev.//Russian Journal of Electrochemistry. – 2005. – Vol. 41, № 1. – P.1-16.
3. Shao-Horn Yang, Osmialowski Steve, Quinn C. Horn Nano-FeS<sub>2</sub> for Commercial LiOFeS<sub>2</sub> Primary Batteries//Journal of The Electrochemical Society. – 2002. – Vol. 149. – P. A1499-A1502.
  4. Quintin M., Devos O., Delville M., Campet G. Study of the lithium insertion-deinsertion mechanism in nanocrystalline  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrodes by means of electrochemical impedance spectroscopy//Electrochimica Acta. – 2006. – Vol. 51. – P. 6426-6434.
  5. Чернухин С.И., Кириллов С.А., Лесничая Т.В. Присяжный В.Д. Электрохимические свойства высокодисперсного диоксида титана в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах//Вісник Харківського національного університету. Хімія. – 2005. – № 12(35). – С. 242-245.
  6. Churikov A.V., Zobenkova V.A., Pridatko K.I. Lithium Intercalation into Titanium Dioxide Films from a Propylene Carbonate Solution//Russian Journal of Electrochemistry. – 2004. – Vol. 40. – P. 63-68.
  7. Апостолова Р.Д., Шапа Н.Н., Шембель Е.М., Мельников Б.И. Исследование диоксида титана, синтезированного эмульсионным методом, в литиевых источниках тока//Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, № 3. – С. 428-432
  8. Мельников Б.И., Солонуха А.В., Шапа Н.Н. Получение ультрамикродисперсных частиц диоксида титана эмульсионным способом//Вопросы химии и химической технологии. – 2000. – Т. 3. – С. 19-21.
  9. Grygorchak I., Myronyuk I., Micov M., Pidluzhna A., Ostapuk O. Gigantic Capacito-Energetic Parameters of Lithium-Intercalation Current Generation Reaction in Nanodispersed TiO<sub>2</sub> with Defective Structure//Acta Physica Polonica A. – 2010. – Vol. 117. – P. 189-194.
  10. Дядин Ю.А. Супрамолекулярная химия: клатратные соединения//Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 2. – С. 80-88.
  11. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. – Новосибирск: Наука. Сиб. предпр. РАН, 1998. – 333 с.
  12. Стид Д.В., Этвуд Д.Л. Супрамолекулярная химия. В двух томах. – М.: Академкнига, 2007. – Т. 1. – 480 с. – Т. 2. – 416 с.
  13. Johnson D.A. Some thermodynamic aspects of inorganic chemistry. – Published by Cambridge University Press in Cambridge. – 2nd ed. – 1982.
  14. Nagelberg S., Worrell W.L. Alkali-metal-intercalated transition metal disulfides: A thermodynamic model//Journal of Solid State Chemistry. – 1981. – Vol. 38. – P. 321-334.
  15. Peter C.T. Novel Coassembly Route to Cu-SiO<sub>2</sub> MCM-41-like Mesoporous Materials//American Chemical Society. – 2004. – № 26. – P. 2879-2882.
  16. McKinnon W.R., Haering R.R. Physical mechanisms of intercalation//Modern Aspects of Electrochemistry. – New York. – 1983. – № 15. – P. 235-261.
  17. Резникова Л.А., Александрова Д.П., Кабанов Б.Н. Исследование методом импеданса процессов, проходящих на цинковом электроде при его стационарном потенциале в щелочных растворах//Электрохимия. – 1980. – Т. 16 (5). – С. 576.
  18. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Саввова-Стойнова Б.С., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. – М.: Наука, 1991. – 336 с.
  19. Коровин Н.В. Интеркаляция в катодные материалы. Коэффициент диффузии лития//Электрохимия. – 1999. – Т. 35, №6. – С. 738-746.
  20. Зайнуллина В.М., Жуков В.П., Коротин М.А., Поляков Е.В. Влияние легирования атомами бора, углерода и азота на магнитные и фотокаталитические свойства анатаза//ФТТ. – 2011. – Т. 53, № 7. – С. 1284-1291.
  21. Gerisher H. Electrochemical Photo and Solar Sells//Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1975. – Vol. 58. – P. 236-274.
  22. Bohm D. Quantum Theory. – N.Y.: Prentice Hall, Inc. – 1952.
  23. Lukiyanets B.A., Matulka D.V., Grygorchak I.I. Quantum mechanic tunneling and efficiency of faraday current-generating process in porous nanostructures//Condensed Matter Physics. – 2011. – Vol. 14.
  24. Luryi S. Quantum capacitance devices//Applied Physics Letters. – 1988. – Vol. 52. – P.501-503.
  25. McGraw J., Bahn Christian S., Parilla Philip A., Perkins John D., Readey Dennis W., Ginley David S. Li ion diffusion measurements in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Li(Co<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> thin-film battery cathodes//Electrochimica Acta. – 1999. – Vol. 45. – P.187-196.

#### LITERATURA

1. Skundin A.M., Yefremov O.N., Yarmolenko O.V. Sovremennoye sostoyaniye i perspektivy razvitiya issledovaniy litiyevykh akkumulyatorov//Uspekhi khimii. – 2002. – Т. 71, № 4. – С. 378-397.

2. Kanevskii L.S., Dubasova V.S. Degradation of Lithium-Ion Batteries and How to Fight It: A Rev.//Russian Journal of Electrochemistry. – 2005. – Vol. 41, № 1. – R.1-16.
3. Shao-Horn Yang, Osmialowski Steve, Quinn C. Horn Nano-FeS<sub>2</sub> for Commercial LiOFeS<sub>2</sub> Primary Batteries//Journal of The Electrochemical Society. – 2002. – Vol. 149. – P. A1499-A1502.
4. Quintin M., Devos O., Delville M., Campet G. Study of the lithium insertion-deinsertion mechanism in nanocrystalline  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrodes by means of electrochemical impedance spectroscopy//Electrochimica Acta. – 2006. – Vol. 51. – P. 6426-6434.
5. Chernukhin S.I., Kirillov S.A., Lesnichaya T.V. Prisyazhnyy V.D. Elektrokhimicheskiye svoystva vysokodispersnogo dioksida titana v kachestve anodnogo materiala v lityionnykh akkumulyatorakh//Visnik Kharkivskogo natsionalnogo universitetu. Khimiya. – 2005. – № 12(35). – С. 242-245.
6. Churikov A.V., Zobenkova V.A., Pridatko K.I. Lithium Intercalation into Titanium Dioxide Films from a Propylene Carbonate Solution//Russian Journal of Electrochemistry. – 2004. – Vol. 40. – P. 63-68.
7. Apostolova R.D., Shapa N.N., Shembel Ye.M., Melnikov B.I. Issledovaniye dioksida titana, sintezirovannogo emulsionnym metodom, v lityevykh istochnikakh toka//Zhurnal prikladnoy khimii. – 2002. – T. 75, № 3. – S. 428-432
8. Melnikov B.I., Solonukha A.V., Shapa N.N. Polucheniye ultramikrodispersnykh chastits dioksida titana emulsionnym sposobom//Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii. – 2000. – T. 3. – С. 19-21.
9. Grygorchak I., Myronyuk I., Micov M., Pidluzhna A., Ostapuk O. Gigantic Capacito-Energetic Parameters of Lithium-Intercalation Current Generation Reaction in Nanodispersed TiO<sub>2</sub> with De-fective Structure//Acta Physica Polonica A. – 2010. – Vol. 117. – P. 189-194.
10. Dyadin Yu.A. Supramolekulyarnaya khimiya: klatratnyye soyedineniya//Sorosovskiy obrazovatelnyy zhurnal. – 1998. – № 2. – S. 80-88.
11. Len Zh.-M. Supramolekulyarnaya khimiya. Kontseptsii i perspektivy. – Novosibirsk: Nauka. Sib. predpr. RAN, 1998. – 333 с.
12. Stid D.V., Etvud D.L. Supramolekulyarnaya khimiya. V dvukh tomakh. – M.: Akademkniga, 2007. – T. 1. – 480 с. – T. 2. – 416 с.
13. Johnson D.A. Some thermodynamic aspects of inorganic chemistry. – Published by Cambridge University Press in Cambridge. – 2nd ed. – 1982.
14. Nagelberg S., Worrell W.L. Alkali-metal-intercalated transition metal disulfides: A thermodynamic model//Journal of Solid State Chemistry. – 1981. – Vol. 38. – P. 321-334.
15. Peter C.T. Novel Coassembly Route to Cu-SiO<sub>2</sub> MCM-41-like Mesoporous Materials//American Chemical Society. – 2004. – № 26. – P. 2879-2882.
16. McKinnon W.R., Haering R.R. Physical mechanisms of intercalation//Modern Aspects of Electrochemistry. – New York. – 1983. – № 15. – P. 235-261.
17. Reznikova L.A., Aleksandrova D.P., Kabanov B.N. Issledovaniye metodom impedansa protsessov, prokhodyashchikh na tsinkovom elektrode pri yego statsionarnom potentsiale v shchelochnykh rastvorakh//Elektrokhimiya. – 1980. – T. 16 (5). – С. 576.
18. Stoynov Z.B., Grafov B.M., Savvova-Stoynova B.S., Yelkin V.V. Elektrokhimicheskiy impedans. – M.: Nauka, 1991. – 336 с.
19. Korovin N.V. Interkalyatsiya v katodnyye materialy. Koeffitsiyent diffuzii litya//Elektrokhimiya. – 1999. – T. 35, №6. – S. 738-746.
20. Zaynullina V.M., Zhukov V.P., Korotin M.A., Polyakov Ye.V. Vliyaniye legirovaniya atomami bora, ugleroda i azota na magnitnyye i fotokataliticheskiye svoystva anataza//FTT. – 2011. – T. 53, № 7. – S. 1284-1291.
21. Gerisher H. Electrochemical Photo and Solar Sells//Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1975. – Vol. 58. – P. 236-274.
22. Bohm D. Quantum Theory. – N.Y.: Prentice Hall, Inc. – 1952.
23. Lukiyants B.A., Matulka D.V., Grygorchak I.I. Quantum mechanic tunneling and efficiency of faraday current-generating process in porous nanostructures//Condensed Matter Physics. – 2011. – Vol. 14.
24. Luryi S. Quantum capacitance devices//Applied Physics Letters. – 1988. – Vol. 52. – P. 501-503.
25. McGraw J., Bahn Christian S., Parilla Philip A., Perkins John D., Readey Dennis W., Ginley David S. Li ion diffusion measurements in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Li(Co<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O<sub>2</sub> thin-film battery cathodes //Electrochimica Acta. – 1999. – Vol. 45. – P. 187-196.