

31.2
H-25

**Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М.,
Григорчак І.І., Миронюк І.Ф.**

**НАНОМАТЕРІАЛИ
В ПРИСТРОЯХ ГЕНЕРУВАННЯ
І НАКОПИЧЕННЯ
ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ**

**Івано-Франківськ
2007**

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника

Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М.,
Григорчак І.І., Миронюк І.Ф.

**НАНОМАТЕРІАЛИ
В ПРИСТРОЯХ ГЕНЕРУВАННЯ
І НАКОПИЧЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ**

НБ ПНУС



723765

Івано-Франківськ
2007

Друкується за рішенням Вченої ради
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

Рецензенти:

д-р фіз.-мат. наук, проф. Б.А.Лукинець,

д-р фіз.-мат. наук, проф. З.В.Стасюк

Редактори:

073 Остафійчук Б.К. і ін.

НАНОМАТЕРІАЛИ В ПРИСТРОЯХ ГЕНЕРУВАННЯ І НАКОПИЧЕННЯ
ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ / Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Григорчак І.І.,
Миронюк І.Ф. / Івано-Франківськ: Видавничо-дизайнерський відділ ЦІТ
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
2007. – 206 с.

Іл. 112, табл. 16, бібл. 195 найм.

Розглянуто фізико-хімічні основи інтеркаляційних процесів у низько-
розмірних та наноструктурних системах. На конкретних прикладах нано-
матеріалів, отриманих і досліджених авторами (нанодисперсні оксиди кремнію,
титану, синтетичний силікат магнію), встановлено ряд закономірностей
проходження інтеркаляційних процесів у даних матеріалах.

Представлені оригінальні результати свідчать про те, що шляхом термо-
хімічної та лазерної модифікації нанопористого вугілля, отриманого з
фруктових кісточок, можна цілеспрямовано змінити його фізико-хімічні
властивості й використовувати таке вугілля для формування електрохімічних
суперконденсаторів.

У монографії наведені результати практичного застосування досліджу-
ваних матеріалів у літєвих джерелах живлення та молекулярних накопичувачах
електричної енергії.

код 02125266
НАУКОВА БІБЛІОТЕКА

ISBN 978-966-640-216-8

Інв. №

© Б.К.Остафійчук, І.М.Будзуляк, І.І.Григорчак,
І.Ф.Миронюк, 2007© ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника, 2007

Передмова

Високі технології вимагають отримання принципово нових
матеріалів, функціональні параметри яких визначаються власти-
востями сформованих відповідним чином нанопор і наночастинок та
процесами, що відбуваються на атомному й молекулярному рівнях у
даних утвореннях. У таких структурах доля атомів, розміщених на
поверхні нанопор і наночастинок, може перевищувати 30 % від їх
загальної кількості при середніх розмірах структурної одиниці не
більшої від 5 нм. Таким чином, унікальні властивості наноматеріалів
визначаються як особливостями самих наноутворень, розміри яких є
меншими за характерні фізичні величини (довжина вільного пробігу
носіїв заряду, джерело Франка-Ріда при утворенні дислокацій, розмір
домена у феромагнетику й т. д.), так і впливом приповерхневих
атомів на електронну структуру матеріалу. Типовими прикладами
наноструктурних систем є нанопорошки, силікати, силікагелі,
аерогелі, полімерні розчини, гелі, колоїди, мікропористі середовища,
золь-гель композити.

Проблема отримання нових функціональних матеріалів актуалізує
завдання ефективного керування їх властивостями, яке можна здійснити
лише в термодинамічно нерівноважних умовах шляхом їх термохімічної
обробки, дією висококонцентрованих потоків частинок, потужного
лазерного випромінювання, інтеркаляцією. Зокрема, інтеркаляція як
процес “конструювання” певних видів наносистем “господар-гість”,
окрім простого розширення кола нових сполук, може приводити до
збагачення вихідних кристалів унікальними, непритаманними їм власти-
востями та відігравати роль множини технологічних підходів і
конкретних операцій, що становлять основу нового рівня фізико-хіміч-
ного модифікування, тобто стати фундаментом нанотехнологій для
низькорозмірних структур.

Сфери застосування інтеркаляційних процесів надзвичайно
широкі. Претендуючи на роль одного з “наріжних каменів” новітніх
нанотехнологій, вони, безумовно, вимагатимуть знань для прогнозо-
ваного вибору виду матеріалів “господарів” із метою їх застосування в
тих чи інших сферах науки й техніки.

Важливо зазначити, що при достатньо інтенсивному впливі
зовнішніх факторів, що переводять досліджувану систему в сильно

нерівноважний стан, можливе створення умов для самоорганізації речовини – одного з дуже цікавих і в той же час маловивчених ефектів. При цьому утворення впорядкованого стану в дисипативних структурах аналогічне до фазового переходу в результаті нестійкості попереднього неупорядкованого стану при критичному значенні деякого параметра системи. У цьому ракурсі важливою структурною складовою наноматеріалів є пори, ступінь дисперсності яких відповідає наномасштабному рівню базисних елементів структури. Таким пористим системам із високим вмістом вільного (незаповненого атомами) об'єму також притаманні особливості, характерні для низькорозмірних дисипативних структур, зокрема, такі як фрактальний опис, нелінійна динаміка еволюції, квантово-розмірні ефекти, які приводять до формування самоорганізованих структур. За своїм впливом на функціональні властивості наноматеріалів пори, починаючи з їх утворення й до формування нерівноважних структур із високим вільним об'ємом, відіграють визначальну роль у створенні нового покоління нанопористих матеріалів.

У пропонованій монографії розглядаються фізико-хімічні основи інтеркаляційних процесів у низькорозмірних та наноструктурних системах. На конкретних прикладах наноматеріалів, отриманих і досліджених авторами (нанодисперсні оксиди кремнію, титану, цеоліти, силікати), експериментально встановлені закономірності інтеркаляційних процесів у даних матеріалах.

Наведені оригінальні результати свідчать про те, що шляхом термохімічної та лазерної модифікації нанопористого вугілля, отриманого з фруктових кісточок, можна цілеспрямовано змінити його фізико-хімічні властивості й використовувати таке вугілля для формування електрохімічних суперконденсаторів.

У монографії подані результати практичного застосування досліджуваних матеріалів у літєвих джерелах живлення та молекулярних накопичувачах електричної енергії.

Розділ І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ІНТЕРКАЛЯЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ У НИЗЬКОРОЗМІРНИХ ТА НАНОДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛАХ

§ 1.1. Основні поняття і терміни

Термін “інтеркалювання” походить від латинського дієслова “intercalare” – вводити, вставляти, добавляти. В органічній хімії його використовують уже понад півтора століття для позначення процесу впровадження речовин у міжшарові простори або поміж плоскі кільця в нуклеїнових кислотах. У фізико-хімії твердого тіла цей термін в основному застосовується для матеріалів із шаруватою кристалічною структурою, причому його й донині необґрунтовано пов'язують або із самим характером процесу (зворотність), або з видом рушійної сили (донорно-акцепторний перенос заряду). Тому з метою узагальнення поняття інтеркаляції як унікального багатогранного фізико-хімічного процесу доцільно трансформувати відоме вебстерівське визначення – “поміщення чого-небудь між чим-небудь іншим” [1] як “впровадження або поміщення “гостьових” компонентів у матрицю-“господар” із наявною чи здатною до формування в ній у ході процесу системою “гостьових” ступенів вільності, що володіє дальнім порядком”. Дане визначення, насамперед, підкреслює, з одного боку, індивідуальність феномену інтеркаляції, а з іншого, – дозволяє виділити представлення, справедливі для всіх типів матриць (одномірні, двомірні, тримірні), характерів процесів (зворотні, незворотні), видів рушійних сил (донорно-акцепторне перенесення, дисперсійна взаємодія, конфігураційний градієнт хімпотенціалу тощо). Згідно з таким визначенням, клатрати, як прояв нового принципу організації хімічної матерії [2] (до речі, дуже близького до біологічної), являють собою інтеркалати з практично нерухомими “гостьовими” компонентами, що взаємодіють із “господарем” в основному за рахунок слабких ван-дер-ваальсових сил.

“Гостьовими” компонентами можуть бути іони, атоми, молекули, гідрато- чи сольвато-комплекси, довільного агрегатного стану речовини. Вважається, що за своєю природою вони повинні бути відмінними від матеріалу-“господаря”, хоч сама ідея можливості

існування однорідних комплексів “господар–гість” має право на життя і обіцяє бути дуже цікавою. Для “гостьових” компонентів використовують термін “інтеркалант”.

Серед усіх термінів, що стосуються речовин, отриманих у результаті інтеркалювання, як справедливо зазначено в [3], слід віддати перевагу терміну “сполуки інтеркалювання”, тобто терміну, що позначає сполуки процесу. Це зумовлено тим, що вони являють собою новий тип сполук, які вирізняються такими особливостями: ступінь заповнення міжшарових просторів інтеркалантом, стадійність, зворотність, а також можливість “сконструювати” на їх основі складні структури за типом гетеропереходів, що неможливо у випадку звичних речовин. На противагу більшості груп традиційних хімічних сполук, які визначаються в умовах статичності на основі співвідношень, що стосуються складу, структури або зв’язків, сполуки інтеркалювання, як група, характеризуються загальними принципами реакції, тобто процесом інтеркалювання, що веде до їх утворення. Тому надалі для сполуки інтеркалювання будемо застосовувати термін “інтеркалат”, якому надамо вищезгадане змістове навантаження.

Для позначення процесу, зворотного до процесу інтеркаляції, будемо використовувати термін “деінтеркаляція”, а одночасну інтеркаляцію двома або більшою кількістю інтеркалантів в одні й ті ж “гостьові” ділянки кристалічної структури матеріалу–“господаря” будемо називати коінтеркаляцією, крім того, процес інтеркалювання, при якому два різні інтеркаланти впроваджуються в різні “гостьові” ділянки, називатимемо біінтеркаляцією, а під реінтеркаляцією будемо розуміти процес інтеркаляції в “гостьові” ділянки після попередньої деінтеркаляції іншотипного “гостьового” компонента з цих ділянок.

Формули сполук інтеркалювання наводяться у випадку, якщо вони точно відомі, користуючись правилами IUPAC. При цьому слід мати на увазі, що така ситуація в інтеркаляційній хімії трапляється дуже рідко. У загальному випадку інтеркалати являють собою нестехіометричні сполуки впровадження зі складними структурами, для яких важко зробити однозначний опис їхнього складу. Останнє зумовлено тим, що в матриці або в інтеркаланті може бути відсутній дальній порядок і вони можуть не володіти постійністю складу навіть у межах декількох елементарних комірок.

Крім того, взаємодія “господар” (Hs)–“гість” (Gs) рідко має однотипний характер, наприклад, частина одного й того ж сорту

інтеркаланту знаходиться в іонізованому стані, утворюючи іонний характер зв’язку, а інша частина – нейтральна, яка може зв’язуватися з матрицею водневим чи ван-дер-ваальсовим зв’язком.

З огляду на вищесказане, в загальному випадку, найбільш доцільним записом формул інтеркалатів є:

$$\prod_{i=1}^n \prod_{j=1}^m (Gs)_x (Hs)^j (Gs)_x, \quad (1.1)$$

де x – кількість іонів, атомів чи молекул інтеркаланту, що припадає на одну формульну одиницю матриці–“господаря”, n , m – відповідно кількість більш електропозитивного й менш електропозитивного сорту “гостьових” компонентів стосовно матриці. У випадках, коли визначення співвідношення між компонентами (особливо це стосується молекулярних форм інтеркаланту складної структури) становить значні труднощі або їхня ідентифікація є несуттєвою в процесах, що розглядаються, формула інтеркалату набуває простішого вигляду:

$$\prod_{i=1}^n (Hs) \langle (Gs) \rangle_x, \quad (1.2)$$

де n – кількість сортів упроваджених “гостьових” компонентів, а x – відображає характер нестехіометричності. Очевидно, що в кожному конкретному випадку дані формули можуть бути уточнені, якщо це можливо або необхідно в рамках завдання, що розглядається.

Пошук кристалічних твердих тіл, придатних для інтеркалювання, є однією з актуальних проблем матеріалознавства, яка визначає нові напрямки досліджень і очікуваний прогрес у даній галузі знань. У фундаментальному аспекті необхідно встановити ті вимоги до властивостей твердого тіла, які дозволять використовувати його в якості матриці–“господаря” при інтеркалюванні. У результаті теоретичних і експериментальних досліджень було встановлено, що інтеркалюванню піддаються тіла з різко анізотропним характером зв’язку, здатні до донорно-акцепторного обміну зарядами з “гостьовими” компонентами, що впроваджуються. Крім того, дані структури повинні бути хімічно й термодинамічно стійкими в процесі інтеркалювання, забезпечувати топотактичність процесу та володіти структурною спорідненістю до симетрії “гостьових” частинок. Проте наступні дослідження [4] показали, що вищенаведене формулювання обмежує не тільки клас можливих претендентів на роль “господаря”, але й звужує різноманітність природи фізичної взаємодії, яка приводить до інтеркаляції. Насправді, експериментальні дані вказують на здатність до інтеркалювання всіх кристалічних твердих тіл, що

поподіють “гостьовими ступенями вільності” або здатні до формування в них “гостьових” позицій, а рушійною силою може служити весь відомий спектр взаємодій від кулонівської до дисперсійної. Однак це не означає, що певний “гостьовий” компонент безпосередньо може інтеркалювати довільну матрицю і, навпаки, остання не обов’язково слугуватиме “господарем” для довільного інтеркалюючого компонента, оскільки можливість утворення тієї чи іншої сполуки інтеркалювання (конкретного виду системи “господар”–“гість”) визначається певними термодинамічними й кінетичними закономірностями.

Види нині відомих кристалічних ґраток, придатних до інтеркалювання, можна розділити умовно на три групи (рис. 1.1 [5]):

- лінійна (наприклад $(\text{SN})_x$, поліацетилен);
- двовимірні (наприклад графіт, тригонально-призматичний TiS_2 , V_3O_8 , Mo_8O_{23} , NiPS_3);
- тривимірні (наприклад перовскіт $(\text{BaTiO}_3, \text{ReO}_3)$, рутил (TiO_2) , гекса- і тригональний оксид вольфраму (WO_3) , блоковий $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$).

У тривимірних ґратках рутилоподібної структури основним складовим елементом є октаедр MeO_6 (Me-3d-, 4d- і 5d-метали відповідно IVB–VIB, VB–VIIB і VB–VIII груп Періодичної системи). Октаедри мають спільні ребра й утворюють ланцюжки вздовж кристалографічної осі С, які з’єднані між собою. Таким чином формується тетрагональна структура, можливі місця розміщення впроваджених атомів в якій лежать уздовж каналів між октаедрами MeO_6 . Існують два типи таких місць: тетраедричні, оточені 4 атомами кисню, і октаедричні, оточені 6 атомами кисню. Два із шести кисневих атомів, що оточують октаедричне місце, розміщені до його центру ближче, ніж решта чотири. Віддаль між атомом кисню і місцем для цих двох атомів менша, ніж віддаль між атомом кисню і місцем для довільних із чотирьох атомів кисню, що оточують тетраедричне місце. Тому довільні атоми в тетраедричних позиціях повинні володіти меншою енергією, ніж в октаедричних.

Крім місць розташування вздовж каналів, існують ще два типи “гостьових” позицій з тетраедричним оточенням. З цими місцями пов’язана дифузія атомів перпендикулярно до каналів. Розрахунки показали [5], що обидва типи позицій мають значно вищу енергію, ніж місця в каналах. У спотворених структурах типу рутилу димеризація атомів металу призводить до нееквівалентності окремих

позицій. Октаедричні місця поділяються на три типи в послідовності 123212321... вздовж каналу, а тетраедричні (на осі каналу) – на два, в послідовності 11221122...

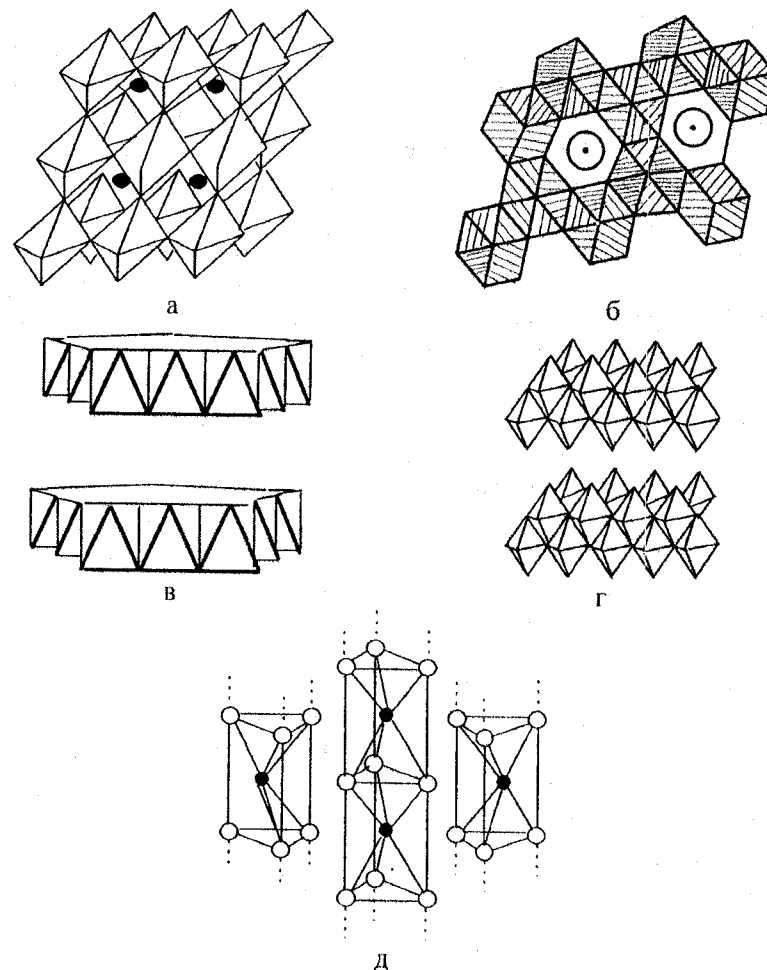


Рис. 1.1. Схематичне зображення типів кристалічних ґраток різної розмірності. Каркасні структури: WO_3 (а), Nb_3S_4 (б) (кружками показано “гостьові” позиції); шаруваті структури TiS_2 (в), MoO_3 (г); ланцюжкова структура NbSe_3 (д)

Кристалічна структура двомірних ґраток дихалькогенідів перехідних металів являє собою набір щільно упакованих площин халькоген–метал–халькоген, розташованих уздовж кристалографічної осі *C*. Через слабкість ван-дер-ваальсових зв'язків між сусідніми площинами халькогенів шари легко розділяються і багато атомів або навіть великих органічних молекул можуть бути “розселені” між шарами Ван-дер-Ваальса. Елементарна комірка цих структур може вміщувати один або два $X-Me-X$ -шари [6, 7], в яких доступні для впровадження атомів позиції знаходяться між парами щільно упакованих атомних шарів. На один атом перехідного металу припадає одне октаедричне і два тетраедричні місця. Октаедричні позиції утворюють трикутну ґратку з постійною a (віддаль $Me-Me$ в площині для MeX_2), а тетраедричні – сотову з відстанню між найближчими сусідами $a\sqrt{3}$, якщо знехтувати зміщенням почергових тетраедричних місць над і під площиною октаедричних позицій. Заповнення всіх позицій атомами A дає формулу A_xMeX_2 з $x = 3$. У деяких системах впровадження площини $X-Me-X$ піддаються ковзанню, що призводить до розміщення атомів халькогену в лінії вздовж осі *C*. Це дає пористу ґратку з двома тригонально-призматичними місцями на один атом перехідного металу.

І, зрештою, група лінійних ґраток характеризується наявністю “гостьових” позицій, які утворюють одномірні канали.

За хімічним складом матеріали-“господарі” можна поділити на прості, або елементарні (графіт, Bi , Sb), бінарні (TiS_2 , $NbSe_3$, PbI_2 , Ag_2F , MoO_3 і т. п.), потрійні ($NiPS_3$, $FeOCl$, $TlInSe_2$ й інші) та сполуки більш складної будови ($HTiNbO_5$, $Sn(HPO_4)_2$, слюди $K_xAg_6Si_{1-x}Al_xO_{10}(OH)$), а за електронною структурою на метали (наприклад Bi , Sb), напівпровідники (ZrS_2 , $TlInSe_2$, ...) й діелектрики (TiO_2 , глинисті мінерали тощо). Серед вищеперелічених факторів тип кристалічної ґратки, хімічний склад і електронний енергетичний спектр є трьома основними чинниками, які визначають здатність відповідного матеріалу-“господаря” до інтеркаляції певним видом частинок-“гостей”, максимальну величину його “гостьового” навантаження, оборотність, стабільність при даному способі впровадження.

Різноманітність сортів “гостьових” компонентів, які можуть бути впроваджені при інтеркалюванні, практично необмежена. За своєю фізико-хімічною природою це можуть бути протони, іони, атоми,

молекули, гідрато- чи сольватоконплекси, хімічні речовини довільного агрегатного стану. Їх зручно розділити на три основні групи згідно з характером і величиною електронної спорідненості або структури верхніх валентних орбіталей так:

- чітко виражені донори електронів (*s*-елементи Періодичної системи: Li , Na , K , Rb , Ca , Ba ; гідразин, аміак, луги Льюїса й т. п.);
- сильні акцептори електронів (*p*-елементи Періодичної системи: F , Cl , Br , I ; неорганічні- $SbCl_5$, AsF_6 і органічні – бензонітрил);
- компоненти проміжної окисно-відновної дії (*d*-елементи Періодичної системи: Cu , In , Co , Ni ; неорганічні – $AlCl_3$, $InCl$ і органічні – антрацен, $TCNQ$ – молекули, а також структури з просто-рово розділеними донорно-акцепторними центрами (цвіттер-іони, органометали типу перилену)).

Проте даний поділ є досить умовним. Одна й та ж частинка-“гість” (особливо це стосується третьої групи) для одних матеріалів-“господарів” може виступати як донор, а для інших – як акцептор електронів чи зберігати свою електронейтральність. Крім зазначених особливостей “гостьових” компонентів, на їх впроваджуваність у певну кристалохімічну структуру і властивості отримуваних інтеркалатів помітно впливає їхня геометрична будова, розміри, поляризовуваність і поляризаційна здатність.

§ 1.2. Методи інтеркалювання

Питання про способи інтеркаляції, тобто про методи отримання інтеркальованих матеріалів, є дуже важливим у першу чергу з огляду на те, що інтеркалати – це сполуки процесу. Іншими словами, не виключається можливість ситуації, в якій при всіх інших однакових умовах вид і властивості інтеркалатів визначатимуться способом їх отримання.

Найбільш поширені методи інтеркалювання можна розділити на три основні групи:

- термічно-експозиційну – пряме експонування матеріалу-“господаря” в пароподібному чи рідинному середовищі впроваджуваної речовини-“гостя”;
- хімічно-селективну, згідно з якою кристал, що інтеркалюється, поміщається в середовище (найчастіше в рідину), яке виділяє впроваджуваний компонент, без коінтеркаляції декомпозиційованої основи;

електрохімічну, при якій матеріал-“господар” інтеркалюється іонізованими атомами або молекулами при катодній чи анодній поляризації з твердого електроліту або його розчину.

У хронологічному аспекті методи першої групи були першими, за допомогою яких отримувалися сполуки інтеркалювання. Вони є досить простими, зручними в контролі за параметрами процесу й дозволяють одержувати широкий спектр систем “господар”–“гість”. Практично більшість відомих інтеркалатів синтезовано саме цими методами. Найпростіший їх різновид полягає в поміщенні матеріалу в рідинне чи пароподібне середовище впроваджуваної речовини, які знаходяться при однаковій температурі. У цьому випадку параметрами процесу будуть температура (яка в пароподібному середовищі визначатиме й тиск насичених парів) та тривалість експозиції. Удосконалений варіант описаного способу, який дає змогу розширювати різновиди отримуваних інтеркалатів за рахунок підвищення його прецизійності, полягає в накладанні градієнту температур на систему: матриця–інтеркалант. При цьому, як правило, температура матриці підтримується вищою, ніж температура інтеркаланту, щоб запобігти конденсації його на зразку. Тут додатковим параметром процесу виступатиме різниця температур “господаря” і “гостя”. Найчастіше дану групу методів використовують для інтеркалювання матеріалу-“господаря” органічними молекулами, сильними окислювачами, молекулами водню чи іншими “гостьовими” компонентами з низьким тиском парів за нормальних умов. Саме цим методом синтезовано унікальні речовини-сполуки інтеркалювання графіту з *n*-стадійним упорядкуванням [8]. Схема установки цього різновиду термічно-експозиційних методів інтеркалювання зображена на рис. 1.2.

Проте при застосуванні термічно-експозиційної групи методів потрібно враховувати, принаймні, два типи явищ, що впливають на фізичні властивості вихідних матеріалів, особливо – напівпровідників. По-перше, у випадках, коли необхідно підвищувати температуру матеріалу-“господаря”, щоб проінтеркалювати його відповідним видом частинок-“гостей”, треба враховувати не тільки температуру його плавлення, але і вплив термічного відпалу на властивості неінтеркальованого матеріалу-“господаря”. По-друге, необхідна в більшості випадків довготривала витримка в середовищі інтеркаланту (особливо в хімічно активному) вимагає врахування можливих змін стану поверхні, зокрема, в матеріалах із високим ступенем ненасиченості поверхневих зв'язків.

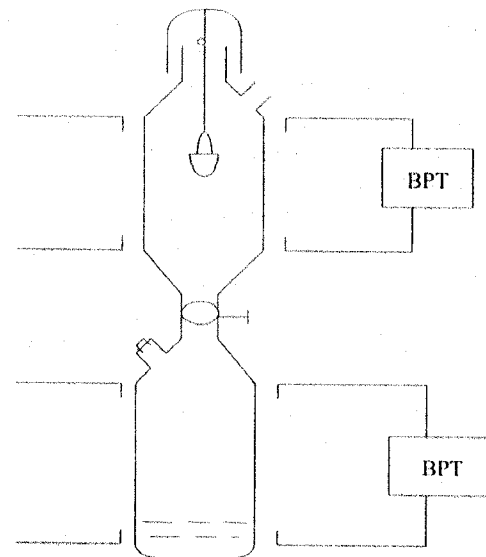
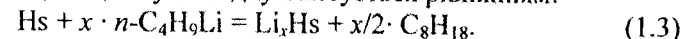


Рис. 1.2. Схема термічно-експозиційного способу інтеркалювання (ВРТ – високоточний регулятор температури)

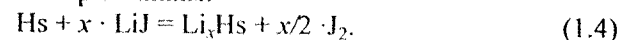
Друга група методів – хімічно-селективних – також часто використовується для отримання сполук інтеркалювання. Особливо це стосується випадків, коли не бажано підвищувати температуру зразка або коли термічно-експозиційні методи не дають очікуваного результату. Їх суть полягає в тому, що матеріал, який потрібно інтеркалювати, витримують в елементногенному розчині, як правило, при кімнатній температурі. Найчастіше такими середовищами, що виділяють впроваджуваний компонент, виступають:

– 0,1–1,6 молярні розчини *n*-бутиллітію ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$) в гексані. Реакція інтеркаляції в цьому випадку описується рівнянням:



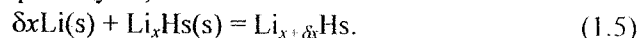
У залежності від значень x час експозиції може становити від 0,1 до 24 годин;

– розчин йодиду літію в чотирьохлористому вуглеці. Реакція впровадження описується рівнянням:



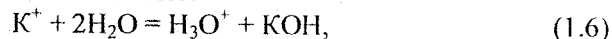
Час експозиції складає 1–24 години. Йод, який виділяється в ході цієї реакції, розчиняється в CCl_4 . Для того щоб переконатися, що реакція завершилася з максимальним літєвим навантаженням, із зони реакції забирається відстояна рідина й додаються свіжі реактиви CCl_4 і LiI з наступним перемішуванням. Процес повторюється до того часу, поки не припиниться виділення йоду, після чого продукт реакції промивається великою кількістю ацетону.

Основними параметрами хімічно-селективних методів інтеркалювання є тривалість експозиції, концентрація елементогенного розчину та температура. Найчастіше дані методи використовуються для інтеркалювання при кімнатній температурі атомами сильних відновлювачів (Li , Na , K , Cs , Rb) або молекулами сильних окислювачів (Cl_2 , Br_2). Одна з особливостей використання методів цієї групи полягає в селективності інтеркалюючого елемента щодо окисно-відновних властивостей матеріалу-“господаря”. Наприклад, у [9] було встановлено, що літіювання кристала з розчину йодиду літію, що приводить до утворення Li_xHs і J_2 , можливе термодинамічно лише тоді, коли величина потенціалу відповідної реакції в гальванічному елементі перевищує 2,8 В:



Відповідне значення потенціалу при літіюванні з *n*-бутиллітію значно менше і становить ≈ 1 В. Іншою особливістю хімічно-селективних методів, як і в попередній групі, є необхідність відстежувати зміну хімічного стану поверхні.

З розглянутої групи методів окремо слід указати на такий їх різновид, як іонно-обмінна інтеркаляція. Вона застосовується для тих матеріалів, які у вихідному стані в місцях “гостьових” позицій мають структурні елементи (катіони чи аніони). Це, наприклад, певні види слюди, KBiO_3 й інші. Іонно-обмінна інтеркаляція проводиться шляхом поміщення матеріалів-“господарів” у розчин, іони якого можуть обмінюватися з іонами твердого тіла. Наприклад, [10] слюда флогопіт при зануренні у воду може здійснювати обмін міжшарового іона калію на іон оксонію за схемою:



аналогічно іон калію з KBiO_3 може обмінюватися на іон водню у 18-молярному розчині H_2SO_4 з утворенням, при цьому, протонного провідника [11].

Наукове обґрунтування електрохімічної інтеркаляції було здійснено порівняно недавно. Її суть полягає в тому, що отримання інтеркалатів проводять шляхом поляризації матеріалу-“господаря” в електрохімічній комірці (рис. 1.3) або при розряді гальванічного елемента, в якому один з електродів виготовлений з речовини, яку інтеркалюють.

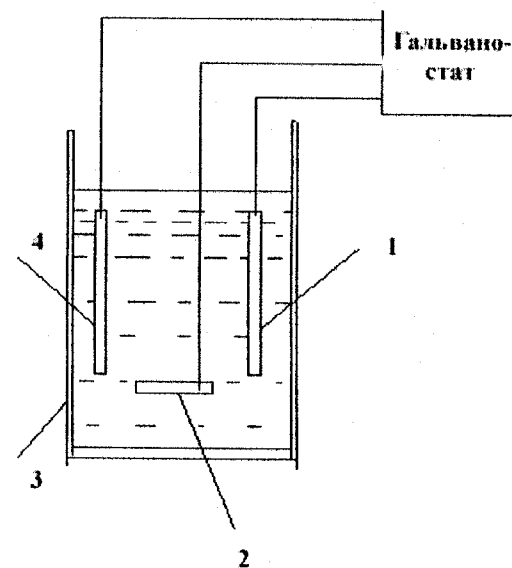
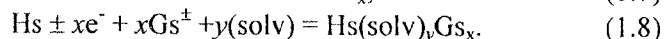
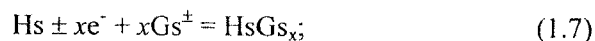


Рис. 1.3. Схема електрохімічного способу інтеркалювання: 1 – поляризовуючий електрод; 2 – електрод порівняння; 3 – індиферентна комірка; 4 – електрод із матеріалу-“господаря”

Методи електрохімічної інтеркаляції дозволяють безпосередньо пов'язувати параметри електрохімічних комірок із властивостями утворюваної сполуки інтеркалювання. Даними методами можна отримувати практично необмежений клас інтеркалатів, причому навіть при низьких ($-50 \div -60^\circ\text{C}$) температурах, тому з їх допомогою можна досліджувати вплив температури вихідної матриці на процес інтеркаляції і властивості інтеркальованих матеріалів. Крім того, електрохімічними методами можна синтезувати сполуки, які не можна отримати іншими методами. Насамперед це стосується нового класу структур “господар”–“гість”, в яких “гостьовий” компонент

являю собою гідратовані чи сольватовані іони, цілі сольватоконплеси й асоціати. Вітінхем у патентній заявці [12] сформулював режими електрохімічної інтеркаляції дихалькогенідів перехідних металів формули MZ_x (M -Ti, Zr, Hf, Ta, V, Nb, Mo; Z -S, Se, Te; $x = 1,05-2,05$) катіонами елементів Li, Na, K, Cu, Ag з водних і неводних розчинів електролітів. Одночасно й незалежно від нього одним з авторів монографії були сформульовані умови й режими інтеркалювання більш широкого кола матеріалів, що включали нові сполуки-“господарі”, зокрема, сполуки $A^{III}B^{VI}$ і $A_2^VB_3^{VI}$ з катіонами й аніонами з водних і неводних розчинів електролітів [13]. Будучи прецизійним способом інтеркалювання, електрохімічна інтеркаляція вимагає проводити контроль процесу за величиною струму поляризації, її тривалістю, концентрацією розчину електроліту та його хімічним складом, величиною рН і наявністю сторонніх домішок в електроліті й температурою. Проте практично незалежними параметрами будуть перші два, в той час як три останні, як правило, входять у постійну конкретного процесу. Електрохімічна інтеркаляція може описуватися двома видами рівнянь відповідно для впровадження десольватованих і сольватованих іонів (знак “+” відповідає катіонній інтеркаляції, а “-” – аніонній), причому позначення “solv” може означати як сольватоконплеси, так і асоціати:



Слід зауважити, що в якості “гостя” (Gs) можуть виступати не тільки іони елементів, але й позитивно або негативно заряджені радикали й молекули. Так, у роботі [14] повідомляється про впровадження в дихалькогеніди перехідних металів радикалів TCNQ.

Оскільки електрохімічні способи інтеркаляції є найбільш чутливими до впливу зовнішніх чинників, то для коректного їх опису необхідно врахувати такі обставини:

- матеріал-“господар” повинен бути хімічно й електрохімічно індиферентним у використовуваних ділянках потенціалів поляризації (принаймні, побічні реакції мають бути мінімізовані). У протилежному разі будуть зміни хімічних і фізичних властивостей окремих ділянок матриці матеріалу-“господаря” не зв’язані з їх інтеркалюванням, а отже, визначення ефекту інтеркаляції за струмом реакції впровадження буде некоректним;

- для запобігання в більшості випадків розкладу електроліту і, тим самим, усунення неоднотипності впроваджуваних частинок, густини струмів поляризації повинні бути такими, щоб потенціал електрода не перевищував потенціалу електрохімічної декомпозиції електроліту;

- у ряді випадків для забезпечення постійності заданого процесу впровадження необхідно контролювати зміну рівноважного електродного потенціалу, щоб запобігти настанню стадії газовиділення (наприклад, при інтеркаляції протонами, аніонами хлору, бромиду тощо);

- оскільки при електрохімічній інтеркаляції процеси можуть проходити, як відзначено вище, двома чином для визначення напряму процесу, слід належним чином контролювати концентрацію електроліту, хімічний склад його розчину, рН і температуру. При цьому слід мати на увазі, що входження простого чи сольватованого іона залежить від виду матеріалу-“господаря” і концентрації електроліту. Так, наприклад, при інтеркалюванні TaS_2 із сильно розбавленого розчину H_2SO_4 впровадження водню супроводжується коінтеркаляцією води [15]. Однак при переході до більш концентрованих розчинів або при інтеркалюванні $NbSe_2$ вона практично не проявляється. Узагалі, як правило, в більш концентрованих розчинах сольватованість (гідратованість) іонів зменшується. Крім того, для подолання входження сольватних оболонок слід вибирати розчинники з найменшою сольватуючою здатністю (наприклад, органічний розчинник – тетрагідрофуран) і працювати в ділянці невисоких густин струму.

Незважаючи на те, що головною ознакою протікання електрохімічної інтеркаляції є значна зміна розмірів вихідної матриці матеріалу-“господаря”, все ж для коректної ідентифікації виду отриманого інтеркалату слід залучати більш інформативні методики фізико-хімічного аналізу: ІЧ-спектроскопію, мас-спектрометрію, ядерний магнітний резонанс, рентгенодифрактометрію, радіоізотопний метод та інші.

§ 1.3. Структурні аспекти інтеркалювання

Ураховуючи велику кількість видів матеріалів-“господарів” і “гостьових” компонентів, доцільно узагальнити відомі результати й визначити ті основні тенденції, в межах яких можлива структурна модифікація вихідних матеріалів при інтеркалюванні. Аналогічний

підхід буде застосований і до висвітлення впливу інтеркаляції на фізико-хімічні властивості в наступних пунктах цього розділу.

При цьому ми будемо дотримуватися вищенаведеного визначення інтеркаляції, згідно з яким інтеркаляція – це процес, суть якого не детермінується кінцевим видом і властивостями продукту процесу, а закінчується утворенням системи “господар”–“гість” із наданням їй певного спектра фізико-хімічних взаємодій, які й визначають кінцевий продукт процесу. Незалежно від виду і властивостей, кінцевий продукт є результатом інтеркаляції.

У кристалохімічному аспекті мінімізація енергії взаємодій у системі “господар”–“гість” може завершуватися на стадії утворення певного виду сполуки інтеркаляційного впровадження або призводити до часткової чи повної перебудови вихідної кристалічної структури навіть із можливістю її аморфізації або розчинення з утворенням гомогенного розчину. В усіх цих випадках утворені сполуки інтеркаляційного впровадження являють собою попередній стан для можливого довільного виду взаємодії.

Зміна кристалохімічної структури вихідної матриці визначається співвідношенням геометричних розмірів “гостьових” компонентів і позицій для їх розміщення, а також їхніми структурними особливостями; характером та величиною взаємодії “гість”–“господар”; пружними властивостями кристалічної матриці. Для мінімізації енергії системи “господар”–“гість” необхідно, щоб кількість зв’язків “гостьових” компонентів із матрицею була максимальною, а її симетрія – найвищою. Це, у свою чергу, може накладати обмеження на кількість та орієнтацію “гостьових” частинок, необхідних для компенсації роботи, затраченої на зміну кристалічної структури, якщо інші вклади у зміну вільної енергії менші від структурного фактора. У протилежному випадку спостерігатиметься менш детермінований зв’язок між “гостьовим” навантаженням, орієнтацією молекул у “гостьових” ділянках і зміною кристалічної структури.

Якщо абстрагуватися від впливу характеристик кристалічних матриць і електронної будови “гостьових” компонентів, то геометричні розміри останніх переважно корелюють із величиною зміни кристалічної ґратки, хоч не завжди такі зміни піддаються однозначному аналізу. Наприклад, малі частинки–“гості”, зокрема Li, Na, K, Br₂, F₂, в основному в значно меншій мірі розширюють кристалічну решітку, ніж великі органічні молекули [5, 7, 16]. У той же час Li в

дихалькогенідах перехідних металів збільшує віддаль між шарами, а в діоксиді кобальту спостерігається її зменшення при зростанні ступеня літєвої інтеркаляції [17]. Аналогічну ситуацію помічаємо і при інтеркалюванні диселеніду титану сріблом [18], а в графіті деякі донори зменшують віддаль між графеновими шарами, а ізохорні їм акцептори її збільшують [3]. Таким чином, величина й характер зміни структури в більшості випадків інтеркалювання “гостьовими” компонентами, геометричні розміри яких (з урахуванням деформаційних внутрікристалічних ефектів) менші в певних напрямках від відповідних розмірів “гостьових” позицій вихідного кристала, визначатимуться, головним чином, особливостями взаємодії “гість”–“господар”, зокрема, збільшенням чи зменшенням перекриття валентних орбіталей впроваджуваних частинок і суміжних зон матеріалу–“господаря”. У шаруватих структурах таку модифікацію спостерігати найзручніше. У них, як правило, відбувається зміна тільки параметра ґратки c (перпендикулярно до шарів), в той час як уздовж кристалографічної осі a в переважній більшості вона мала.

Найменше розширення кристалічних ґраток спостерігається при інтеркалюванні літієм, натрієм, калієм. Зміна параметра ґратки c для дихалькогенідів перехідних металів із літієм при одномолярному “гостьовому” навантаженні ($x=1$) не перевищує 0,52 [19], а для шаруватих напівпровідників InSe та GaSe вона ще менша – 0,1 – 0,3 Å [20, 21]. При цьому найбільш швидка зміна віддалі між шарами з ростом концентрації лужних металів спостерігається на початкових етапах впровадження. Це, напевно, одна із загальних властивостей інтеркаляції, що відображає взаємозв’язок структурної модифікації з характером зміни ступеня іонності впровадженого інтеркалянту. У цих структурах також спостерігається кореляція між зміною величини c й атомним (іонним) радіусом впроваджених s -елементів. Аномальне розширення кристалічної ґратки при інтеркалюванні лужними металами відмічено лише у випадку термічно-експозиційного впровадження Cs в шаруваті метали вісмут і сурму. Тут відношення параметра ґратки після й до інтеркаляції C_{int}/C_0 становило 4,8 [22].

В амфотерних матрицях (таких як графіт) при інтеркалюванні лужними металами виявлено збільшення міжплощинної віддалі такого ж порядку, як і в дихалькогенідах перехідних металів [23], проте p -елементи значно сильніше розширюють кристалічну ґратку. Так, електрохімічне впровадження аніонів фтору у високоорієнтований

піролітичний графіт приводить до збільшення віддалі між графеновими шарами у 2,3 раза. Аналогічне (у 2,4 раза) розширення графіту зафіксовано при його інтеркаляції фторводневими аніонами HF_2^- [24]. Інші акцептори, такі як AlCl_3 , CuCl_2 , ICl , Br_2 , SbCl_5 , розширюють кристалічну ґратку графіту вздовж осі С у 2–3 рази [25].

Ще більш суттєвих змін початкової структури кристалів-“господарів” можна добитися при їх інтеркалюванні органічними молекулами. У залежності від їхньої орієнтації в ділянках Ван-дер-Ваальса міжплощинна відстань може зрости від 2 до 20 разів. Максимальне зростання характерне при впровадженні довголанцюжкових молекул. Вони розміщуються практично перпендикулярно до шарів у декілька ярусів, що пояснюється енергетичною необхідністю упаковки максимальної кількості молекул. Так, у гранично інтеркальованих матеріалах TaS_2 і PbI_2 [26] відповідно *n*-октадециламін і *n*-дециламін розміщуються у два й чотири шари, збільшуючи міжплощинну віддаль на 54 і 66,56 Å. При менших значеннях довжини ланцюжка C_4 – C_9 (наприклад, аліфатичні аміни) молекули починають орієнтуватися самостійно під певним кутом до шарів акцепторів електронів, а розташування амінів із короткими ланцюжками (метиламіни) здійснюється таким чином, щоб їхня найдовша вісь була паралельна до цих шарів [19]. Для органічних донорних молекул іншого класу – компактних циклічних (піперидін, анілін, хінолін) – уже не спостерігається такої чіткої залежності між величиною зміни міжплощинної відстані й розміром молекули в напрямку атома азоту. Практично, маючи незначну відмінність за зазначеним стеричним фактором інтеркалантів, зміна відстані між шарами PbI_2 суттєво відмінна і становить 7,3 Å (з піперидіном), 13,04 Å (з аніліном) і 23,02 Å (з хіноліном) [26]. Таким чином, стеричний фактор може тільки параметрично впливати на тенденцію зміни вихідної кристалічної ґратки. Найбільш імовірно, що такий самий вплив матиме місце окремо на хімічну природу “господарів” і окремо – “гостей”, оскільки не виявлено суттєвої різниці в модифікації кристалічних структур для різних типів матеріалів-“господарів” і “гостьових” компонентів: збільшення міжшарової відстані в межах 6–8 Å характерно для SnSe_2 <кобальтоцен> [27], CdPS_3 <фероцен> [28], FeOCl <перилен> [29], а в межах 18–20 Å – для $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2$ <аліламін> [30], BiI_3 <піперидін> [31] і Ag_2F <бензонітрил> [32]. Зауважимо, що останні з двох сполук впровадження відмінні як за типом “гостей” (піперидін – донор електронів,

бензонітрил – акцептор), так і за фізичною природою атомів, з яких утворені шари (Ag – метал, I – галоген). Таким чином, можна вважати, що тенденція зміни кристалічної структури матеріалів-“господарів” визначається, головним чином, характером багаточастинкових взаємодій в системі “господар”–“гість”, включаючи явну функціональну залежність від енергії обмінної взаємодії “гість”–“гість” та “господар”–“гість”. Залежність від таких параметрів, як стеричний фактор, пружні властивості вихідної матриці, окисно-відновна природа “гостьових” компонентів, в основному, має параметричний, опосередкований характер. Наприклад, у конкретному матеріалі-“господарі” різниця в характері багаточастинкових взаємодій після впровадження різних за енергетичною структурою малих і великих частинок-“гостей” приводитиме до того, що для максимальної мінімізації енергії системи перші розмістяться в декілька шарів, значно розширивши кристалічну ґратку, в той час як для других у цьому не буде потреби, а отже, ґратка буде менш zdeформованою. Проте в ряді випадків окремі неявні параметри для кінетичних характеристик процесу інтеркалювання можуть стати явними й навіть визначальними.

Симетрія вихідної кристалічної ґратки в результаті інтеркалювання може не змінюватися, піддаватися політипним і фазовим змінам чи навіть стати повністю аморфною. Наприклад, LiTiS_2 і всі інтеркальовані селеніди металів IV групи мають 1Т симетрію, якою володіють і неінтеркальовані системи. Однак для LiZrS_2 була виявлена симетрія 3R, причому мала місце фазова зміна від 1Т до 3R симетрії при $x = 0,25$. На думку Мак Кінно [1], це може відбуватися за рахунок більш слабого кулонівського відштовхування між атомами металів у 3R-структурі, в якій всі сусідні атоми металів розміщені за схемою $(\text{AbC}[\text{a}]\text{BcA}[\text{b}]\text{CaB}[\text{c}]\text{AbC}...)$, де $[\text{a}]$, $[\text{b}]$, $[\text{c}]$... – атоми лужного металу, на протигагу більш сильному відштовхуванню в 1Т-модифікації, де всі атоми металу розміщені безпосередньо один над другим. Стійкість 1Т-структури в LiTiS_2 , LiTiSe_2 , LiZrSe_2 , ймовірно, виникає внаслідок малого розміру атома Ті в першому випадку й більшого розміру атома Se в інших сполуках, ураховуючи сильне екранування атома металу оточуючим октаедром халькогенів. Більш ковалентна природа TiS_2 і TiSe_2 також впливає на зменшення впливу кулонівського відштовхування. Проте час структурної реорганізації, пов’язаної з переходами в середині політипу, які змінюють коорди-

націю атомів, незважаючи на термодинамічну вигоду, ймовірно, буде дуже великим через високе значення енергетичного бар'єра цього процесу [33].

Різні тенденції видозміни кристалічної ґратки матеріалів-“господарів” характерні і для сполук більш складної хімічної будови. Так, для шаруватих монтморилонітів віддаль між шарами при впровадженні одного, двох чи трьох шарів води становить, відповідно, 12 Å, 15 Å, 19 Å, тоді як для ґраткових або каналних цеолітових структур значної дисторсії кристалічної ґратки не виявлено [34].

Наявний спектр багаточастинкових взаємодій “гість”–“гість” і “господар”–“гість” у кожному конкретному випадку визначатиме не тільки зміну вихідної кристалічної структури, але й характер локалізації та впорядкованості “гостьової” підсистеми. На її впорядкованість помітно впливає структурна досконалість кристалу-“господаря” та використовувані методи впровадження. Можна виділити два способи локалізації впроваджених частинок-“гостей”: розміщення їх у “гостьових” позиціях і локалізацією поза ними, тобто в шарах чи каркасі вихідної структури, причому останнє відноситься не тільки до випадку заміщення за рахунок хімічної реакції в системі “господар”–“гість”, але в ряді випадків може реалізовуватися на стадії утворення сполуки інтеркаляційного впровадження. Така незвичайна ситуація спостерігається при інтеркалюванні водню в дисульфід танталу. Введені протони в 1T-TaS₂, (сполука H_{0,33}TaS₂) розташовані в тетраедричних позиціях щілини Ван-дер-Ваальса, а в 2H-TaS₂, (H_xTaS₂) вони займають положення всередині шару [35]. З термодинамічної точки зору не виключаються випадки і змішаної локалізації інтеркаланту. Проте сьогодні не відомі експериментальні роботи, в яких було б знайдено такий стан.

За способом упорядкування “гостьових” компонентів можна виділити три випадки:

- 1) хаотичне, випадкове розміщення;
- 2) упорядкування в певному напрямку;
- 3) наявність дальнього порядку в довільній частині інтеркалату.

Очевидно, що для розгляду причин і явищ упорядкування ми повинні абстрагуватися від структурної недосконалості вихідних матриць, яка в реальних випадках може значно поповнювати й так досить широкий клас систем “господар”–“гість” першого типу впорядкованості. До нього належить ряд сполук інтеркаляційного впро-

вадження, в яких у певних температурних інтервалах енергія взаємодії між частинками-“гостями” не має характеру близькодійного відштовхування, а рівень дальнодіючих пружних сил є достатньо низьким [1]. Звичайно, слід виключати точки співмірності в інтервалі значень x , при яких в ідеальній матриці зайняті “гостьові” позиції, кратні n (1, 2, 3). У силу неможливості точного гарантування ідеальності вихідної структури можна тільки на основі багатьох експериментальних даних навести конкретний приклад. На його роль, насамперед, претендуватиме система Li-TiSe₂ [19].

На практиці найчастіше фіксуються процеси впорядкування в певному напрямі. Насамперед це відноситься до матриць із сильно анізотропним характером пружних дальнодіючих сил і екрануванням кулонівської взаємодії. Особливо високий ступінь упорядкування виявлений вздовж шарів інтеркальованих сполук графіту лужними металами першої стадії. Тут проявляється сумірна (2×2) надґратка для “гостьової” підсистеми K, Rb, Cs і ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) – надґратка для Li [3]. Переважно постійні ґратки в прошарку інтеркаланту більші від гексагонального параметра a_0 матриці внаслідок того, що йонні радіуси інтеркаланту і внутрімолекулярних сил зв'язку в основному більші, ніж віддалі між атомами вуглецю в площині шарів графіту. Упорядкування в прошарку інтеркаланту дуже подібне до впорядкування його у вихідному матеріалі. Тому в більшості випадків “гостьова” підсистема і графенові шари неспівмірні, тобто не відповідають один одному за структурою, хоч, звичайно, й має місце локальна кореляція між атомами прошарку і прилягаючим шаром графіту.

Найбільш важко виявити надґратки в літєвих комплексах, імовірно, через не досить високі коефіцієнти дифузії та низькі значення енергії взаємодії Li-Li (~ 2,5 кТ). Рентгенівськими методами встановлено, що тільки в системі Li_xTiS₂ добре проявляється надґратка ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) a при $x = 1/3$ [36, 37]. Більш легко досягнути впорядкування іонів срібла в дисульфіді та дителуриді титану [38, 39], які в цих матрицях характеризуються високою рухливістю. Як стверджують Халлак і Лі [37], поява чи відсутність упорядкування у великій мірі залежить від виду впроваджуваного іона і швидкості його впровадження. Тому електрохімічний метод інтеркалювання є дуже цікавим у тому плані, що дозволяє в широких межах регулювати швидкість впровадження аніонів чи катіонів. Дійсно, нами, застосовуючи метод радіоактивних індикаторів, встановлено тісний

вплив параметрів електрохімічного інтеркалювання s -елементами монокристалів InSe та Gase з розподілом “гостьового” компонента в матриці монокристалів [40, 41]. Для інших випадків більш придатними можуть виявитися рівноважні способи впровадження. Так, термічно-експозиційні методи інтеркалювання виявилися найбільш зручними для реалізації третього способу впорядкування “гостьової” підсистеми, особливо у випадку впровадження органічних молекул. Згідно із [42], знаходячись у кожному міжшаровому просторі PbI_2 , хінолін, ноніламін, дециламін, диметилцетиламін упорядковуються також і в гексагональних площинах, утворюючи надгратки з періодами відповідно $4a_0$, $5a_0$, $6a_0$ і $7a_0$, де a_0 – вихідний період гратки. Молекули піридину в дисульфіді танталу утворюють надгратку вздовж осей C і a з параметрами, відповідно, $9c_0$ і $(2\sqrt{3} \times 13)a_0$ [7, 19].

Розміщення атомів інтеркаланта в тримірних шпінельних фазах Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , Co_3O_4 , LiMn_2O_4 , LiTi_2O_4 і LiV_2O_4 відбувається за тримірною сіткою міжвузельних позицій, утвореною октаедрами зі спільними гранями. Автори роботи [43] вказують на існування композиційних складів $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ з імовірно впорядкованою “гостьовою” підсистемою. Літій і натрій, інтеркальовані у фосфатні вольфрамові бронзи $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ і $\text{K}(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_{2m}$, розміщуються в каналах і місцях їх перетину. Дані про їх упорядкованість чи розупорядкованість відсутні [44]. У цеолітах, які являють собою макропористі кристалічні алюмосилікати, інтеркалант розміщується в клітках або тунелях, що мають розміри від 3 до 10 ангстрем. Яйцевидний простір, який може представляти до 50 відсотків кристалічного об’єму, після вакуумування цеоліту здатний акумулювати різні “гостьові” сполуки як неорганічної (молекулярний йод, аміак), так і органічної (алкени, ароматичні алкени) природи, причому як нейтральні й заряджені [34].

Одним з особливих способів розташування частинок матеріалу-“гостя” є їх стадіювання, коли “гість” входить тільки в деякі з доступних ділянок між шарами кристалічної матриці. Сполуки інтеркалювання зі стадіюванням n -го порядку – це сполуки, в яких впровадження відбулося тільки в кожний n -й міжшаровий простір; тобто індекс n показує, скільки шарів кристалічної структури знаходиться між шарами інтеркаланта (рис. 1.4). У ряді випадків співіснують декілька різних стадій, причому в стані рівноваги вони можуть бути добре впорядкованими.

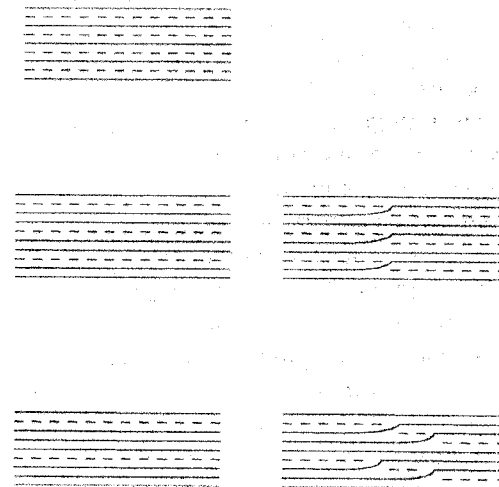


Рис. 1.4. Структура й розвиток стадій при інтеркалюванні графіту.

Знизу вверх: третій, другий та перший ступені

Якщо при стадії n заданий порядок упаковки повторюється регулярно вздовж осі C і при цьому в даному напрямку спостерігається одномірний дальній порядок, то така сполука називається чистою стадією. При кімнатній температурі більшість упродовжених “гостей” утворюють розупорядковані прошарки, а при низьких температурах можливий перехід типу “порядок–безпорядок”, який не міняє стадії сполуки.

Найбільш обґрунтована модель, яка пояснює розвиток стадій при інтеркалюванні, була запропонована для графіту Дюма й Герольдом у 1969 році, а теоретичні роботи Сафрана й Хаманна (1980), Дана й Хаєрінга (1982), Бака й Фергюса (1985) дають її детальне обґрунтування [16, 3]. Згідно з результатами вказаних робіт, впроваджений “гостьовий” компонент може бути присутній в кожній ван-дер-ваальсовій ділянці, причому має місце утворення кластерів для формування острівців або доменів унаслідок взаємодії притягування впроваджених компонентів. При цьому енергія пружної напруги є домінуючою рушійною силою. Певну роль відіграє і кулонівська взаємодія, але для графіту вона не так істотна через екранування Томаса–Фермі, крім випадку, де необхідно визначати кінцевий

рівноважний стан. Дюма й Герольд запропонували також модель унікального явища-перетворення стадій в інтеркальованому графіті, яка зводиться до доказу відсутності плоских вуглецевих шарів макроскопічних розмірів (~ 1 мм); тобто кривизна шарів вуглецю дає можливість руху інтеркалantu в поперечному напрямку, пов'язаному з розповсюдженням кривизни, що і приводить до можливості переходів зі стадії n у стадію m .

Експерименти показують, що графіт найчастіше утворює стадійні інтеркалати, однак явище стадіювання спостерігається і в деяких дихалькогенідах металів [19, 38, 39], шаруватих силікатах [34, 45], триоксиді вольфраму [34]. У дихалькогенідах перехідних металів одиничний кристалоструктурний шар складається з трьох атомних підшарів халькогену-металу-халькогену. Це більш жорстка система, ніж графеновий шар. Тому й рівень дальнодіючих пружних сил, які дають початок розвитку стадій високого порядку, буде нижчий. Відомо також [3], що низька густина графенових шарів сприяє дальньому порядку; індекс стадії в сполуках інтеркалювання графіту може перевищувати 10, тоді як при інтеркалюванні дисульфиду танталу стеариновими амідами виявлено лише другу стадію сполуки. Це пояснюється тим [19], що кінцевою групою стеаринового аміду є CONH_2 , яка характеризує менш сильний характер лугів Льюїса для амідів порівняно з амінами, що приводить до сильної взаємодії з шарами TaS_2 . З точки зору балансу енергій, дана енергія взаємодії є більшою за ту, яка компенсується для довільного можливого ланцюга за рахунок взаємодії шар-шар, як і у випадку стадії II комплексу стеаринового аміду. Ще менша тенденція до утворення стадійних інтеркалатів спостерігається в шаруватих силікатах. У роботі [45] автори стверджують, що правильний опис стадіювання в сполуках інтеркалювання графіту, дихалькогенідів перехідних металів та глинистих мінералів досягається підбором сил притягання і відштовхування.

Таким чином, для кожного типу впорядкування-розупорядкування вузлів кристалічної ґратки, ґратки інтеркалantu, міжшарового розміщення та впорядкування молекулярних осей у міру підвищення температури спостерігається перетворення "порядок-безпорядок", причому кожному різновиду відповідає своя температура перетворення. Внутрішарове впорядкування легко досягається і виявляється в графітових залишкових сполуках, тоді як міжшарове

впорядкування можна забезпечити тільки при строгому контролі за параметрами режимів проведення процесу.

§ 1.4. Фазові перетворення, зумовлені процесами інтеркаляції

Як уже зазначалося, інтеркалати в загальному аспекті є нестехіометричними сполуками. У ділянці концентраційних значень існування x , їх фазовий стан може бути або однофазним, або являти собою почергові сегменти співіснування різних фаз – так званих двофазних ділянок, які, крім усього, можуть бути розділені однофазними (бертоллітними) інтервалами. Під фазою сполуки інтеркалювання слід розуміти стан системи "господар"–"гість", який однозначно описується сукупністю параметрів, в яку входять: хімічний склад, структура, спосіб розміщення "гостьових" компонент та симетрія "гостьової" підсистеми. У залежності від концентрації x і температури спостерігається цілий ряд фазових переходів: неперервних, першого, другого і 2,5 родів. Для їх експериментального виявлення та встановлення їх природи найчастіше використовують методи калориметрії, рентгенофазового аналізу та спектроскопії електродного потенціалу. Найбільш універсальним і доступним є останній [1, 46], оскільки для калориметричного методу характерна невисока точність і відносна складність експериментального обладнання, а рентгеноструктурні методи досліджень не можна застосовувати для аморфних інтеркальованих систем та для випадків, коли ретикулярна електронна густина впроваджених атомів значно менша від такої ж у матеріалі–"господарі". У таких випадках на рентгенограмах практично не фіксують фазових переходів, пов'язаних зі зміною стану "гостьової" підсистеми, якщо при цьому не змінюється положення важких атомів.

Однією з найважливіших задач теорії інтеркаляції є встановлення зв'язку між властивостями підсистем "господаря" і "гостя" та фазовими характеристиками їх співіснування. Проте на сьогодні накопичено недостатньо експериментальних даних для однозначної відповіді на це запитання. Можна лише допускати, що існує певна кореляція між силою зв'язку "господар"–"гість", характером взаємодії "гість"–"гість" та фазовим станом інтеркалantu. Зокрема, при слабкій взаємодії впроваджених атомів як між собою, так і з шарами

кристалічної матриці, та при високих ступенях вільності коливального руху “гостей” найчастіше при нормальних умовах спостерігається однорідний фазовий склад (наприклад, Li_xTiS_2 ($0 < x < 1$) [47]; Cu_xTiS_2 ($0 < x < 0,7$) [48]; графіт, інтеркальований електрохімічно H_2SO_4 , HClO_4 , HBF_4 , H_2F_2 [49]). У багатьох випадках збільшення концентрації впроваджених “гостьових” компонентів призводить до переходу від однофазних до двофазних систем. Так, для $\text{Li}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$ і $\text{Li}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ в інтервалі $0 < x < 1$ параметри системи плавно змінюються з x , що вказує на те, що матеріал знаходиться в одній фазі. У цих концентраційних ділянках добре зарекомендувала себе модель граткового газу, запропонована в [46]. В інтервалі $1 < x < 4$ для $\text{Li}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$ встановлено чотири фази: дві ромбоєдричні, ромбоєдрична з неспівмірною деформацією і триклінна. Ще вужча ділянка x – існування однофазної системи спостерігається в оксидах, у яких “гостьові” позиції утворені атомами кисню, які слабше зв’язані з атомами шару, ніж халькогени чи галогени. Наприклад, літій в літій-марганцевих шпінелях LiMn_2O_4 в ділянці $0 < x \leq 1,25$ існування сполуки $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ приводить до співіснування кубічної і тетрагональної фаз при $0,1 < x < 0,8$ [50]. Ці ж фази співіснують і в літій-залізних шпінелях LiFe_5O_8 , доповнюючи співіснування фаз упорядкованими й розупорядкованими іонами літію і заліза [43]. Ще більшу різноманітність фазових станів демонструє водень, впроваджений у V_2O_5 . Метод спектроскопії електродного потенціалу вказує на існування в системі $\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_5$ у відносно неширокій ділянці $0 < x < 1,7$ аж п’яти різних двофазних ділянок [35]. При переході в ряді лужних металів від Li до Na, K, Rb, Cs, що характеризуються більшою відновною силою, спостерігається тенденція до звуження ділянок існування однорідної фазової системи. Зокрема, за даними роботи [19], K, Rb, Cs і Sr дають ділянки співіснування різних фаз у M_xMoS_2 при $x = 0,4; 0,3; 0,3; 0,2$ відповідно, а Li_xMoS_2 і Na_xMoS_2 характеризуються однофазним станом. Не схильні утворювати однорідні фазові системи при інтеркалюванні сильно поляризуючі іони водню та срібла. У дихалькогенідах перехідних металів із H чи Ag спостерігається існування двофазних ділянок, що чергуються з однофазними. Так, для сполуки інтеркалювання Ag_xTiS_2 ($0 < x < 0,4$) є три однофазних ділянки: $0,05 < x < 0,09$; $0,1 < x < 0,21$ і $0,31 < x < 0,42$. У проміжних інтервалах x виникають двофазні гетерогенні суміші, а при $x > 0,42$ третя фаза співіснує з металічним сріблом [51]. Для

Ag_xNbS_2 ($0 < x < 0,76$) спостерігаються два концентраційні інтервали, в яких фазовий склад однорідний: $0,22 < x < 0,30$ та $0,55 < x < 0,76$ [52]. При всіх інших x співіснують дві фази.

Фазові переходи в системі “господар”–“гість” можуть відбуватися не тільки при зміні ступеня інтеркаляції (x), але і при зміні температури, тиску й т. п. Наприклад, рентгенівськими методами встановлено [53], що в графіті, інтеркальованому молекулами бромю, існує три структури: рідиноподібна ($T > 373$ K), неспівмірна ($T > 350$ K) і співмірна ($T < 350$ K). Автори роботи [54] вважають, що модель однокомпонентної двовірної рідини в анізотропному зовнішньому полі адекватно описує структуру системи інтеркальованого графіту.

Для повнішої характеристики систем “господар”–“гість” необхідно ввести такий параметр, як максимальне “гостьове” навантаження x_m , яким позначатимемо максимальну кількість “гостьових” структурних одиниць, яку можна впровадити на одну формульну одиницю матеріалу–“господаря”. Зауважимо, що під x (як і x_m) слід розуміти параметр процесу інтеркалювання, а тому в ділянках співіснування фаз його не слід ототожнювати із стехіометричним коефіцієнтом певної фази, оскільки у двофазних ділянках при зміні x склад фази залишається сталим, а змінюється тільки її кількість.

Літературні дані вказують на дуже широкий інтервал значень x_m : від сотих долей – при інтеркалюванні NbSe_2 молекулами TCNQ [33], до 6–7 – при впровадженні іонів літію у ванадієві оксиди (V_6O_{13}) [55] та 7–8 для TiO_2 [56]. Природно допустити, що в однакових умовах x_m повинно бути обернено пропорційне розміру “гостьових” частинок, проте, насправді, такої строгої відповідності не спостерігається, а має місце лише загальна тенденція. Наприклад, для дисульфиду танталу досягнуте значення x_m у сполуках інтеркалювання з воднем, літієм, *n*-октадециламіном становить, відповідно, 0,87; 3; 0,66. В останньому випадку виявлено значне розширення кристалічної ґратки, компенсація роботи якого пов’язана з величиною x_m . Досить велике літієве “гостьове” навантаження (до $x = 4$) характерне і для сполук класу $\text{Li}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ [46], $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_5\text{O}_8$ [43] і $\text{Li}_x\text{Ru}_z\text{Mo}_{6-z}\text{Se}_8$ [57] і дещо менше для UO_3 – 1,5 [9] та $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ – 1,25 [50]. Найвужчими концентраційними інтервалами існування сполук інтеркалювання при незмінній матриці володіють $\text{Li}_x(\text{CH})_y$ ($x_m = 0,25$), $(\text{CH})_y\text{I}_x$ ($x_m = 0,25$), Li_xZrNCl ($x_m = 0,29$), Cu_xTiS_2 ($x_m = 0,70$), Ag_xTiS_2 ($x_m = 0,42$), а також

Ni_xTiS_2 ($x_m = 0,5$) [58, 59]. Таким чином, можна стверджувати, що x_m у даній ділянці температур визначається такою його величиною, яка в сукупності з іншими параметрами мінімізує енергію системи “господар”–“гість”. Іншими словами, це означатиме вимогу рівності нулю повної похідної від енергії системи за концентрацією “гостьових” частинок у точці x_m при необов’язковому зануленню в ній її частинної похідної. Цікавим і важливим є те, що існують свідчення [3, 59], які вказують на залежність величини x_m від способу отримання одного й того ж виду сполуки інтеркалювання. Цей факт, а також явна залежність максимального “гостьового” навантаження від температури синтезу до сьогодення практично не вивчалися, хоч вони і становлять значний інтерес для кращого розуміння феномена інтеркаляції.

§ 1.5. Зарядовий стан “гостьової” підсистеми

Одним з основних параметрів, що описують сполуки інтеркалювання, є зарядовий стан “гостьової” підсистеми, який, доповнюючи фазові характеристики, вказує одночасно й на характер зв’язку (іонний, ковалентний, клатратний). Більше того, як випливає з [19, 3, 23, 60], існує безпосередній зв’язок останнього з певними особливостями фазового стану. Процеси передачі заряду від інтеркаланта до матриці чи навпаки в багатьох випадках є рушійною силою інтеркаляції і визначають фізико-хімічні властивості сполук інтеркалювання взагалі й конкретних фаз зокрема.

При утворенні інтеркалатів після досягнення рівноважного стану “гостьова” підсистема може бути нейтральною, додатньо чи від’ємно зарядженою. Відповідно, “гостьові” компоненти або не обмінюються зарядом із матрицею, або виступають донорами чи акцепторами електронів. Одна і та ж “гостьова” частинка в різних матеріалах–“господарях” по-різному проявляє свою здатність до обміну зарядами. Наприклад, атоми літію з чітко вираженими донорними властивостями повністю іонізовані при x_m у графіті (LiC_6), де передача електронів графеновим шарам становить один електрон на один атом літію [61, 62], в той час, як для Li_xTiS_2 повна іонізація “гостьової” підсистеми зберігається лише до $x = 0,8$, а при подальшому рості ступеня інтеркаляції літій залишає деяку густину s-електронів [63, 64].

Як правило, при інтеркалюванні дихальогенідів перехідних металів, йодидів свинцю і вісмуту відповідно Li , Fe , Ni , Co , Ti [65] та донорними органічними молекулами [26] відбувається передача електронів на рівні атомів матриці, компенсуючи їхній додатній заряд, а величина цього переносу залежить від відновлюючої здатності інтеркаланта. Згідно із [65], вона спадає в ряду Ti , Fe , Co , Ni . Крім відновлюваної здатності інтеркаланта, ступінь іонізації “гостьової” підсистеми може визначатися місцем локалізації її компонентів, як це спостерігається при інтеркалюванні CdPS_3 фероценом [28], де енергетично найнижчим вакантним станом для переданого електрона є антизв’язуюча p - p орбіталь, або фазовим станом, що має місце при інтеркаляції графіту та AsF_5 [66]. Заряд, переданий перилом матриці FeOCl , становить $0,11e^-/\text{FeOCl}$ [29]. Серед матеріалів–“господарів” є структури, які легко утворюють сполуки інтеркалювання лише з донорами або лише з акцепторами. Існують і такі сполуки, що з однаковим успіхом інтеркалюються як донорами, так і акцепторами. Останні носять назву амфотерних. Це дуже цікаві об’єкти для вивчення фізики й хімії інтеркалювання.

§ 1.6. Біінтеркаляція і коінтеркаляція

У 1974 році А.Метрот, П.Лагранж і А.Херольд шляхом впровадження металів K , Rb , Cs в уже інтеркальований графіт $\text{H}_{2/3}\text{C}_8$ отримали нові сполуки. Вони містили почергові потрійні шари (одна площина атомів H між двома площинами атомів K і одиночні шари лужного металу). Автори запропонували називати їх сполуками біінтеркаляції [67]. Через дев’ять років були описані нові сполуки інтеркаляції графіту, що містили донори двох видів: чергувалися шари Cs і K . На сьогоднішній день найбільш повно вивчені сполуки біінтеркаляції і коінтеркаляції графіту, які містять дві групи акцепторів або дві групи донорів.

При інтеркаляції хлориду заліза (FeCl_3) в структуру графіт- InCl_3 другої стадії було встановлено, що параметр ґратки \bar{c} близький до значення суми міжплощинних відстаней для відповідної сполуки інтеркалювання графіту першої стадії. На рентгенограмах сполуки графіт- FeCl_3 , AlCl_3 , в порівнянні з рентгенограмами сполуки графіт- AlCl_3 , проявляються декілька піків надструктури з непарними номерами й малої інтенсивності. На основі цього автори [67] роблять

висновок, що друга інтеркалююча галоїдна сполука не може зайняти вільні ділянки між острівками перших впроваджених груп. При цьому був виявлений цікавий ефект дестабілізації однієї галоїдної частинки іншою – інтеркаляція AlCl_3 в сполуку графіт $\langle \text{FeCl}_3 \rangle$ веде до зменшення ступеня переносу заряду між FeCl_3 і графеновими шарами. Якщо в сполуку графіт $\langle \text{CuCl}_2 \rangle$ другої стадії впровадити ICl , то отримується сполука $\text{C}_{10}\text{CuCl}_2 \cdot 0,6\text{ICl}$, в якій хлорид йоду займає вільні від CuCl_2 міжшарові проміжки. Утворюється така послідовність шарів $\text{C-CuCl}_2\text{-C-ICl-C-CuCl}_2\text{-C-ICl-C-...}$, з періодом ідентичності, що дорівнює $16,56 \text{ \AA}$. Сполука біінтеркаляції $\text{C}_{15}\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{ICl}$ з послідовністю шарів $\text{C-CuCl}_2\text{-C-ICl-C-ICl-C-CuCl}_2\text{-C-...}$ отримується аналогічним чином із сполуки графіт- CuCl_2 третьої стадії. У роботі [68] показано, що синтез інтеркальованого графіту з використанням летучих гетерокомплексів дигалогеніду металу (CoCl_2) і газоподібного димеру Al_2Cl_6 значно збільшує швидкість впровадження хлориду кобальту, але, водночас, супроводжується впровадженням (коінтеркаляцією) значної кількості AlCl_3 . Аналіз мікроструктури авторами [68] вказує на розділення CoCl_2 і AlCl_3 по різних доменах, співіснування яких в одному шарі AlCl_3 і FeCl_3 неможливе. Причина такої відмінності в поведінці CoCl_2 і AlCl_3 поки ще не з'ясована. Фази з почерговими шарами CoCl_2 і AlCl_3 можуть бути отримані методом біінтеркаляції, тобто впровадженням наступного виду "гостьового" компонента в структуру графіту, що містить перший компонент. Ці результати свідчать про те, що різниця між біінтеркаляцією і коінтеркаляцією в технологічному аспекті залежатиме від способу отримання, тобто, якщо термодинаміка не забороняє співіснування двох видів компонентів в одному міжшаровому просторі, то при одночасному впровадженні двох компонентів утворюються коінтеркалати, а при почерговому – переважно біінтеркалати.

Сполуки бі- й коінтеркаляції графіту з двома донорами привертають увагу з точки зору можливості спільного впровадження калію і водню. Інтеркалат графіт-лужний метал поглинає водень двома способами – фізичною та хімічною сорбцією. Фізична сорбція протікає при низьких температурах ($< 200 \text{ K}$) і молекули водню стабілізуються з утворенням двомірної конденсованої фази між графеновими шарами, в яких концентрація абсорбованих водневих молекул удвоє перевищує концентрацію атомів лужного металу. При цьому спостерігається сильний ізотопний ефект та розбухання ґратки

вздовж осі C . Активність хемосорбції водню призводить до переносу заряду від основи до водню. Насичені воднем сполуки графіт-калій містять потрібні шари $\text{K}^+ \text{-H-K}^+$ між графеновими шарами [69]. У роботі [70] показано, що в $\text{C}_8\text{KH}_{2/3}$ при $0,41 < x \leq 0,667$ спостерігаються дві фази: перша стадія (C_8K) і $\text{C}_3\text{KH}_{2/3}$, причому остання утворюється в приповерхневих ділянках.

Значну цікавість викликають сполуки бі- або коінтеркалювання графіту з чітко вираженою парою донор-акцептор. В експериментах у роботі [71] вихідними сполуками служили акцепторні інтеркалати графіт $\langle \text{CdCl}_2 \rangle$ і графіт $\langle \text{CoCl}_2 \rangle$, а донорним елементом служить лужний метал, який впроваджувався з пароподібної фази. Автори [71] допускають найімовірнішим почергове розміщення шарів CdCl_2 і K , хоч ними й не було виявлено рентгенівського відбивання від шарів останнього, ймовірно, через відсутність дальнього порядку в його розташуванні в площині. У сполуці графіт $\langle \text{CdCl}_2 \rangle$ четвертої стадії з натрієм на один шар графіту припадає три шари Na , тоді як з бромом – лише один шар Br .

У роботі [72] розроблена технологія отримання сполук коінтеркалювання графіт-калій-тетрагідрофуран, що є новим різновидом сполук інтеркалювання – інтеркалатні сольваток комплекси. Отримано стехіометричні фази $\text{K}(\text{TГФ})_{2,5}\text{C}_{24n}$ і $\text{K}(\text{TГФ})_{1,7}\text{C}_{24n}$, де n – стадія інтеркаляції ($n = 1, 2, 3$). Коли в інтеркальований лужними металами графіт впроваджується органічна молекула, іони лужних металів екрануються і їх зв'язок із площинами графіту порушується. У сполуках, збагачених тетрагідрофураном – $\text{K}(\text{TГФ})_{2,5}\text{C}_{24}$, іони K^+ скоординовані двома або трьома молекулами ТГФ, вертикально розташованими між графеновими площинами. У $\text{K}(\text{TГФ})_{1,7}\text{C}_{24}$ іони калію скоординовані лише однією або двома молекулами ТГФ, що розташовані горизонтально між шарами графіту. У збагачених тетрагідрофураном сполуках віддаль між шарами становить $8,90 \text{ \AA}$, а в збіднених – $7,15 \text{ \AA}$. На жаль, фізичні властивості сполук бі- й коінтеркалювання дуже мало вивчені. За наявними літературними даними, питомий електроопір після бі- й коінтеркаляції акцептор-акцепторними парами змінюється неістотно. Так, після впровадження GaCl_3 або AlCl_3 у другий ступінь графіт $\langle \text{FeCl}_3 \rangle$ питомий опір зменшується всього на 10% [3]. При впровадженні донор-акцепторних пар відмічено вже сильнішу зміну електропровідності, а впровадження калію у другий ступінь сполуки графіт $\langle \text{CdCl}_2 \rangle$ супроводжується ростом питомого опору майже в 3 рази [68].

Нами вперше були отримані та досліджені методом радіоактивних індикаторів сполуки електрохімічного коінтеркалювання лужних металів з In і Mn, які знаходяться в середині ряду напруг у кристалічних ґратках шаруватих кристалів $A^{III}B^{VI}$ [40]. Одне з перших повідомлень про бі- й коінтеркаляцію відразу двома лужними металами дихалькогенідів перехідних металів було зроблено в роботі [73], а парою лужний метал–перехідний метал у роботі [74]. Згідно з даними [74], сполуки $Li_xM_yTiS_2$ ($M = Ti, Fe, Ni$) одержували реакцією n-бутиллітію з M_yTiS_2 . Величина x знаходиться в оберненій залежності до y , причому $x + y < 1$, тобто не всі октаедричні позиції інтеркалату є зайняті. Автори допускають, що склад $Li_xM_yTiS_2$ визначається зонною структурою, а саме – кількістю прийнятих електронів атомами титану матриці. Оскільки Fe і Ni віддають по два електрони, то зрозуміло, що в цій системі $x + 2y \approx 1$. У зазначених матеріалах “гостьова” підсистема не впорядкована й атоми перехідного металу ініціюють ефект, зменшення розширення ґратки порівняно з $LiTiS_2$. Якщо помістити $LiTiS_2$ в атмосферу аргону, насиченого парами води, то за три години віддаль між шарами збільшується до 11,2 Å, що відповідає утворенню фази з гідратованими катіонами між шарами [74]. Зовсім інакше поведуть себе сполуки $Li_xM_yTiS_2$, в яких в аналогічних умовах міжшарова віддаль у них не зростає, а зменшується навіть при малих значеннях $y \leq 0,15$. Зокрема, їх витримка в тій самій атмосфері призводить до зменшення міжплощинної відстані в $Li_{0,75}Ni_{0,15}TiS_2$ від 6,11 до 5,70 Å за одну добу, що свідчить не про гідратацію Li^+ , а про його деінтеркаляцію. Коли ж помістити сполуку $Li_xM_yTiS_2$ у воду, то вона гідратується, аналогічно як і Li_xTiS_2 , до $d = 11,30$ Å. Але, на відміну від останньої, її гідратована форма нестабільна на повітрі, а міжшарова відстань у $Li_xM_yTiS_2$ швидко зменшується до значень навіть менших, ніж для вихідного $Li_xM_yTiS_2$. Подібні сполуки коінтеркаляції дисульфиду титану з аміаком і європієм можна синтезувати з розчину останніх при $-40^\circ C$ [75]. Отримувані матеріали є сполуками із змінною валентністю, в яких концентрація Eu^{3+} і Eu^{2+} може змінюватися як функція часу відпалу й температури. Природа цих сполук сильно залежить від способу їх приготування.

Сполуки коінтеркалювання нової групи – $Li_xCu_yMo_6S_8$ і $Li_xFe_yMo_6S_8$ досліджені й отримані авторами роботи [76], якими встановлено, що якщо хімічний потенціал однієї з компонент прямує

до нуля (по відношенню до цієї компоненти у вільному стані) при певному значенні x або y , то така сполука нестабільна з даним компонентом. Наприклад, літій виштовхує мідь із $Li_xCu_yMo_6S_8$ при $x + y = 4$. Автори [76] пропонують сполуки з двома коінтеркалантами вважати псевдотрикомпонентними системами, а фазові діаграми подавати на трикутнику Гіббса.

Цікаво відмітити, що методи бі- й коінтеркаляції слугують не тільки для отримання нових сполук, але можуть бути використані з методично-пошуковою метою. Наприклад, автори [71] таким способом вирішили прояснити ситуацію із зарядовим станом “гостьової” підсистеми лужних металів у графіті. Для цього вони вводили пробний атом (наприклад, талій) в шари лужного металу з хімічними властивостями, подібними до властивостей зазначеного інтеркалantu (стійке 1^+ -окислення) і наявністю декількох рівнів атомного складу, чутливих до хімічного оточення. Суттєва різниця в спектрі валентної зони рідкого талію і його твердої фази повинна дозволити отримати інформацію про локальне геометричне оточення пробного атома. Таким чином вивчають також вплив бі- й коінтеркаляції на електронну структуру вихідного інтеркалату. Виявлено сильну взаємодію між Tl і Rb у шарі коінтеркалату, тобто рубідій віддає частину валентних електронів талію. Описувана тернаризація стабілізує структурні співвідношення між графітом і інтеркалатом. Автори відкидають гіпотезу повної йонності важкого лужного металу в графіті; вони пропонують модель чутливого збалансованого розподілу заряду між “господарем” і “гостями”, згідно з якою валентні електрони металу не залишаються повністю на його атомах, але й немає тотального переходу в стани валентної зони графіту.

Розділ II

МОДЕЛЮВАННЯ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБґРУНТУВАННЯ ПРОЦЕСІВ ІНТЕРКАЛЯЦІЇ ЛІТІЮ В НАНОДИСПЕРСНІ ОКСИДИ Si і Ti

§ 2.1. Концептуальні підходи до вибору кристалічних матриць, придатних до інтеркалювання літієм

Сучасні вимоги до електрохімічних джерел електричної енергії та молекулярних накопичувачів заряду далеко не завжди задовольняються наявною базою електродних матеріалів як через їх низьку енерговіддачу, так і внаслідок дороговизни та негативного впливу на навколишнє середовище при їх отриманні, використанні й утилізації. Одним із напрямків пошуку дешевих, екологічно безпечних матеріалів із високою енергетичною ємністю є використання нанотехнологічних підходів для отримання таких матеріалів.

Проведені до цього часу дослідження тільки фрагментарно окреслюють можливості нових матеріалів, одержаних із залученням нанотехнологій. З'ясовано лише, що нанотехнології відкривають нові можливості відомих речовин. У порівнянні з грубодисперсними й монолітними матеріалами в наночастинках змінюється атомна динаміка, теплові та електронні властивості, спостерігаються аномальні дифузійні явища. Суттєва зміна властивостей речовин зумовлена розмірними ефектами й сильно залежить від ступеня агрегатованості наночастинок. У зв'язку з цим особливу увагу слід приділити вивченню впливу умов синтезу даних матеріалів на формування нанокластерів.

Однією з найсуттєвіших перепон, які знаходяться на шляху успішного розвитку нанотехнологій, є проблема стабільності наносистем, викликана нерівноважністю їхнього стану. Особливо актуальним є подолання коагуляційних процесів, зокрема, в технології виготовлення електродів із деяких видів нанодисперсних часток для пристроїв електрохімічної енергетики та молекулярної електроніки. Як один із варіантів вирішення зазначених проблемних ситуацій, нами пропонується формувати нанокompозитні структури з вуглецем із локалізацією останнього не лише всередині агрегатованого комплексу (поверхнева С-ізоляція), але і з включенням його в структуру наночастинок (С – допована поверхнева ізоляція). На відміну від традиційних способів формування електродів, у яких струмопровідна

добавка знаходиться між агрегатованими кластерами, запропонований метод дозволить не тільки знизити опір передачі заряду від частинки до частинки, але й цілеспрямовано змінювати властивості самої наночастинок.

Такі С-модифіковані SiO_2 -нанокompозитні матриці були синтезовані у вигляді структури карбоаеросилогелю з вмістом вуглецю від 10 до 20 % шляхом метилхлорсиланової технології. Вони володіли розвинутою активною поверхнею ($150\text{--}250 \text{ м}^2/\text{г}$) і доброю електропровідністю.

Відомо [33], що наноматеріали, які використовуються в якості катодного матеріалу літєвих джерел електричної енергії, повинні володіти шаруватою, каналною чи сотовою структурою, здатною забезпечити зв'язування “гостьових” частинок унаслідок електрохімічної інтеркаляції, особливості якої, як відзначено вище, дають підстави виділити її в окремий клас електрохімічних процесів. До її специфічних особливостей варто віднести: а) об'ємний, а не поверхневий характер процесу; б) можливість зміни кристалічної структури речовини-“господаря”, яка залежить не тільки від співвідношення розмірів проникаючих частинок і відповідних порожнин матриці (М), але й від характеру взаємодій в системі “господар”-“гість”. З метою ефективного застосування цих процесів для фарадесвського струмоутворення в електрохімічних акумуляторах положення а-б повинні бути більш строго детерміновані, а саме:

а) у загальному випадку процес інтеркалювання повинен являти зворотну топохімічну реакцію, при якій матриця зберігає свою структуру й склад [77]. Вона може бути описана [78] рівнянням:



де G – “гостьовий” компонент, $[]_x$ – деяка система доступних місць (позицій) у структурі М. Топологічні властивості порожнин і їхні розміри повинні забезпечувати локалізацію максимально можливої кількості проникаючих частинок. Необхідною умовою струмоутворюючої реакції є також можливість дифузії “гостей” по всьому об'ємі матриці. Для інтеркаляційних акумуляторів із літєвим анодом рівняння (2.1) матиме вигляд:



Як уже зазначалося в § 1.5, якщо нижче рівня Фермі знаходиться якраз стільки генерованих впровадженою частинкою станів, щоб помістити її електрони, то ми говоримо про електричну нейтральність

цієї частинки; якщо ж станів більше чи менше, то впроваджений “гостьовий” компонент і матриця-“господар” обмінюються електронами з перетворенням першого в додатні чи від’ємні іони. У випадку літію для оцінки ефективності перенесення заряду важливим є значення потенціалу іонізації його атома, який дорівнює 5,39 еВ [79];

б) якщо 2s-електрони літію переносяться до матриці, відновлюючи катіони речовини-“господаря”, то це призводить до збільшення радіуса останніх. У залежності від співвідношення радіусів іонів у відновленому й окисленому станах, а також під впливом катіонів, що знаходяться в міжшаровому просторі, каналах чи сотах матриці, можливі такі зміни кристалічної структури інтеркалату [33]:

- 1) параметри ґратки залишаються практично незмінними;
- 2) зміна параметрів кристалічної ґратки не приводить до зміни її типу;
- 3) відбувається перебудова кристалічної структури при збереженні гомогенності системи;
- 4) виникають кілька фаз із різною структурою;
- 5) кристалічна ґратка руйнується цілком.

Очевидно, що найбільш придатним при створенні високоефективних акумуляторів із великою кількістю циклів “заряд-розряд” є процес інтеркалювання, при якому параметри ґратки не змінюються.

§ 2.2. Моделювання процесу літєвої інтеркаляції діоксиду титану різноструктурної модифікації

Серед перспективних катодних матеріалів для літєвих акумуляторів помітне місце займає TiO_2 . Діоксид титану існує в трьох кристалічних модифікаціях: рутил, анатаз і брукіт [80], останній з яких термодинамічно нестійкий при нормальних температурах. Структура рутилу характеризується системою взаємно паралельних каналів, орієнтованих паралельно до площини кристалографічної грані (110) (рис. 2.1).

У поперечному перерізі ці канали можуть бути зображені квадратом із стороною 3,35 Å. Для анатазу також характерна система каналів, розташованих паралельно до площини кристалографічної грані (001) (рис. 2.2). Структуру анатазу й рутилу можна подати у вигляді тривимірних ланцюгів з октаєдрів TiO_6 , у кожному з яких центральний іон Ti^{+4} оточений шістьма аніонами O^{-2} , чотири з яких

знаходяться в екваторіальній площині, а два – в аксіальних вершинах. Октаєдри в рутилі трохи деформовані, однак вони зберігають орторомбічну симетрію. В анатазі спотворення більш істотні, що призводить до втрати орторомбічної симетрії. Зв’язки $\text{Ti}-\text{O}$ в анатазі (1,980 Å (екваторіальні) і 1,985 Å (аксіальні) [81]) більш довші, ніж у рутилі (1,946 Å (екваторіальні) та 1,976 Å (аксіальні) [82]).

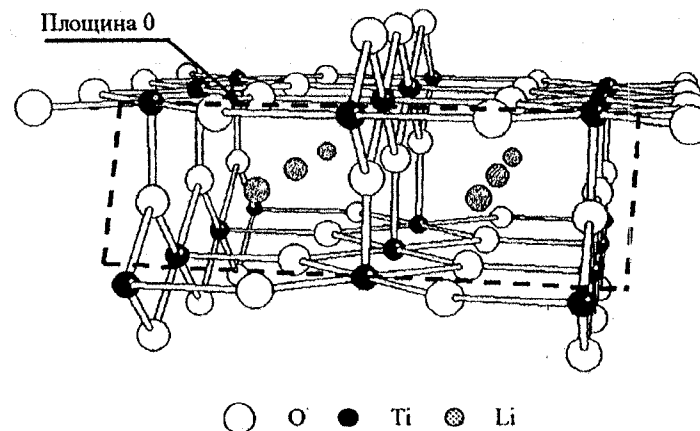


Рис. 2.1. Кластер (P+6Li), що моделює два суміжні канали, паралельні до площини кристалографічної грані (110) рутилу

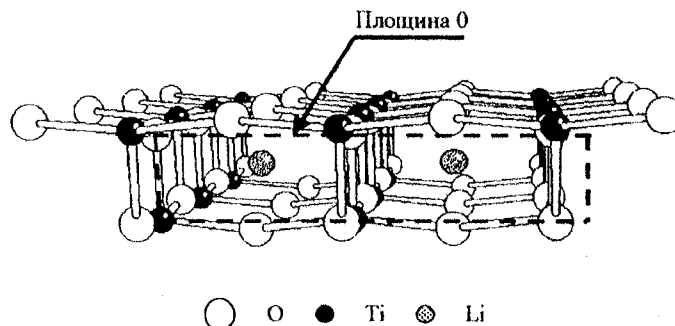


Рис. 2.2. Кластер (A+2Li), який моделює два суміжні канали, паралельні до площини кристалографічної грані (001) анатазу

Тому для TiO_2 різноструктурних модифікацій були проведені квантово-хімічні дослідження енергетики інтеркалювання діоксиду титану літєм та з’ясовано, як змінюється електронна структура речо-

вини-“господаря” в залежності від ступеня його інтеркалювання. Розрахунки виконувалися методом СУП МО ЛКАО у валентному наближенні НДДП [83]. Ділянка поверхні кристалографічної грані (110) і частина пов’язаної з нею об’ємної фази рутилу моделювалися кластером $Ti_{21}O_{42}$ (кластер Р), що відтворює два суміжні канали (рис. 2.1). Для збереження стехіометричності кластера, що представляє фрагмент поверхні кристалографічної грані (001) із суміжною об’ємною фазою анатазу, склад його було обрано таким $Ti_{22}O_{43} \cdot H_2O$ (кластер А). За його допомогою були задані також два суміжні канали (рис. 2.1).

На рис. 2.3 а зображена залежність енергії взаємодії кластера Р із двома атомами літію від відстані R останніх до площини, зображеної

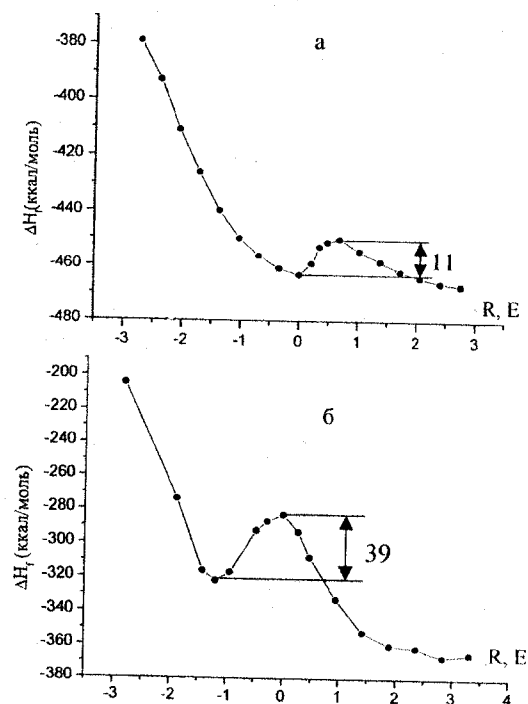


Рис. 2.3. Енергія взаємодії двох атомів літію з кластером Р (а) і кластером А (б)

на рис. 2.1 жирними лініями (площина 0). Розглядалася взаємодія з кластером відразу двох атомів літію для того, щоб уникнути необхід-

ності виконання розрахунків у наближенні необмеженого методу Хартрі-Фока. Негативні значення R відповідають перебуванню атомів літію поза кластером, а позитивні – всередині каналів. Характерною для розглянутої залежності є наявність невеликого потенціального бар’єра (≈ 11 ккал/моль), що відповідає перетину траєкторії атомів літію з площиною 0. Далі крива плавно спадає до певного постійного значення. Це свідчить про те, що рух часток літію всередині каналів не пов’язаний з подоланням додаткових потенціальних бар’єрів. Для анатазу (рис. 2.3 б) отримано криву з більш високим потенціальним бар’єром. Це можна пояснити тим, що в даному випадку розміри каналу трохи менші, ніж у рутилі.

Такі ж криві були отримані для взаємодії атома літію з кластером (А+Li). Верхня крива а на рис. 2.4 описує енергію взаємодії

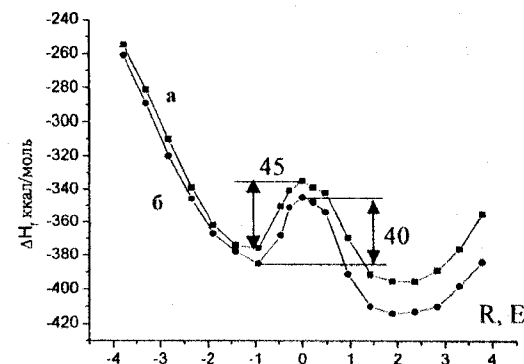


Рис. 2.4. Енергія взаємодії атома літію з кластером А+Li:
а – обидва атоми літію знаходяться в одному каналі;
б – атоми літію знаходяться в різних каналах

конфігурації, в якій атом Li взаємодіє з кластером А+Li по каналу, на іншому кінці якого вже локалізований ще один атом літію, а крива б відповідає випадку, коли попередньо розміщений атом знаходиться в суміжному каналі. Порівнюючи рис. 2.3 і 2.4, бачимо, що як при первинному проникненні літію, так і на наступних стадіях інтеркаляції для проникнення атомів літію в канал необхідно перебороти потенціальний бар’єр. Після подолання бар’єра подальший рух атома літію каналом пов’язаний зі зниженням потенціальної енергії системи. При зближенні проникаючого атома літію з раніше розміщеним напри-

кінці каналу атомом літію потенціальна енергія зростає через відштовхування атомів інтеркалянта.

Докладну інформацію про вплив інтеркаляції на електронну структуру системи, що утворюється, можна одержати з розрахунків локальних густин станів (ЛГС). На рис. 2.5 і 2.6 зображені повні густини станів (ПГС), обчислені для кластера А і для кластера А+6Li. У масштабі наведених рисунків вони практично збігаються. На цих самих рисунках зображені внески в ПГС від орбіталей O(2s), O(2p), Ti(4s), Ti(4p) і Ti(3d) (рис. 2.5), а також від атомів Ti, O і Li (рис. 2.6). У ділянці енергій валентних електронів усі стани структуровані в три зони. ЛГС, що описують проекції на атомні орбіталі ПГС кластера, і представляють, відповідно до домінуючого внеску, s-, p- і d-зони. Неоднакові ширини зон відбивають різні типи зв'язку, відповідальні за їхнє формування. Ефективність зв'язування залежить від двох основних факторів: ступеня орбітального перекривання й близькості енергій відповідних рівнів.

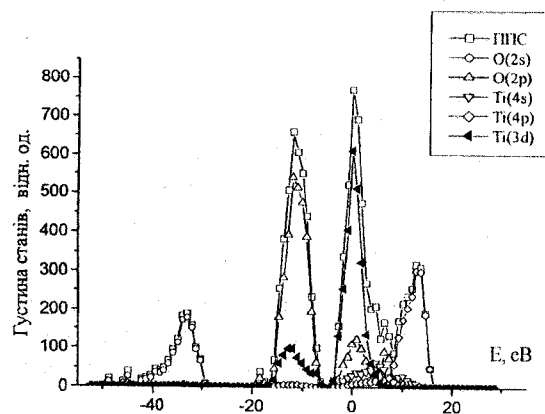


Рис. 2.5. Повна густина станів кластера А і внески до неї локальних станів O(2s), O(2p), Ti(4s), Ti(4p) та Ti(3d)

Зона s, що знаходиться в інтервалі енергій -30 – -40 еВ, зумовлена переважно O(2s) станами. Невеликі домішки від орбіталей атомів титану й деяка структура смуги вказують на наявність внеску ковалентного зв'язку з орбіталями Ti(4s) і Ti(4p). У р-зону домінуючий внесок роблять O(2p) стани. Наявність домішок від Ti(3d) станів свідчить про те, що формування розглянутої зони зумовлено взаємо-

діями O(2p)-Ti(3d). Зона d розщеплена на підрівні T_{2g} і E_g симетрії, що відбиває октаедричне оточення атомів титану в розглянутих кластерах. Терму T_{2g} відповідають стани $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ і $3d_{yz}$, а терму $E_g-3d_{x^2-y^2}$ і $3d_{z^2}$ стани.

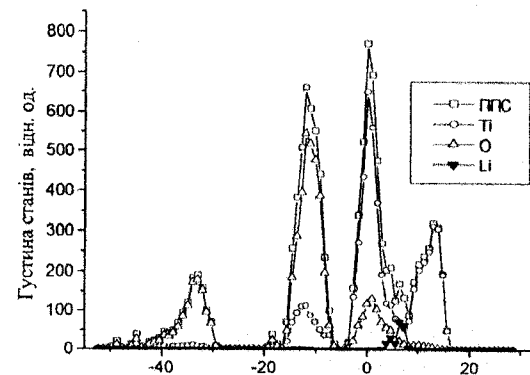


Рис. 2.6. Повна густина станів кластера А і внески до неї локальних станів атомів Ti, O та Li

При інтеркалюванні діоксиду титану атомами літію вони поставляють матрицю TiO_2 додатковими електронами, в результаті чого рівень Фермі речовини-“господаря” зміщується в d-зону. При цьому слід зробити важливе зауваження, що в рамках використовуваного нами кластерного наближення без додаткових досліджень впливу розміру кластера на положення дискретних одноелектронних рівнів енергії важко однозначно стверджувати про те, чи призводить інтеркаляція до зсуву рівня Фермі або до появи додаткових станів у забороненій зоні. З рис. 2.5 і 2.6 видно, що положення d-зони на шкалі енергій практично не змінюється при інтеркалюванні й додаткова електронна густина від атомів літію (рис. 2.7) тільки збільшує ступінь її заповнення. У результаті такого переносу електронної густини заряд на атомах титану в анатазі зменшується з +1,62 до 1,24 од., тобто відбувається їхнє часткове відновлення. Заряд на атомі літію в кластерах А+2Li, А+4Li і А+6Li становить 0,24, 0,28 і 0,33 ат. од. відповідно. Це свідчить про наявність певного колективного механізму взаємодії між інтеркальованими в матрицю анатазу атомами літію. На користь такого припущення свідчить і те, що

внесок від атомів літію в ПГС кластера $A+6Li$ перевищує відповідний внесок у кластер $A+2Li$ не в три, а більш ніж у чотири рази.

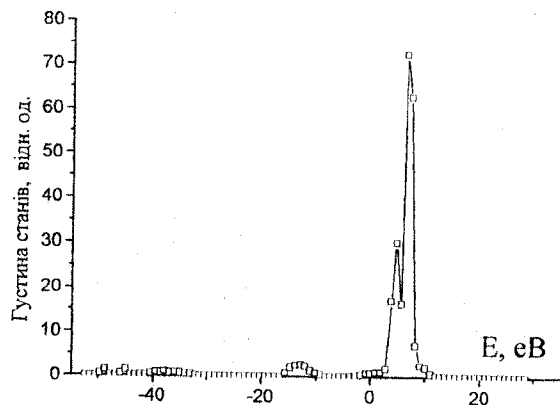


Рис. 2.7. Внесок у ПГС кластера $A+2Li$ локальної густини станів від атомів літію

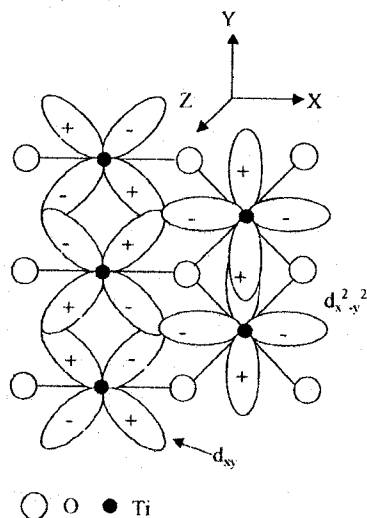


Рис. 2.8. Схема утворення зв'язків титан-титан у ґратці рутилу при її інтеркаляції атомами літію

Перенос заряду з літію на матрицю речовини-“господаря” призводить також до перерозподілу заселеностей d-орбіталей атомів титану.

Електронна густина на орбіталях $3d_{xy}$ і $3d_{x^2-y^2}$ зростає, а на орбіталях $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ і $3d_z$ падає. Фази орбіталей $3d_{xy}$ і $3d_{x^2-y^2}$, тобто знаки при коефіцієнтах розкладання вищих зайнятих молекулярних орбіталей по цих атомних орбіталях, свідчать про появу додаткового зв'язку між атомами титану в екваторіальній площині, що особливо чітко видно на прикладі рутилу (рис. 2.8).

Таким чином, отримані результати свідчать про те, що інтеркалювання діоксиду титану літієм при невеликих кількостях останнього не приводить до зміни структури енергетичних зон речовини-“господаря”. Це, ймовірно, можна пояснити двома причинами: по-перше, структури рутилу й анатазу досить стійкі до проникнення літію в розглянуті канали, по-друге, заряди на атомах титану в результаті акумуляції додаткової електронної густини, що поставляється атомами літію, змінюються в невеликих межах, що спричиняє неістотне збільшення радіуса оксидуотворюючого атома.

§ 2.3. Структурна модифікація пірогенного TiO_2 електрохімічною інтеркаляцією літію

Відомо, що з трьох головних поліморфних модифікацій діоксиду титану – анатазу, рутилу та брукіту широке застосування знайшов спочатку тільки рутил. Велика білизна та висока інтегральна випромінювальна здатність порошкового рутилу зумовили його використання в якості пігменту [84].

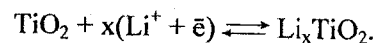
Специфічні електронні, оптичні, фотокаталітичні, адсорбційні властивості нанокристалічного анатазу дозволили його використовувати для виготовлення фотохімічних перетворювачів сонячної енергії в електричну, газових сенсорів, електрохромних дисплеїв, фотокаталізаторів для деградації токсичних органічних речовин [85–88].

У даний час діоксид титану розглядається як перспективний електродний матеріал для літієвих джерел електричної енергії [89–90].

Хоч гальванічні елементи $Li|TiO_2$ досліджувалися досить давно, вони не продемонстрували суттєвих переваг в енергетичній спроможності при порівнянні з іншими первинними електрохімічними джерелами струму. Однак нині проявляється великий інтерес до дослідження властивостей нанокристалічних поліморфних модифі-

кацій TiO_2 здатних інтеркалювати й деінтеркалювати літій при використанні їх як електродних матеріалів для акумуляторів [91–93].

Процеси інтеркаляції літію з апротонного електроліту в діоксид титану та зворотну деінтеркаляцію літію з матеріалу-“господаря” (Li_xTiO_2) в електроліт можна записати у вигляді:



У роботі [92] авторами досліджувалась інтеркаляція літію в нанодисперсний анатаз (розмір частинок 40–60 нм). Діоксид титану синтезували рідкофазним методом, гідролізуючи TiCl_4 водним розчином NH_4OH , емульгованим у бензолі [93]. Питома енергетична ємність TiO_2 в першому циклі розряду електрохімічного джерела до напруги 1,1 В становила $600 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$. При цьому відносна молекулярна концентрація літію (x) в TiO_2 ($x = \frac{m_{\text{Li}}}{m_{\text{TiO}_2}}$, де m_{Li} – грам-молекулярна маса інтеркальованого літію, m_{TiO_2} – грам-молекулярна маса TiO_2) становила 0,65.

Автори [91] повідомили про надзвичайно велику питому енергетичну ємність літєвого джерела струму з катодом на основі пірогенного діоксиду титану. При розряді даного джерела в гальваностатичному режимі до напруги 1,6 В (густина струму $\sim 6,5 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$) отримано питому ємність та питому енергію активного матеріалу відповідно $3417 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ та $8540 \text{ мВт} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$. Указані енергетичні параметри відповідають “гостьовому” впровадженню літію в матеріал-“господар” у кількості $x \approx 7,9$.

Розмір частинок пірогенного TiO_2 складав 15–30 нм, а питома поверхня – $103 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Нанодисперсний матеріал містив 80 % анатазу та 20 % рутилу.

Характерно, що після тривалого дво-, трирічного зберігання TiO_2 енергетичні параметри матеріалу зменшуються на 30–40 %. Навіть із врахуванням зазначених втрат пірогенний TiO_2 за енергогенеруючою здатністю в 3–6 разів перевищує відомі хімічні сполуки, що використовуються в якості електродних матеріалів у літєвих джерелах струму [94, 95].

Енергетичні параметри катода електрохімічного джерела на основі TiO_2 залежать у першу чергу від кристалічної будови оксидного матеріалу. У таблиці 2.1 наведені структурні характеристики основних поліморфних модифікацій діоксиду титану.

Таблиця 2.1

Структурні характеристики основних поліморфних модифікацій

TiO_2^*

Найменування матеріалу	Кількість атомів у елементарній комірці	Кристаліч. структура (сингонія)	Просторова група	Параметри комірки, Å [13]			Питома густина, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ [97]
				a	b	c	
Анатаз	4	тетрагон.	$I4_1/amd$	3.785	-	9.514	3.895
Рутил	2	тетрагон.	$P4_2/mnm$	4.593	-	2.959	4.2743
Брукіт	8	орторомб.	$Pbca$	9.184	5.447	5.145	4.123

* У таблиці наведені структурні параметри порошкового діоксиду титану з частинками мікрометричного масштабу.

Структурними мотивами рутилу є спотворений октаедр TiO_6 та тетраедр OTi_3 . Октаедри TiO_6 з'єднані в ланцюжки, що витягнуті в напрямку осі c, і кожний октаедр має по два спільні ребра із сусідніми октаедрами [98].

У структурі анатазу кожний координаційний октаедр TiO_6 стикується спільними ребрами з 4 сусідніми октаедрами, а в структурі брукіту – з трьома.

Елементарна комірка рутилу забезпечує 4 октаедричні та 4 тетраедричні позиції для можливої локалізації атомів Li, а в комірці анатазу є тільки 4 доступні октаедричні позиції для впровадження атомів літію.

Визначена авторами [89] номінальна питома ємність та питома потужність, яка може бути одержана при впровадженні атомів літію в доступні структурні позиції TiO_2 , забезпечуючи утворення стехіометричної фази LiTiO_2 , складає відповідно $335 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ та $1307 \text{ мВт} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$. Указані енергетичні характеристики є значно меншими в порівнянні з відповідними характеристиками для катодного матеріалу на основі пірогенного TiO_2 .

Детермінована кількість тетраедричних та октаедричних позицій в елементарній комірці анатазу та рутилу не є достатньою для забезпечення енергетичної спроможності реального матеріалу. Очевидно, що існують й інші невідомі структурні позиції в TiO_2 , які доступні для локалізації атомів літію при їх інтеркаляції в матеріал.

Для з'ясування причин, що зумовлюють велику енергетичну спроможність пірогенного TiO_2 в літєвих джерелах струму, необхідно в першу чергу більш глибоко дослідити морфологію та кристалічну будову нанодисперсного продукту.

Якщо проаналізувати процес формування наночастинок TiO_2 під час пірогенного синтезу, можна спрогнозувати, що вони, ймовірно, мають полікристалічну будову. Дане припущення зумовлене тим, що ріст наночастинок оксидів металів у полум'ї здійснюється в результаті зіткнень (коагуляції) та миттєвої коалесценції (спікання) ще менших за розміром частинок [99].

Короткочасне перебування в полум'ї скоагульованих дрібних нанокристалів TiO_2 , ймовірно, не може забезпечити їм повне спікання та рекристалізацію. Пори та структурні дефекти в об'ємі наночастинок пірогенного TiO_2 можуть бути додатковим місцем для локалізації іонів літію під час електрохімічного струмоутворюючого процесу.

Для з'ясування морфологічної будови наночастинок доцільно порівняти середній розмір первинних частинок пірогенного TiO_2 із середнім розміром ділянки когерентного розсіювання (ОКР) рентгенівських променів при дифрактометрії досліджуваного матеріалу.

Більш високу абсорбційну активність щодо літію проявляють переважно наночастинок анатазної модифікації діоксиду титану, тому постає питання щодо структурної стійкості анатазу при відпалі пірогенного TiO_2 при високих температурах. У цьому аспекті також цікаво дослідити енергетичну спроможність діоксиду титану при зростанні в пірогенному матеріалі рутильної модифікації TiO_2 .

Тому дослідження структурних змін у пірогенному діоксиді титану під час його електрохімічної інтеркаляції атомами літію та виявлення морфологічних особливостей наночастинок даного матеріалу дали змогу з'ясувати природу його великої енергетичної спроможності при використанні TiO_2 як електродного матеріалу літєвих джерел струму.

Нанодисперсний діоксид титану одержували пірогенним методом, який базується на спалюванні пари TiCl_4 у воднево-повітряному полум'ї.

Процес одержання TiO_2 включав підготовку сировини; випаровування TiCl_4 і його гідроліз у полум'ї; відділення TiO_2 від газоподібних продуктів реакції; очистку продукту від адсорбованого хлористого водню.

Чотирихлористий титан, що використовувався при синтезі TiO_2 , відповідав вимогам ДОСТ 48-18-72. Його густина при 20 °С складала $1,73 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Температура кипіння TiCl_4 при атмосферному тиску 760 мм рт. ст. становила 136 °С.

Синтез TiO_2 здійснювали на установці Дослідно-експериментального заводу ІХП НАН України (м. Калущ). Для організації горіння воднево-повітряної суміші використовували трубчастий пальниковий пристрій діаметром 32 мм. Швидкість дозування TiCl_4 становила $26 \text{ л} \cdot \text{год}^{-1}$. Процес синтезу TiO_2 здійснювали при температурі полум'я 700–1100 °С. Для оптимізації температурного режиму полум'я кількість повітря в реакційному потоці перевищувала стехіометрично необхідне значення.

Із зростанням температури полум'я в зазначеному інтервалі питома поверхня порошкового матеріалу (S_n) зменшувалася з $110 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ до $20 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а масовий вміст анатазу знижувався з 80 % до 50 %.

Дослідні макети електрохімічних джерел на основі гальванічної пари $\text{Li} | \text{TiO}_2$ виготовлялися за трьохелектродною схемою.

Поляризаційний і порівняльний електроди розміром $10 \times 5 \times 0,5 \text{ мм}$ виготовляли з металевого літію, а активний електрод формували шляхом намазування робочої суміші на нікелеву сітку з подальшим ущільненням суміші з допомогою преса. Робоча суміш містила 88 % TiO_2 , 10 % ацетиленової сажі та 2 % зв'язуючої речовини.

Як електроліт використовували 1М розчин LiBF_4 в γ -бутиролактоні.

Розрядження дослідних джерел струму здійснювали в гальваностатичному режимі при густині струму $20 \text{ мА} \cdot \text{г}^{-1}$.

Прожарювання TiO_2 здійснювали в електричній муфельній печі SNOL 7,2 / 1100. Жаростійкими контейнерами при відпалі дослідних зразків служили пробірки, виготовлені з кварцового скла. Тривалість відпалу порошкового матеріалу становила 1 годину.

Морфологію частинок TiO_2 вивчали з допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (прилад JEM-100 CX II). Прискорююча напруга при його роботі становила 100 кВ.

Рентгенофазовий аналіз досліджуваних матеріалів проводили з використанням дифрактометра ДРОН-4-0,7 у випромінюванні мідного анода. Фокусування рентгенівських променів здійснювалося за схемою Брега-Брентано.

Усереднений за об'ємом розмір ділянок когерентного розсіювання рентгенівського випромінювання (ОКР) дослідних зразків у напрямку, перпендикулярному до групи площин з індексами (hkl),

визначали за рівнянням Шеррера: $\langle d \rangle = \frac{0.9\lambda}{\beta_s \cos \theta}$, де β_s – інтегральна ширина дифракційного рефлексу, уширення якого зумовлене впливом дисперсності зразка; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; θ – кут між дифрагованим і падаючим променями.

Спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС) діоксидом титану записували, використовуючи спектрометр ДСФ-24. Для збудження спектрів застосовували аргонний лазер ЛГН-503 з $\lambda_0 = 514,5$ нм.

Термічну дегідратацію порошкового TiO_2 та теплові ефекти, пов'язані з поліморфними перетвореннями, вивчали методом дериватографії (дериватограф Q-1500Д, Угорщина) при швидкості нагріву $10 \text{ град.} \cdot \text{хв}^{-1}$.

Питому поверхню синтезованих порошків вимірювали методом адсорбції аргону з потоку аргон-гелієвої суміші при температурі $77,2 \text{ K}$, використовуючи для обліку об'єму адсорбованого газу хроматограф. Похибка вимірів не перевищувала 6% .

Дериватографічні дослідження пірогенного діоксиду титану дозволили з'ясувати, що нанодисперсний продукт є слабогідратованим матеріалом. При нагріванні TiO_2 до температури 900°C дегідратаційний процес спостерігається в температурному інтервалі $20\text{--}500^\circ\text{C}$ (рис. 2.9, крива 1). Характерно, що порошковий продукт втрачає воду при нагріванні, починаючи вже з кімнатної температури. Загальна втрата маси води при нагріванні до температури 500°C становить $\sim 3,3 \%$. При температурі 100°C втрачається більша поло-

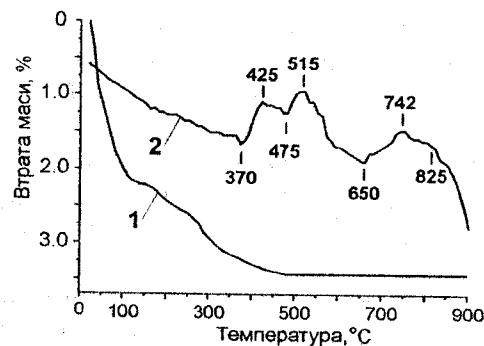


Рис. 2.9. Криві термогравіметричного (1) та диференціально-термічного (2) аналізів пірогенного TiO_2

вина всієї маси адсорбованої води ($\sim 2 \%$). В інтервалі температур $100\text{--}500^\circ\text{C}$ десорбується решта $1,3 \%$ води.

На кривій диференціально-термічного аналізу (рис. 2.9, крива 2) в температурному інтервалі $370\text{--}650^\circ\text{C}$ реєструються два екзотермічні ефекти з максимумами при температурах 425 та 515°C . Зазначені ефекти пов'язані зі спіканням анатазної фази оксидного матеріалу. Інший екзотермічний ефект у температурному інтервалі $650\text{--}825^\circ\text{C}$ зумовлений фазовим переходом анатаз–рутил. Поглинання теплової енергії TiO_2 вище температури 825°C викликане перегрупуванням (акомодациєю) наночастинок, інтенсифікацією дифузійного масопереносу, що забезпечує спікання рутильної складової діоксиду титану.

У таблиці 2.2 наведені значення питомої поверхні та фазовий склад пірогенного діоксиду титану після прожарювання порошкового матеріалу при температурах $300, 500, 700$ та 900°C .

Таблиця 2.2

Питома поверхня та фазовий склад пірогенного TiO_2 , відпаленого при різних температурах

№ з/п	Т, $^\circ\text{C}$	$S_n, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Фазовий склад, мас. %	
			анатаз	рутил
1	-	73	73	27
2	300	74	79	21
3	500	71	80	20
4	700	68	68	32
5	900	48	33	67

Із зростанням температури відпалу TiO_2 S_n порошкового матеріалу зменшується із $73 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (20°C) до $48 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (900°C). При цьому вміст анатазу після прожарювання при температурі 300°C дещо зростає із 73% (20°C) до 79% (300°C), але в подальшому з підвищенням температури відпалу його кількість зменшується, а рутилу, відповідно, збільшується (табл. 2.2). Після відпалу пірогенного продукту при температурі 900°C вміст анатазу становить 33% , а рутилу – 67% .

За даними [100], при високотемпературному відпалі TiO_2 можливі різні схеми фазових переходів, а саме: анатаз → рутил; анатаз → брукіт → рутил; брукіт → анатаз → рутил; брукіт → рутил.

Реалізація конкретної схеми залежить від наявності структурних дефектів у кристалі, співвідношення фаз у вихідному матеріалі, присутності домішок інших металів. Швидкість трансформації анатазу в рутил при нагріванні матеріалу в інтервалі температур 500–1200 °C зростає при збільшенні вакансій кисню в TiO_2 [101]. Причому зі зменшенням концентрації кисню в оточуючій атмосфері концентрація вакансій кисню зростає.

Вимірювання розмірів наночастинок вихідного TiO_2 за їх фотографією (рис. 2.10), одержаною з допомогою трансмісійного елект-

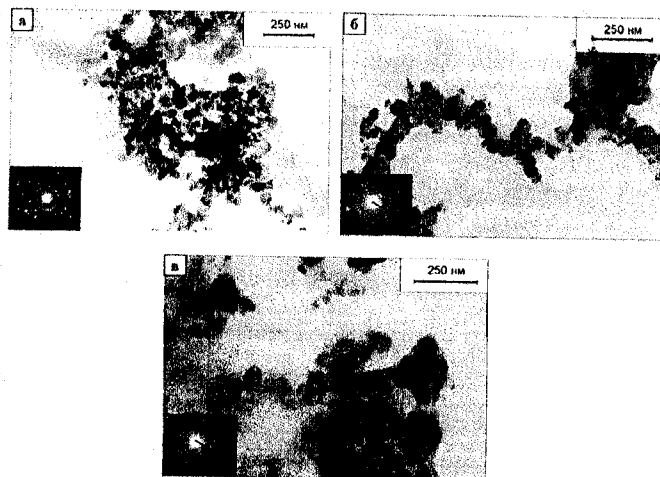


Рис. 2.10. Фотографії наночастинок пірогенного діоксиду титану (а) та TiO_2 після прожарювання пірогенного продукту при температурі 500 °C (б) і 900 °C (в).

У кутку показані електроннограми матеріалу

ронного мікроскопа (ТЕМ), дозволили встановити, що більшість наночастинок (~ 70 %) має середній розмір 50 нм, а розміри решти наночастинок становлять порядку 25 нм (рис. 2.10 а).

Після відпалу TiO_2 при температурах 500 °C та 900 °C наночастинок збільшують свої розміри відповідно до 100–120 нм та 140–200 нм (рис. 2.10 б, в).

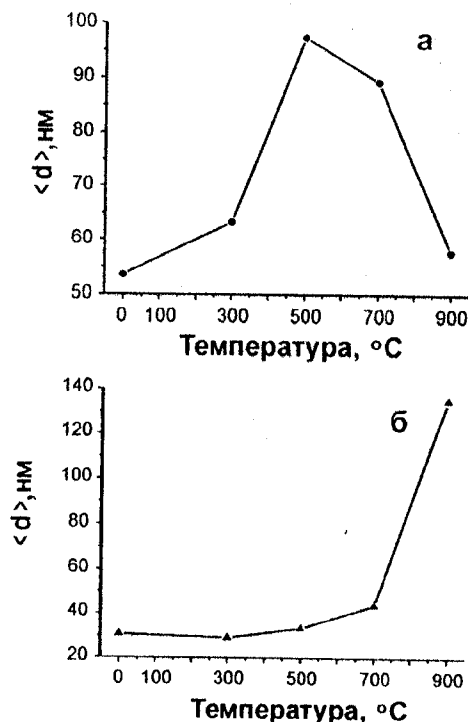


Рис. 2.11. Залежність середнього розміру ділянок когерентного розсіювання рентгенівського випромінювання анатазом (а) та рутилом (б) у зразках TiO_2 , відпалених при різних температурах

На рис. 2.11 (а, б) показана залежність середнього розміру ОКР рентгенівського випромінювання ($\langle d \rangle$) анатазом та рутилом у зразках TiO_2 , відпалених при різних температурах.

Визначені за методом Шеррера середні розміри ОКР анатазу та рутилу збігаються із середніми розмірами наночастинок відповідних зразків, визначених за їх фотографіями, одержаними з допомогою ТЕМ.

Збіг зазначених параметрів засвідчує, що кожна окрема наночастинка пірогенного TiO_2 є монокристалічною.

Фактично середні розміри ОКР, розраховані для анатазу та рутилу, слід ототожнювати із середніми розмірами монокристалічних наночастинок анатазу та рутилу. Використовуючи такий підхід,

можна виявити, що після відпалу при температурах 300 та 500 °C середній розмір монокристалічних наночастинок анатазу відповідно збільшується з 53 нм до 63 та 97 нм. Це засвідчує активну коалесценцію нанокристалів анатазу при вказаних температурах. Однак при температурі > 500 °C трансформація анатазу в рутил призводить до зворотного процесу – зменшення середнього розміру нанокристалів анатазу.

Частинки рутилу інтенсивно зростають у розмірах тільки при відпалі матеріалу при температурі > 700 °C.

Параметр a комірки анатазу після прожарювання TiO_2 при температурах 300, 500 °C практично не змінюється, а інший параметр c зберігається незмінним і після відпалу оксидного матеріалу при температурі 700 °C.

Простежимо, як змінюються параметри комірки анатазу та рутилу після прожарювання пірогенного TiO_2 при різних температурах (рис. 2.12).

Фактично зростання розміру наночастинок анатазу в температурному інтервалі до 500 °C не супроводжується суттєвою зміною структурних параметрів комірки. Однак прожарювання TiO_2 при більш високих температурах (700 і 900 °C) приводить до суттєвого зменшення параметра a і зростання параметра c .

Ймовірно, зменшення наночастинок анатазу в температурному інтервалі до 500–900 °C в результаті дифузійного відтоку атомів кисню та титану на формування наночастинок рутилу приводить до утворення більш дефектної щодо кисню структури анатазу. Можливо, вказаний характер зміни параметрів комірки зумовлений механічними напруженнями в наночастинках у результаті дії тиску Лапласа, який збільшується в міру зменшення їх розмірів.

Для рутилу зі зростанням температури відпалу двофазного порошкового матеріалу простежується тенденція до зменшення параметра a . Параметр c зростає в результаті відпалу матеріалу при температурах 300, 500 °C і зменшується після його прожарювання при температурах 700 та 900 °C. Такий характер зміни структурних параметрів рутильної фази TiO_2 , очевидно, також пов'язаний зі зростанням концентрації вакансій в кисневій підгратці діоксиду титану.

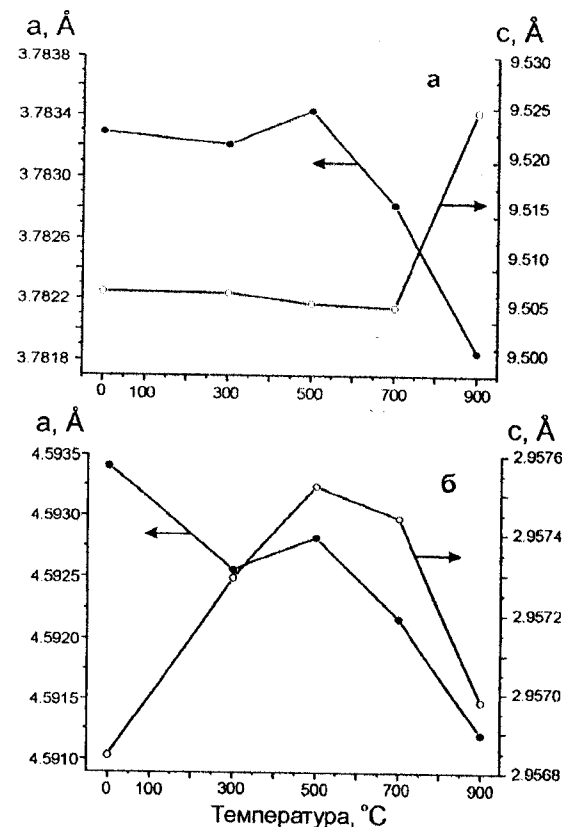


Рис. 2.12. Параметри комірки анатазу (а) та рутилу (б) після відпалу пірогенного TiO_2 при різних температурах

У цілому можна констатувати, що параметри комірок анатазу та рутилу вихідного пірогенного діоксиду TiO_2 , а також дослідних зразків після відпалу пірогенного продукту при різних температурах є суттєво меншими за параметри комірки відповідних фаз порошкового діоксиду титану з частинками мікрометричного масштабу (табл. 2.1).

Цікаву інформацію щодо фазового складу, стехіометрії оксидного матеріалу можна одержати зі спектра комбінаційного розсіювання світла (КРС).

На рис. 2.13 показані спектри КРС вихідного пірогенного діоксиду титану (1) та дослідних зразків, одержаних у результаті прожарювання пірогенного продукту при температурах 500 °C (2) та 900 °C (3).

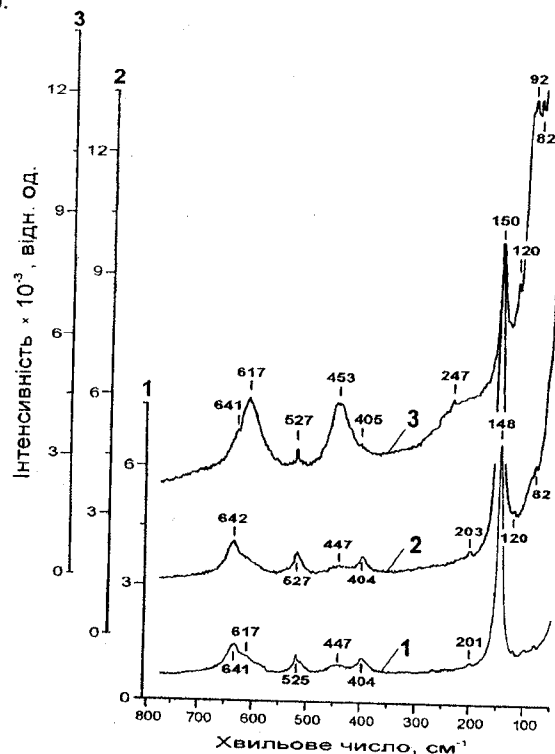


Рис. 2.13. Спектри КРС пірогенного діоксиду титану (1) та TiO_2 , одержаного прожарюванням пірогенного продукту при температурах 500 °C (2) та 900 °C (3)

Відомо, що в спектрі КРС разом із хвилею збуджуючого випромінювання реєструються оптичні хвилі-супутники, які зумовлені зустрічним типом рухів нееквівалентних атомів у комірці досліджуваної речовини [102]. Фактично у випадку TiO_2 зовнішнє електромагнітне випромінювання модулюється внутрішніми оптичними коливаннями атомів оксидного матеріалу.

Установлено, що в процесі комбінаційного розсіювання світла в анатазі активними є три моди коливань A_{1g} , $2B_{1g}$ та $3E_g$, що зумовлені

відповідно симетричними, асиметричними та двічі виродженими коливаннями атомів TiO_2 . В анатазі пірогенного діоксиду титану [103–105] вказані моди проявляються 6 смугами (супутниками) з максимумами при 525 cm^{-1} (дублет A_{1g} , B_{1g}), 404 cm^{-1} (B_{1g}) та 641, 201 і 148 cm^{-1} (E_g).

У спектрі КРС рутилу активними є тільки три моди A_{1g} , B_{2g} та E_g [103, 106]. Рутильній модифікації пірогенного діоксиду титану належать смуги з максимумами при 617 cm^{-1} (A_{1g}), 247 cm^{-1} (B_{2g}) та 453 cm^{-1} (E_g).

Відпал TiO_2 при температурі 300 та 500 °C приводить до незначного зміщення максимумів смуг у спектрі КРС анатазу в короткохвильову ділянку.

У спектрі пірогенного матеріалу, відпаленого при температурі 900 °C, крім інтенсивних смуг, що належать рутилу, та незначних за інтенсивністю смуг анатазу, в довгохвильовій ділянці реєструються неідентифіковані смуги з максимумами при 120, 92 та 82 cm^{-1} . Указані смуги, ймовірно, пов'язані з наявністю в TiO_2 незначної кількості брукіту, утвореного при відпалі TiO_2 . Певні серії оптичних мод брукіту якраз проявляються в короткохвильовій ділянці спектра КРС [107].

У роботі [108] автори використали спектроскопію КРС для кількісного визначення атомного співвідношення O/Ti в TiO_2 . Виявлено залежність частоти спектральних смуг анатазу та рутилу, що реєструються відповідно в інтервалі 140–150 cm^{-1} та 420–450 cm^{-1} , від співвідношення O/Ti в межах $1,88 \pm 2,0$. Скориставшись відомою залежністю, ми визначили дане співвідношення в пірогенному TiO_2 . Для вихідного матеріалу воно виявилось рівним 1,97, а для TiO_2 після відпалу при температурі 500 °C – 1,96. Отже, прожарювання оксидного матеріалу сприяє зростанню нестехіометричності діоксиду титану.

Формально зміну електрохімічного потенціалу гальванічної системи $\text{Li}|\text{TiO}_2$ в процесі інтеркаляції літію в катодний матеріал можна реєструвати, вимірюючи електрорушійну силу (е.р.с.) джерела при зростанні “гостьового” впровадження Li .

Для електрохімічного джерела, виготовленого з використанням в якості активного матеріалу катода пірогенного діоксиду титану, залежність е.р.с. (E) від ступеня “гостьового” навантаження (x) показана на рис. 2.14 (1).

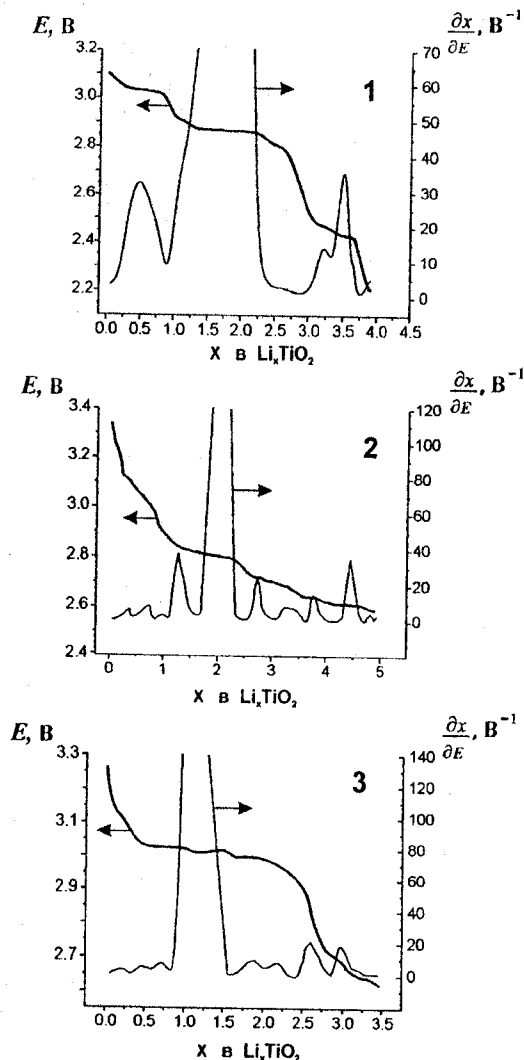


Рис. 2.14. Залежність електрорушійної сили джерела струму від відносної концентрації інтеркальованого літію в матеріалі катода, виготовленого на основі пірогенного діоксиду титану (1) та TiO_2 , структурно модифікованого відпалом пірогенного продукту при температурах 500 °C (2) та 900 °C (3)

У випадку відсутності впровадженого літію стаціонарний потенціал TiO_2 дорівнює $\sim 3,1$ В. Із зростанням відносної молекулярної концентрації впровадженого літію E зменшується. Однак на графічній залежності $E = f(x)$ можна виділити інтервали відносної концентрації впровадженого літію, а саме: $0,12 < x < 0,9$; $0,9 < x < 2,2$; $3,1 < x < 3,6$, де значення E не змінюється, а dx/dE різко зростає.

Такий характер зміни електрохімічного потенціалу, а саме незмінність E зі зростанням концентрації інтеркальованого літію вказує на активну структурну перебудову матеріалу-“господаря”, в процесі якої в матеріалі створюються нові вакантні позиції для впровадження атомів літію.

Відпал при вказаній температурі сприяє збільшенню при $x = 0$ стаціонарного потенціалу матеріалу катода до 3,3 В. На графічній залежності $E = f(x)$, яка зображена на рис. 2.14 (2), міститься більша кількість горизонтальних плато в порівнянні з невідпаленим TiO_2 , однак їх концентраційні інтервали є меншими.

Найбільші за величиною горизонтальні ділянки містяться в інтервалах $1,0 < x < 1,7$ та $1,7 < x < 2,5$. Покращення енергетичних показників даного катодного матеріалу не можна пов'язати ні з його дисперсністю, ні з фазовим складом, оскільки в порівнянні з вихідним TiO_2 прожарювання порошкового діоксиду титану приводить до зростання розмірів наночастинок анатазної фази, а кількісне співвідношення анатаз / рутил суттєво не змінюється.

Відпал пірогенного TiO_2 при високих температурах суттєво змінює енергетичну спроможність катодного матеріалу. У таблиці 2.3 показані енергетичні параметри електрохімічних джерел із катодами на основі діоксиду титану.

Енергетичні показники електрохімічного джерела з катодом на основі пірогенного TiO_2 , відпаленого при температурі 500 °C (зразок 3 в табл. 2.3), є найвищими в порівнянні з параметрами інших матеріалів. При розрядженні джерела до напруги 2,2 В та 1,5 В, наприклад, питома енергетична щільність матеріалу становить, відповідно, $860 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{g}^{-1}$ та $1550 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{g}^{-1}$.

Зростання вмісту рутильної фази в матеріалі катода (зразок 5 у табл. 2.3) призводить до зниження його енергетичної спроможності. Питома енергетична щільність електрохімічного джерела при розрядженні до напруги 2,2 В та 1,5 В відповідно дорівнює $330 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{g}^{-1}$ і $915 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{g}^{-1}$.

Таблиця 2.3

Питома ємність (C) та питома потужність (W) електрохімічних джерел струму з катодами на основі пірогенного діоксиду титану

№ з/п катодного матеріалу	Енергетичні параметри джерела при розрядженні до напруги					
	U = 2,2 В			U = 1,5 В		
	x	C, $\frac{\text{мА} \cdot \text{год}}{\text{г}}$	W, $\frac{\text{мВт} \cdot \text{год}}{\text{г}}$	x	C, $\frac{\text{мА} \cdot \text{год}}{\text{г}}$	W, $\frac{\text{мВт} \cdot \text{год}}{\text{г}}$
1	1,4	430	900	4,0	1220	2755
2	1,1	370	795	3,5	940	2260
3	2,5	860	1820	5,0	1550	3400
4	1,2	390	850	3,5	950	2400
5	1,0	330	695	3,3	915	2200

Хоч енергетичні показники даного джерела є нижчими в порівнянні з іншими, воно має перевагу в тому, що на графічній залежності $E = f(x)$ реєструється широке горизонтальне плато в інтервалі $0,5 < x < 2,0$, в межах якого електричний потенціал матеріалу зменшується лише від 3,06 В до 2,98 В (рис. 2.14 (3)).

При заповненні літієм незначної кількості октаедричних позицій анатазу зберігається тетрагональна структура матеріалу-“господаря”. Із зростанням відносної концентрації інтеркальованого літію в катодному матеріалі на основі пірогенного TiO_2 , а саме – в інтервалі $0,35 < x < 0,9$ (рис. 2.14), крім тетрагональних фаз діоксиду титану, реєструється утворення орторомбічної фази $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ (просторова група Imma). Утворення зазначеної фази при $x < 0,5$ засвідчує нерівномірне заповнення атомами літію вакантних позицій в об’ємі нанокристалічних частинок анатазу.

При подальшій інтеркаляції літію в концентраційному інтервалі $0,9 < x < 2,2$ реєструється, крім тетрагональних фаз TiO_2 , кубічна фаза LiTiO_2 (просторова група Fm3m). Кристали LiTiO_2 за будовою близькі до монооксиду титану $\text{TiO}_{1,0}$ з базовою структурою B1 (NaCl) [109]. Фазовий перехід $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2 \rightarrow \text{LiTiO}_2$ вигідний для інтеркаляційного процесу, оскільки за аналогією з $\text{TiO}_{1,0}$ стехіометричний склад кубічної фази LiTiO_2 може містити до 16 ат. % вакансій в кисневій і титановій підгратках.

Таким чином, у міру зростання впровадженого літію в катодному матеріалі на основі анатазної модифікації, TiO_2 періодично

перебудовується, створюючи з атомами літію надструктури, в яких відкриваються нові “гостьові” позиції.

Оскільки гранецентрована кубічна комірка LiTiO_2 теоретично не може бути структурно модернізована для організації в ній місць для подальшого впровадження атомів літію, очевидно, інтеркаляційні процеси повинні завершуватися утворенням даної фази. Однак, як бачимо з рис. 2.14 (1), при $x = 4,0$ стаціонарний електричний потенціал катодного матеріалу зменшився з 3,1 В лише до 2,2 В.

У катодному матеріалі з переважаючим вмістом рутильної фази (зразок 5, таблиця 2.2) при інтеркаляції літію утворення орторомбічної фази $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ не спостерігається. В інтервалі відносної концентрації літію $0,8 < x < 1,2$, що відповідає горизонтальному плато на графічній залежності $E = f(x)$ (рис. 2.14 (3)), реєструється кубічна фаза LiTiO_2 .

Цікаво з’ясувати фазовий склад електродного матеріалу при великому “гостьовому” навантаженні літієм.

На рис. 2.15 показані рентгенограми катодних матеріалів на основі пірогенного діоксиду титану та TiO_2 структурно модифікованого відпалом пірогенного продукту при температурах 500 °C та 900 °C з “гостьовим” вмістом літію рівним $x = 3,5$.

Масова доля LiTiO_2 в досліджуваних матеріалах не залежить від їх фазового складу та морфології частинок і становить 78–83 %. Характерно, що масове співвідношення анатаз/рутил (рис. 2.16) зменшується після утворення кубічної фази в усіх катодних матеріалах на основі TiO_2 . Це свідчить про більшу швидкість впровадження літію в нанокристалічний анатаз.

Використовуючи залежність е.р.с. електрохімічного джерела струму від температури, розрахована зміна ентропії (ΔS) матеріалу-“господаря” відносно літійового електрода при впровадженні в його структуру атомів літію (рис. 2.17).

У концентраційному інтервалі $0 < x < 3,75$ величина ΔS є від’ємною, причому залежність $\Delta S = f(x)$ має мінімуми при $x = 1,5$. Ймовірно, при зазначеній відносній концентрації інтеркальованого літію завершується процес впровадження літію без деструктивних змін у матеріалі “господаря”.

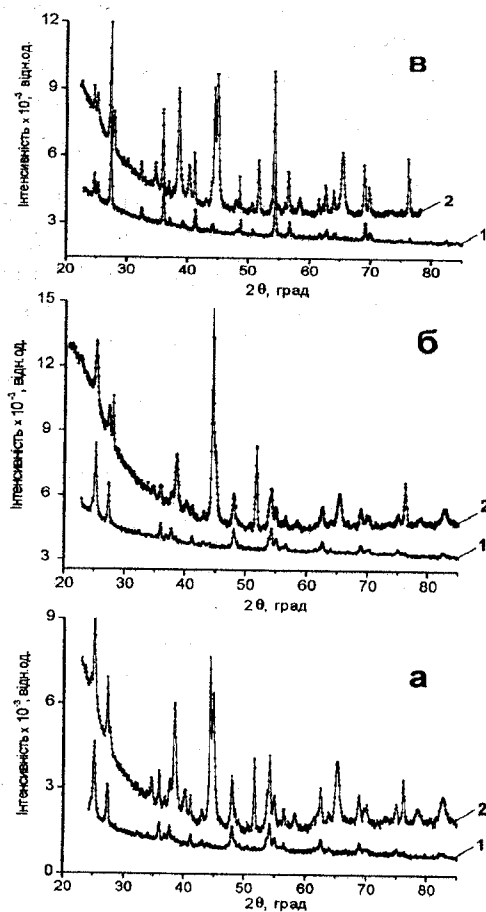


Рис. 2.15. Рентгенограми катодних матеріалів на основі пірогенного діоксиду титану (а) та TiO_2 структурно модифікованого відпалом пірогенного продукту при температурах 500 °C (б) та 900 °C (в) з гостьовим вмістом літію рівному $x = 0$ (1) та $x = 3,5$ (2)

Оцінюючи енергетичні параметри катодних матеріалів та аналізуючи їх структурні особливості, можна стверджувати, що кількість абсорбційних центрів у вигляді кисневих октаедрів і тетраедрів у рутилі, анатазі, а також у надструктурах, що утворюються в матеріалі-“господарі” ($\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$, LiTiO_2), є недостатньою для забезпечення

в процесі струмоутворення реальної енергетичної спроможності досліджуваних матеріалів.

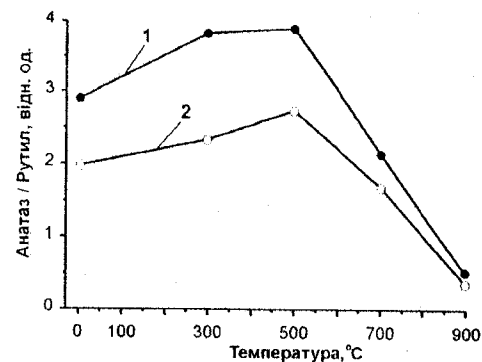


Рис. 2.16. Масове співвідношення анатаз / рутил у зразках TiO_2 , відпалених при різних температурах до інтеркаляції (1) та після інтеркаляції літію (2)

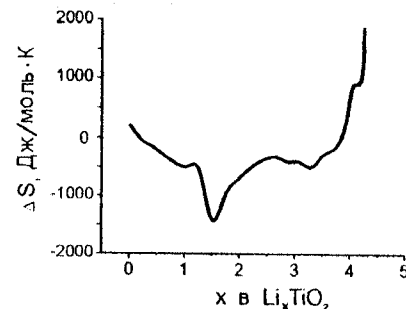


Рис. 2.17. Зміна ентропії катодного матеріалу на основі пірогенного TiO_2 при інтеркаляції в його структуру атомів літію

При нерівномірному заповненні “гостьових” позицій в об’ємі нанокристалів у їх приповерхневих прошарках швидше досягається необхідне молекулярне співвідношення між інтеркальованим літієм і TiO_2 для реалізації локального фазового переходу $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ або $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{LiTiO}_2$.

Різниця в питомій густині зародків нової фази та вихідного кристала невідворотно призводить до утворення тріщин на міжфазній границі.

Ми вважаємо, що крекінг (англ. *cracking* – розтріскування) нанокристалів можливий не тільки в результаті локальних фазових

перетворень в об'ємі нанокристалів TiO_2 , але й в процесі безпосередньої інтеркаляції атомів літію в структуру анатазу або рутилу. Під час впровадження літію в TiO_2 ґратка матеріалу-“господаря” сильно деформується. Жодна октаедрична або тетраедрична позиція не може приймати атоми літію без зміни параметрів комірки. Комірка анатазу зазнає анізотропного розширення на 1 % у a -напрямку, на 8 % у b -напрямку і звуження вздовж c -напрямку на 5 % [110].

Для рутилу більш вигідне розміщення літію в кисневих октаедрах. При їх заповненні об'єм комірки зростає на 7 % [111].

Об'ємні зміни в комірці TiO_2 автори [112] пов'язують не з локальними деформаціями, зумовленими впровадженнями атомів літію, а з перерозподілом електричного заряду, викликаного переходом атома літію в іонізований стан. Причому заряд, що локалізується на іонах титану, в чотири рази перевищує значення надлишкового заряду, що припадає на іон кисню. Це пояснюється тим, що іон титану знаходиться в оточенні більшої кількості іонів кисню. Отже, найбільш вірогідно, рушійною силою структурних деформацій є домінуюче зростання іонного радіуса титану.

Слід зазначити, що зростанню відносного розширення інтеркальованих локальних об'ємів у наночастинках анатазу та рутилу, при впровадженні літію, сприяють якраз менші значення параметрів комірок нанокристалічного діоксиду титану.

Деформації в наночастинках під час інтеркаляції літієм збільшуються й у випадку зростання дефіциту кисню в TiO_2 , що реєструється після його високотемпературного відпалу, оскільки це також призводить до зменшення параметрів комірки матеріалів.

Поверхня, що утворена в результаті крекінгу нанокристалів, є активною щодо адсорбції на ній інших атомів. Центрами адсорбції літію можуть бути поверхневі атоми кисню, в яких порушені хімічні зв'язки з оточуючими атомами титану.

При товщині деструктурованого шару на границі розділу, який дорівнює 2–4 атомним моношарам (0,5–1,0 нм), і середньому розмірі зерна 10–20 нм на поверхневий прошарок припадає приблизно 50 % усієї речовини [113].

Отже, генерування тріщин у наночастинках TiO_2 в результаті інтеркаляції літію створює велику кількість адсорбційних центрів для зв'язування атомів літію.

Таким чином, діоксид титану, одержаний в результаті пірогенного синтезу, є слабогідратованим двофазним порошковим матеріалом, що містить анатаз та рутил. Співвідношення кристалічних фаз у пірогенному продукті залежить від умов його синтезу й температури відпалу.

Під час електрохімічної інтеркаляції літію монокристалічні наночастинки анатазу та рутилу з необхідністю проходять процес крекінгу.

Отже, струмоутворюючі електрохімічні реакції, що забезпечують велику енергетичну спроможність катодним матеріалам на основі пірогенного TiO_2 , в літєвих джерелах струму пов'язані не тільки з впровадженням атомів літію в кисневі октаедри (тетраедри) анатазу та рутилу, але й з адсорбцією літію на поверхні тріщин, що утворюються в результаті дифузійно-деформаційних процесів та локальних фазових перетворень $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ або $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{LiTiO}_2$ в об'ємі нанокристалів.

Найбільшу питому енергетичну ємність має електрохімічне джерело з катодом на основі діоксиду титану, відпаленого при температурі 500 °С. При розрядженні джерела до напруги 2,2 В його питома ємність становить 860 мА·год·г⁻¹ й у два рази перевищує питому ємність джерела з катодом на основі вихідного пірогенного TiO_2 .

§ 2.4. Особливості процесу інтеркаляції літію в кристалічні модифікації діоксиду кремнію

Крім TiO_2 , перспективним катодним матеріалом літєвих джерел живлення є діоксид кремнію, що існує в природі, в основному, у вигляді трьох основних форм: кварцу, тридиміту та кристобаліту.

Кварц утворює дві модифікації: високотемпературний гексагональний β -кварц (пірогенний кварц), який при нормальних тисках стабільний в межах 573–867 °С, тригональний α -кварц (власне кварц), стабільний при низьких (до 573 °С) температурах.

Структури α - і β -кварцу є структурами каркасного типу, в яких тетраедри зчленовані спільними вершинами [114, 115]. Осі 2-го порядку тетраедрів орієнтовані в напрямку осі 6-го порядку (потрійної) структури; тетраедри, розташовані на різних рівнях по спіралях (рис. 2.18), які закручуються праворуч або ліворуч за двоходовим

гвинтом навколо основних осей симетрії у випадку β - чи α -кварцу [115]. У структурі α -кварцу відстані Si-O=1,597 і 1,617 Å, а відстань O-O змінюється від 2,604 до 2,640 Å. Кут Si-O-Si = 144° [116], в той час як у структурі β -кварцу він дорівнює 180°. При переході β -кварцу в α -кварц структура деформується, з чим пов'язано зниження симетрії α -кварцу в порівнянні із симетрією β -кварцу.

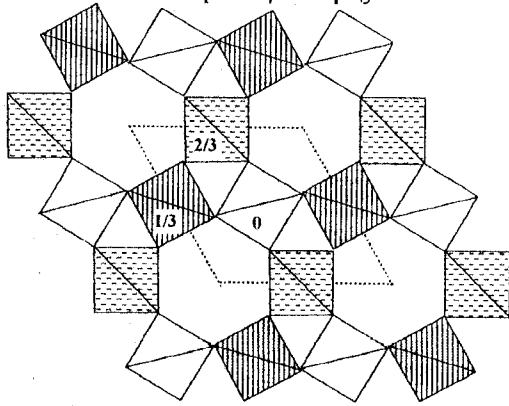


Рис. 2.18. Елементарна комірка α -кварцу. Однаковим типом штриховки позначені тетраедри SiO_4 , центри яких розташовані на однаковій відстані від базальної площини

В α - та β -кварці існують пустоти у вигляді каналів двох видів: структурні канали, зумовлені самою структурою [115], й дефект-канали, пов'язані з дефектами росту і присутністю домішок [116]. Найбільші за діаметром структурні канали орієнтовані в напрямку [0001], паралельному до осі c (рис. 2.19).

У напрямку [1000], перпендикулярному до осі c , розташовані канали дещо меншого діаметра. Майже перпендикулярно до площини (10 $\bar{1}$) та під кутом 59° до осі c наявні структурні канали ще одного типу, діаметр поперечного перерізу яких найменший. Дефект-канали розміром 0,02–0,05 мкм беруть свій початок від сторонніх забруднень та подовжуються в процесі росту в міру просування захоплених включень у бік грані; вони, як правило, розташовуються паралельно й перпендикулярно до оптичної осі чи навіть за ірраціональними напрямками.

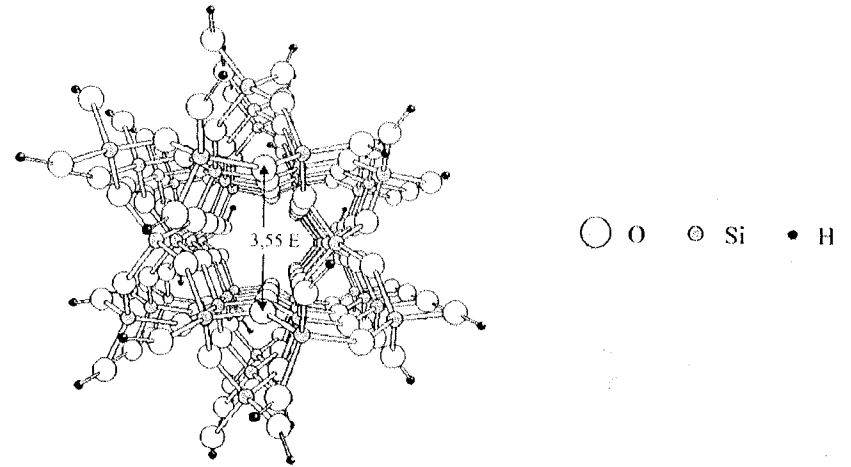


Рис. 2.19. Кластер (КВ), який моделює структурний канал α -кварцу, орієнтований в напрямку [0001], паралельному до осі c

Канали мають важливе фізичне значення, оскільки є місцем скупчення домішок, які починають рухатися при накладанні електричного поля й зумовлюють електропровідність кварцу [115, 116].

Для кристобаліту також характерні дві модифікації: низькотемпературна α -модифікація, стійка до температури 200–270 °С, і високотемпературна – β -кристобаліт – стійка в інтервалі температур 1470–1710 °С.

Обидві модифікації кристобаліту мають каркасну структуру. Її можна зобразити складеною з двовимірних тетраедричних шарів, паралельних до грані (111), в яких тетраедри, чергуючись, повернені в різні боки від площини своїх основ. Шари зв'язані атомами кисню, що знаходяться в спільних вершинах протилежно орієнтованих тетраедрів. Суміжні тетраедри мають центросиметричне взаємне розташування. Відстані Si-O змінюються від 1,58 до 1,69 Å, а кут Si-O-Si \approx 144°. Тетрагональна структура α -кристобаліту утворюється зі структури β -кристобаліту при повороті тетраедрів, у результаті якого величина кута Si-O-Si зростає до 147°. Кубічна симетрія β -кристобаліту є статистичною, причому кристали складаються з доменів, у межах кожного з яких кут Si-O-Si дорівнює 147° [117]. У кристобаліті наявні структурні канали одного типу, орієнтовані по напрямках [110] і $\bar{1}\bar{1}0$, які перпендикулярні до осі c (рис. 2.20).

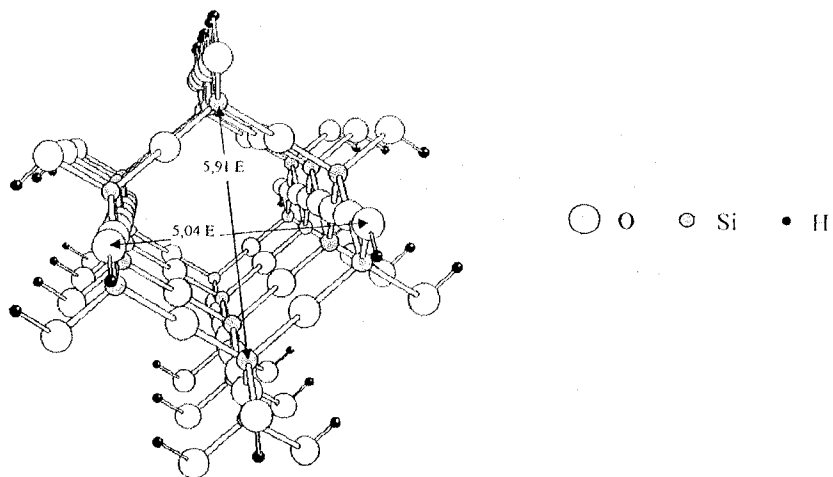


Рис. 2.20. Кластер (КР), який моделює структурний канал β -кристобаліту, розташований вздовж одного з напрямків $[110]$ або $[1\bar{1}0]$ перпендикулярно до осі c

Відомі три модифікації тридиміту: низькотемпературний α -тридиміт, середньотемпературний β_1 -тридиміт і високотемпературний β -тридиміт. α -тридиміт стійкий до 117°C , β_1 -тридиміт стійкий між 117 і 163°C , а високотемпературний β -тридиміт стійкий в межах 870 – 1470°C ; нижче 870°C переходить у кварц, вище 1470°C – у β -кристобаліт.

На даний час достатньо повно вивчена структура тільки β -тридиміту; структура α -тридиміту, можливо, близька до структури β -тридиміту, яка являє собою тривимірний каркас подібно до структури інших полімерних модифікацій SiO_2 . Кремнекисневі тетраедри зв'язані між собою спільними вершинами й утворюють шестикутні кільця. Однією зі своїх основ SiO_4 -тетраедри розташовані паралельно до грані (0001) так, що вільні їхні кінці, чергуючись, орієнтовані вгору або вниз, утворюючи двохарову структуру, паралельну до грані (0001), з послідовним чергуванням орієнтації. Відстань Si-O в цій структурі становить $1,61 \text{ \AA}$, середнє значення кута Si-O-Si близьке до 160° , хоч зустрічаються домени зі значно більшими значеннями кутів (173 – 176°). У тридиміті вздовж осі c орієнтовані канали, що мають у поперечному перерізі вигляд правильного шестикутника (рис. 2.21). Перпендикулярно цим каналам розташована ще одна система каналів,

поперечний переріз яких являє собою неправильний шестикутник. Його розміри зображені на рис. 2.22.

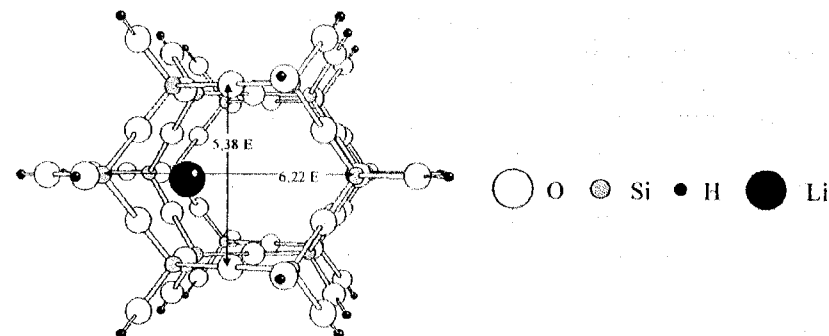


Рис. 2.21. Кластер (ТР1), який моделює структурний канал β -тридиміту, орієнтований вздовж напрямку $[0001]$ паралельно до осі c

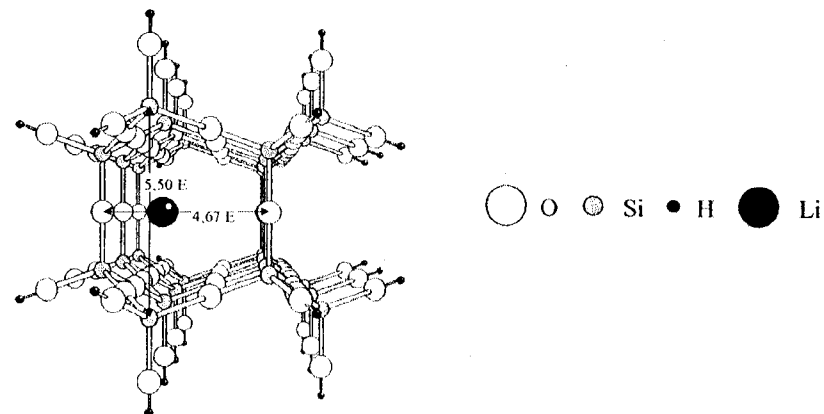


Рис. 2.22. Кластер (ТР2), який моделює структурний канал β -тридиміту, розташований вздовж напрямку $[110]$ перпендикулярно до осі c

З метою з'ясування можливості проникнення літію по структурних каналах кристалічних модифікацій кремнезему: α -кварцу, β -кристобаліту та β -тридиміту були проведені квантовохімічні розрахунки та розраховано енергетику взаємодії атомів літію з кластерами, що моделюють відповідні структурні канали. За допомогою кластера складу $(\text{SiO}_2)_{44} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{26}$, зображеного на рис. 2.19, відтворювалася будова найбільшого за діаметром каналу в α -кварці (кластер КВ).

Необхідно зазначити, що на цьому рисунку, як і на рис. 2.20–2.23, зображені відстані між ядрами атомів, за якими визначалися розміри каналів, проте справжні їх розміри істотно менші, якщо врахувати наявність у цих атомів електронних оболонок. Оскільки розміри останніх не визначено остаточно, то в літературі наявні суперечливі дані про розміри структурних каналів. Використовуване нами задання їхніх розмірів дозволяє більш точно визначити поперечний переріз розглядуваних каналів. Інші типи каналів кварцу не розглядалися через причини, які стануть зрозумілими нижче.

Кластер $(\text{SiO}_2)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{16}$ моделював структуру каналу, орієнтованого вздовж одного із взаємно перпендикулярних напрямків $[110]$ або $[\bar{1}\bar{1}0]$ у кристобаліті (рис. 2.20). На рис. 2.23 зображений його вигляд із напрямку перпендикулярного до напрямку $[110]$, що дозволяє більш наочно представити систему взаємно перехресних структурних каналів у даній кристалічній модифікації кремнезему.

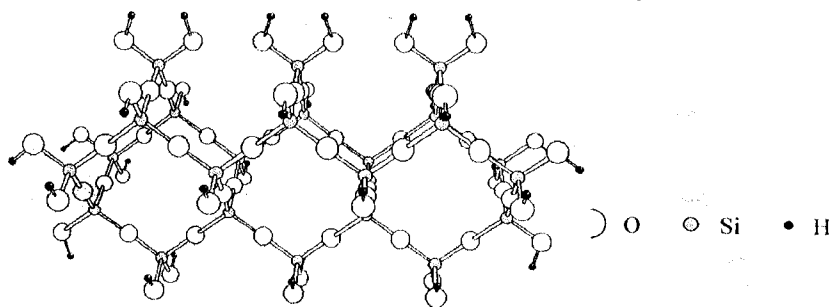


Рис. 2.23. Вигляд кластера КР, який моделює структурний канал у напрямку $[110]$ чи $[\bar{1}\bar{1}0]$

Структурні канали β -тридиміту моделювалися кластерами $(\text{SiO}_2)_{36}(\text{H}_2\text{O})_{17}\text{-TP1}$ і $(\text{SiO}_2)_{28}(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{-TP2}$. Перший з них відтворював канал уздовж напрямку $[0001]$, а другий – у напрямку $[11\bar{1}0]$.

Усі розглянуті кластери стехіометричні, атоми водню вводилися в них для компенсації крайових ефектів, які виникають на периферії кластерів при нехтуванні впливу решітки твердотільної матриці [118]. Розрахунок електронної будови згадуваних кластерів, а також енергії їх взаємодії з дифундуючими атомами літію проводився методом СУП МОЛКАО у валентному наближенні МНДП [119].

На рис. 2.24 а зображена залежність енергії взаємодії між класте-

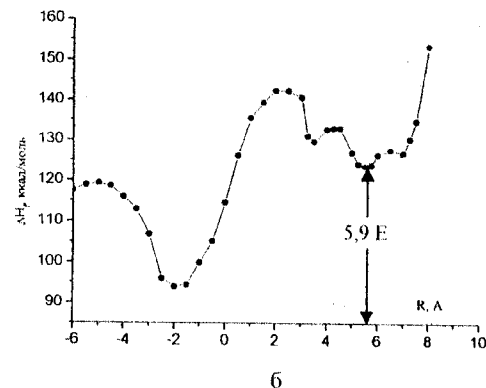
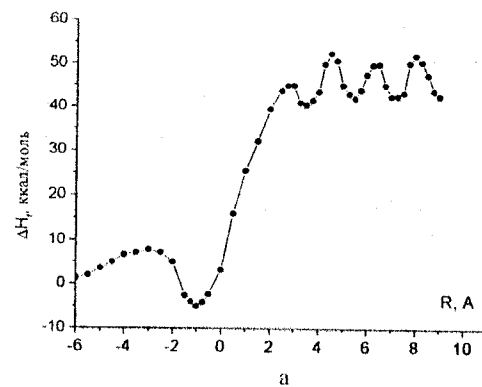


Рис. 2.24. а – енергія взаємодії кластера КВ з одним атомом літію, який рухається вздовж осі каналу;
б – енергія взаємодії кластера КВ+Li з другим атомом літію

ром КВ та одним атомом літію, що наближається до кластера вздовж осі c , від R . Під R розуміється відстань між атакуючим атомом літію та точкою перетину площини, перпендикулярної до осі каналу, з віссю c . Площину проведено через атоми, відстань між якими вказано на рис. 2.19. Від'ємні значення R відповідають знаходженню атома літію зовні кластера, а додатні – в його середині. Зближення атома літію з кластером КВ в інтервалі R від -6 до -3 Å супроводжується незначним збільшенням енергії системи КВ+Li. При $R = -1$ Å на потенціальній кривій наявний невеликий мінімум, який відповідає

утворенню комплексу, аналогічного до комплексу Ван-дер-Ваальса, що має місце при взаємодії атомів із поверхнею іонних кристалів [120]. Подальший рух атомів літію по каналу супроводжується збільшенням енергії взаємодії. В інтервалі $4 \text{ \AA} \leq R \leq 10 \text{ \AA}$ залежність цієї енергії від R має осциляційний характер; а період осциляції визначається постійною трансляційної симетрії вздовж каналу.

Таким чином, на відміну від випадку проникнення літію в структурні канали рутилу й анатазу [121], дифузія атома Li в найбільший за діаметром структурний канал кварцу – це ендотермічний процес, довільний перебіг якого термодинамічно не вигідний. Аналогічна залежність була отримана для взаємодії кластера $\text{KB}+\text{Li}$ ще з одним атомом літію (рис. 2.24 б). Атом, що входить до складу кластера, розміщувався в точці з $R = 9 \text{ \AA}$. На розглянутій кривій при $R = -2 \text{ \AA}$ наявний достатньо глибокий мінімум, який також можна віднести до утворення комплексу, аналогічного до комплексу Ван-дер-Ваальса. Проникнення ще одного атома літію в канал, де вже знаходиться аналогічний атом, приводить до різкого зростання енергії взаємодії. Мінімум на кривій при $R = 5,9 \text{ \AA}$, відповідає утворенню молекули Li_2 в структурному каналі α -кварцу. Розрахована рівноважна відстань $\text{Li}-\text{Li}$ дорівнює $3,1 \text{ \AA}$, що значно більше від аналогічної відстані для ізольованої молекули Li_2 , яка становить $2,67 \text{ \AA}$ [122]. Таке збільшення рівноважної відстані можна пояснити тим, що заряд на атомах утвореної молекули літію, яка знаходиться в каналі, дорівнює $+0,53$ ат. од., через що на них діє помітне відштовхування одне від одного та притягання до від'ємно заряджених атомів кисню структурного каналу.

Аналогічні розрахунки, проведені для β -кристобаліту, також свідчать про ендотермічність процесу проникнення літію в структурні канали його кристалічного каркасу (рис. 2.25). Позитивні теплові ефекти в цьому випадку помітно нижчі, ніж для α -кварцу. Оскільки інтеркалювання структурних каналів α -кварцу й β -кристобаліту термодинамічно не вигідне, то це дозволяє виключити з розгляду питання про зарядовий і спіновий стани проникаючих частинок.

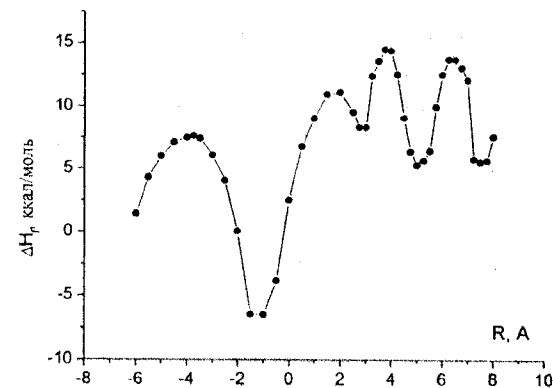


Рис. 2.25. Енергія взаємодії кластера KP з одним атомом літію, який рухається вздовж осі каналу (напрямок $[110]$)

Для тримітиту криві, що описують енергію взаємодії одного атома літію з кластерами TP1 і TP2 , цілком лежать у ділянці негативних енергій (рис. 2.26). Потенціальні бар'єри, що виникають при помітному віддаленні атома літію від кластерів, відносно невисокі. Як і в розглянутих вище випадках при попаданні атома літію в безпосередній окіл входу в структурний канал ($R = -1 \text{ \AA}$) енергія взаємодії зростає і на кривих її залежності від R появляются мінімуми. При позитивних значеннях R енергія взаємодії зменшується, що викликано впливом електронних оболонок атомів каркаса, які утворюють канал.

Причини появи мінімумів на кривих взаємодії в системах "кластер $\text{SiO}_2 + \text{Li}$ " (рис. 2.24–2.26) можна пояснити, розглянувши залежність від величини R зарядового й спінового станів атома літію й атомів каркаса. При $R < -1 \text{ \AA}$ заряд Q на атомі літію дорівнює нулю, а спінова густина ρ – одиниці. При досягненні атомом літію точки $R = -1 \text{ \AA}$ заряд на ньому зростає до $+0,45$ ат. од., а ρ спадає до нуля. При подальшому русі атома літію по каналу величина Q на ньому коливається від $+0,45$ до $+0,53$ ат. од., а ρ залишається увесь час рівним нулю. У процесі цього руху спінова густина на найближчих до атома літію атомах кремнію структурного каналу досягає величини $0,27$ ат. од., плавно спадаючи до нуля на сусідніх атомах кремнію в міру віддалення їх від атома літію. При цьому позитивний заряд на

них менший в порівнянні з атомами кремнію, які знаходяться на значній віддалі від атома літію. Можна стверджувати, що переміщення атома літію по осі структурних каналів тридиміту супроводжується переміщенням по атомах каркаса (в основному кремнію) максимуму спінової густини. У результаті такого перерозподілу спінової густини заряд на атомах кремнію спадає від 1,79 до 1,54 ат. од.

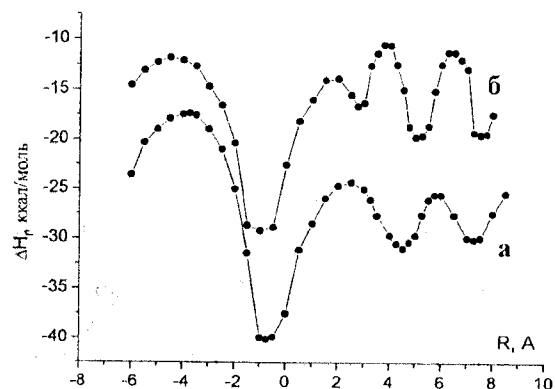


Рис. 2.26. Енергія взаємодії кластера TP1 (а) та кластера TP2 (б) з одним атомом літію. Крива а одержана при русі атома літію вздовж напрямку $[0001]$, крива б – уздовж напрямку $[1\bar{1}0]$

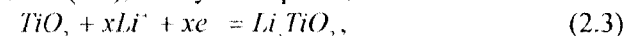
У рамках кластерних розрахунків іноді буває складно вирішити питання про те, як впливає легування основної матриці на положення верхньої межі валентної зони й дна зони провідності та на появу в забороненій зоні домішкових рівнів енергії. Усе залежить від розміру кластера й структури одноелектронних рівнів. Однак у нашому випадку можна однозначно стверджувати, що проникнення атома літію в структурні порожнини тридиміту спричиняє появу в забороненій зоні додаткового енергетичного рівня, розташованого на віддаленні 2,6–3,25 еВ від дна зони провідності. Положення його змінюється в залежності від R. Рівень Фермі всіх досліджуваних кластерів, які моделюють сполуки інтеркалювання $\text{SiO}_2 + \text{Li}$, практично не залежить від R і знаходиться в районі $\approx -10,9$ еВ. Те саме можна сказати і про положення дна зони провідності, що розташоване, згідно з проведеними розрахунками, в ділянці -1,1 еВ.

Таким чином, з одержаних результатів випливає, що з трьох найбільш розповсюджених кристалічних модифікацій кремнезему найпридатнішим для інтеркалювання літієм по структурних каналах є тридиміт. Розміри структурних каналів α -кварцу й β -кристогаліту явно недостатні для локалізації в них атомів літію. Відома з експерименту провідність зразків α -кварцу та β -кристогаліту, очевидно, зумовлена катіонами й аніонами, які розташовуються в дефектах-каналах чи, у випадку дисперсних порошоків із структурою згаданих модифікацій, у вакантних міжвузлових позиціях та дефектах іншої природи. Однак слід зазначити, що до цього часу ще не остаточно зрозуміло, чи зв'язана стійкість β -триміту зі структурою самого каркаса, чи з наявністю домішок.

Слід зауважити, що при проведенні розрахунків зроблено допущення про те, що атом літію рухається вздовж осі каналу. Такий підхід дозволяє прояснити загальну картину, але залишає без відповіді питання про можливість інших траєкторій зближення проникаючого атома й кластера. До того ж очевидно, що переміщення атома літію по самому каналу буде викликати виникнення не тільки максимуму спінової густини, але й максимуму деформації структури каркаса каналу. Є вагомі підстави сподіватися, що згадані уточнення істотно не змінять описаної картини інтеркалювання літієм кристалічних модифікацій кремнезему, а лише додадуть до неї ряд важливих деталей.

§ 2.5. Електрохімічна літієва інтеркаляція нанодисперсного діоксиду титану

Фазово-термодинамічний аналіз електрохімічної літієвої інтеркаляції діоксиду титану проводився у трьохелектродній електрохімічній комірі з 1М розчином LiBF_4 в γ -бутиролактоні за методом електро-рушійної сили з використанням формалізму спектроскопії хімічного потенціалу [123, 124]. Процес електрохімічної інтеркаляції (EI) діоксиду титану, згідно з (2.2), описується реакцією:



де x – вміст “гостьового” літію в досліджуваних матеріалах при різних ступенях розряду електрохімічної комірки подано в таблиці 2.1. Ступінь “гостьового” навантаження визначається як:

$$x = q(F)^{-1} \frac{M}{m} It, \quad (2.4)$$

де n – кількість електронів, які беруть участь в окисно-відновній реакції, F – число Фарадея, M і m – молярна маса й маса зразка матеріалу-“господаря” відповідно, I – розрядний струм, t – час розряду. На рис. 2.27 зображені функціональні залежності зміни енергії Гіббса й диференціальної ємності реакцій впровадження.

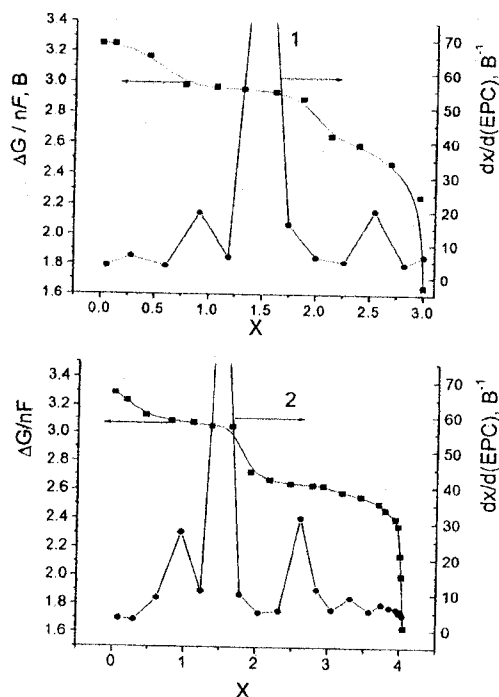


Рис. 2.27 а. Електрорушійна сила та диференціальна ємність як функції концентрації впровадженого літію в діоксид титану, отриманий пірогенними методами, позначення згідно з таблицею 2.4

Як видно з таблиці 2.4, перехід до наномасштабних розмірів частинок діоксиду титану дає змогу віднайти такі способи їх отримання, які забезпечують рекордно високе значення ступеня літєвого “гостьового” навантаження за рахунок використання внутрішньої поверхні наночастинок при слабкій функціональній залежності зміни енергії Гіббса від концентрації інтеркалянту.

Таблиця 2.4

Ступінь “гостьового” літєвого навантаження при різних значеннях розрядної напруги комірок

Матеріал	Середній розмір часток, нм	x ($U = 2,5$ В)	x ($U = 1,5$ В)
TiO ₂ рутильної модифікації фірми “Дюпон”	270	2.6	3
TiO ₂ фотоактивний анатазно-рутильний (70 % – 30 %)	60	3.7	4.05
TiO ₂ +Al ₂ O ₃ , (90 ÷ 10 %) анатазно-рутильний (70 % – 30 %)	60	2.95	3.2
TiO ₂ анатазна форма	8	5.5	7.93

З прикладної точки зору отримані експериментальні дані є феноменальними: практично досягнуто теоретично можливої максимальної питомої ємності матеріалу як катода літєвих джерел струму (ЛДС).

Ділянки незалежності електрорушійної сили E від x (рис. 2.27) можна трактувати як фазовий перехід I роду, викликаний сильною взаємодією “гість” – “господар” з утворенням дальнього порядку. Останнє означає, що в даних концентраційних ділянках “гостьового” навантаження, очевидно, співіснують дві фази. Це видно із залежностей $\frac{\partial x}{\partial E} = f(x)$ ($\frac{\partial x}{\partial E}$ – обернена диференціальна ємність), на яких спостерігаються нескінченні розриви. Для TiO₂+Al₂O₃ в околі точки $x = 1,8$, а для фотоактивного TiO₂ та для діоксиду титану фірми “Дюпон” при $x \sim 0,8$ і $x \sim 2,6$ на зазначених кривих спостерігаються скачки, які найвірогідніше пов’язати з фазовими переходами II роду типу “порядок–безпорядок” у “гостьовій” підсистемі, зумовленими перезаселенням “гостьового” літію з тетраедричних позицій в октаедричні. Порівняння отриманих залежностей з даними вторинно-іонної мас-спектроскопії вказує на те, що добавка оксиду алюмінію викликає фазовий перехід I роду (зміщений вправо по x -осі) природа якого пов’язана з активуванням “гостьовим” літєм розпаду фази Li_{1/25}TiO₂ на титан та оксиди літію.

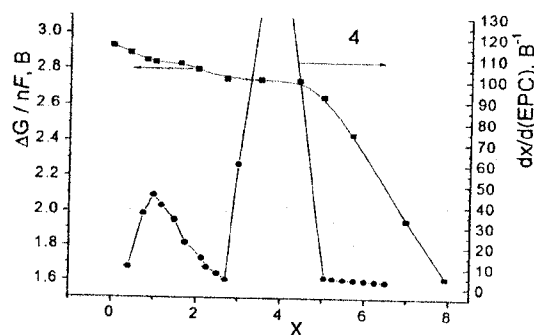
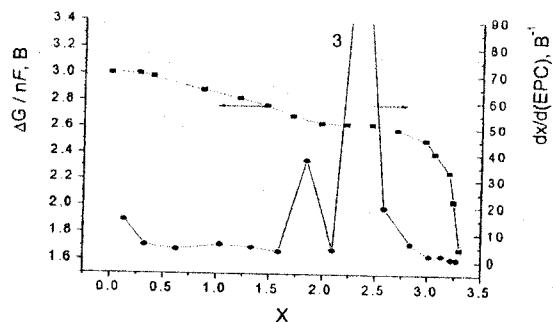


Рис. 2.27 б. Електрорушійна сила та диференціальна ємність як функції концентрації впровадженого літію в діоксид титану, отриманий пірогенними методами, позначення згідно з таблицею 2.4

На основі вимірювання температурної залежності EPC розраховані ентропії розчинення літію (ΔS) в досліджуваних зразках відносно літійового електрода порівняння:

$$\Delta S = F \partial E / \partial T.$$

З графіків залежності зміни ентропії від кількості впровадженого літію видно, що при малих концентраціях останнього в матриці-“господарі” (рис. 2.28) ΔS є від’ємною, а ріст “гостьового” навантаження призводить до її збільшення, напевне, за рахунок зростання вкладу від коливних ступенів вільності інтеркалantu. Осциляційний характер функціональної залежності $\Delta S(x)$ зумовлений, найбільш імовірно, зміною густини станів у ділянці її хвоста близько під дном зони провідності при рості дітійового “гостьового” навантаження, а залежність $\Delta S(T)$ вказує на топологічну немонотонність їх розташування в забороненій зоні. При цьому варто зазначити, що остання

залежність нівелюється при суттєвому зменшенні розміру наночастинок (рис. 2.28, 4).

Аномально високе зростання максимальної концентрації впровадженого літію при одночасному збільшенні зміни енергії Гіббса цього процесу, яке вперше виявлено в нанокристалічному TiO_2 анатазної структури, вірогідно викликане збільшенням вкладу в ентропійну складову від коливних ступенів вільності “гостьового” компонента та в ентальпійну складову від появи в забороненій зоні поверхневих станів.

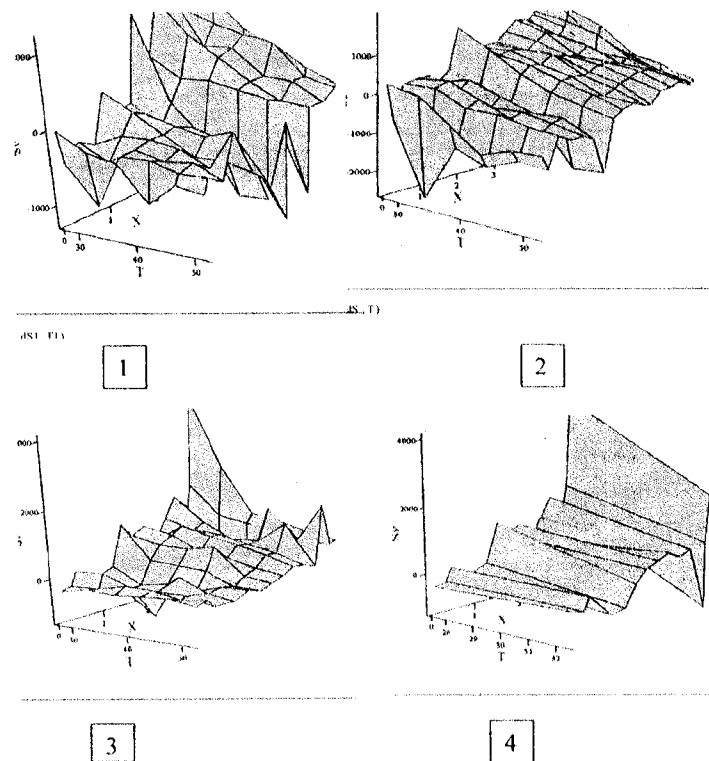


Рис. 2.28. Концентраційні залежності ентропії розчинення літію в нанодисперсних оксидах титану: 1 – TiO_2 фірми “Дюпон”; 2 – TiO_2 ОЧФ; 3 – $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$; 4 – TiO_2 анатазна форма

Дослідження кінетичних параметрів процесу інтеркалювання в діоксиді титану показало, що всі одержані діаграми Найквіста характеризуються петлею в ділянці частот $0,5 \div 10^5$ Гц та прямою лінією при частотах $10^{-2} \div 0,5$ Гц (рис. 2.29), нахил якої при різних

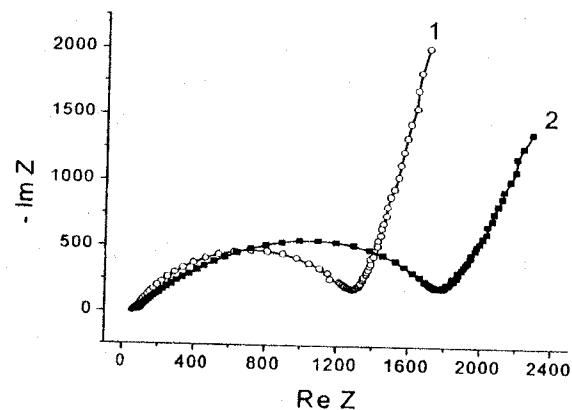


Рис. 2.29. Діаграми Найквіста для фотоактивного TiO_2 (1) та $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (2) після їх інтеркаляції літієм із "гостьовим" навантаженням $x = 0,68$ та $x = 1,05$

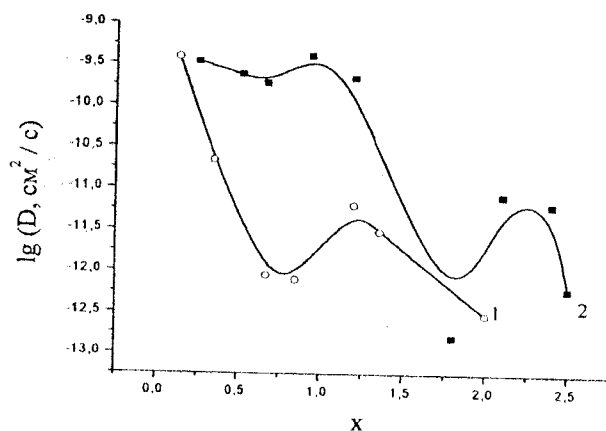


Рис. 2.30. Зміна коефіцієнта дифузії під час інтеркалювання фотоактивного TiO_2 (1) та $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (2) способами отримання вихідного матеріалу різних. Найбільш близькою до класичної схеми Рендлса-Ершлера є імпедансна

модель для діоксиду титану з добавкою Al_2O_3 . Ця добавка не тільки мінімізує вплив ступеня "гостьового" навантаження на зміну енергії Гіббса даного процесу, але й помітно (майже втричі) зменшує опір стадії переносу заряду (R_{ct}).

Останній факт добре узгоджується з даними, отриманими методом вторинно-іонної мас-спектроскопії, згідно з якими спостерігається швидше зростання інтенсивності лінії літію в заданих потенціостатичних умовах. Як видно з рис. 2.30, коефіцієнт дифузії іонів літію (D) загалом

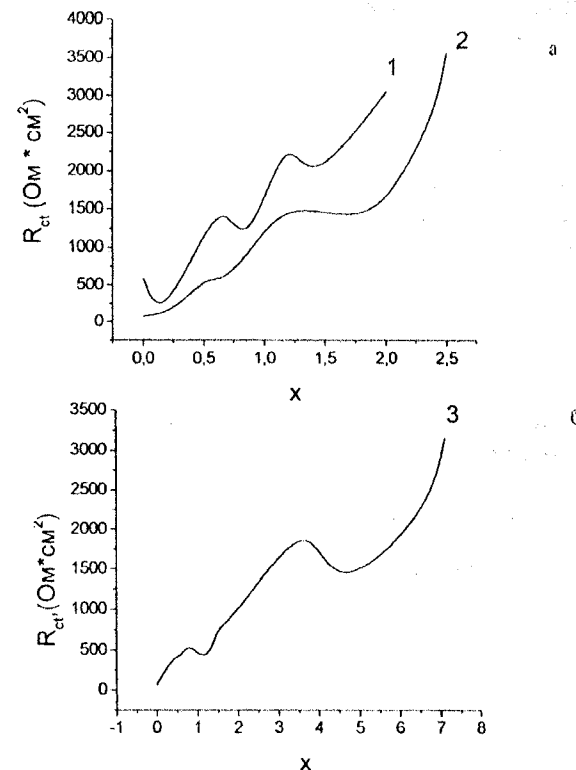


Рис. 2.31. Опір стадії переносу заряду як функція кількості впровадженого літію: а – для фотоактивного TiO_2 (1) і $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (2) та б – для пірогенного діоксиду титану (3)

зменшується з ростом їх концентрації, що вказує на слабку розупорядкованість структури при інтеркалюванні, а характерний мінімум на

залежності $D(x)$ пов'язаний з послаблюючою дією термодинамічного фактора Вагнера за рахунок притягання Li^+ до аніонів “господаря”. При цьому характерний спад коефіцієнта дифузії для $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$, зсунутий вправо по концентраційній x -осі більш як на одиницю. Пірогенний діоксид титану забезпечує зменшення вдвічі R_{ct} (рис. 2.31) порівняно з відповідним параметром для $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ при дещо нижчому коефіцієнті дифузії, але вищому, ніж для фотоактивного TiO_2 .

§ 2.6. Електронна структура інтеркальованого літієм нанодисперсного діоксиду титану

На основі аналізу рентгенівських емісійних спектрів титану від нанодисперсних порошків TiO_2 прослідковано тенденції в перебудові електронної структури катодного матеріалу літієвих джерел живлення в процесі технологічної модифікації [125, 127] та інтеркаляції іонами Li^+ . Об'єктами дослідження служили порошки нанокристалічного діоксиду титану TiO_2 і діоксид титану з добавкою оксиду алюмінію (90 % мас. $\text{TiO}_2 + 10$ % мас. Al_2O_3) з вільною питомою поверхнею $47 \pm 73 \text{ м}^2/\text{г}$, отримані методом пірогенного гідролізу тетрахлориду титану у воднево-повітряному факелі при температурі 1300 ± 1750 °С. Дані про досліджувані системи подані в таблиці 2.5. З метою забезпечення високої провідності катода готувалася суміш порошку TiO_2 з ацетиленовою сажею у співвідношенні 8:1 [127].

Таблиця 2.5

Характеристика зразків і ступінь “гостьового” навантаження літію

№ зразка	Тип зразка	Характеристика	Ступінь інтеркаляції, x
1	Ti	Металічний	-
2	TiO_2	Не інтеркальований	-
3	TiO_2	Не інтеркальований	-
4	TiO_2	Інтеркальований	0.6
5	TiO_2	Інтеркальований	3.48
6	TiO_2	Інтеркальований	4.0
7	$\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	Не інтеркальований	-
8	$\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	Інтеркальований	0.254

* Зразок без провідної добавки (ацетиленової сажі).

Рентгенівські емісійні спектри Ti від досліджуваних матеріалів отримувались у вторинному випромінюванні на довгохвильовому

рентгенівському спектрометрі ДРС-2М із запаною рентгенівською трубкою з мідним антикатодом при прискорюючій напрузі 35 кВ і струмі електронної емісії 70 мА. Як фокусуючий пристрій використовувався кристал SiO_2 з площиною зрізу (1011), вигнутий за методом Іоганна–Капіці. Фіксувалися $K_{\beta_{2,5}}$ -смуги у відбиванні II порядку при фотографічному методі реєстрації. Як реперні лінії використовувалися $K_{\alpha_{1,2}}$ -смуги нікелю, отримані від нікелевої сітки, що служила провідним тримачем досліджуваного матеріалу. Час реєстрації спектрів становив 42 год. Якість отриманих спектрів контролювалася шляхом досягнення доброї повторюваності форми отриманих при фотометруванні півок графіків на мікрофотометрі МФ-2 по 5-ти рівновіддалених доріжках. За отриманими усередненими результатами фотометрування будувалися залежності відносної інтенсивності від довжини хвилі.

Оскільки в Ti відстань між валентними p -рівнями й основним $3p$ -рівнем є досить незначною, Ti $K_{\beta_{2,5}}$ -смуга розміщена на короткохвильовому “хвості” $K_{\beta_{1,3}}$ -ліній, котра має значно вищу інтенсивність (рис. 2.32). Процес розділення цих смуг і виділення їх тонкої структури у зв'язку з малою енергетичною відстанню між ними має досить суб'єктивний характер, що проявляється у відмінностях у кількісних характеристиках спектрів, отриманих різними авторами. Оскільки найбільш інформативною є $K_{\beta_{2,5}}$ -смуга та її сателіти, то її виділення з інтегрального спектра здійснювалося шляхом віднімання інтенсивності $K_{\beta_{1,3}}$ -смуги й реперних ліній, апроксимованих лоренц-гауссівськими кривими з допомогою універсальної спектроскопічної програми UNIVEM (версія 3.0). Такий підхід у значній мірі формальний, оскільки лінії $K_{\beta_{1,3}}$ є асиметричними [126], проте його застосування для серії зразків дає змогу не вносити ніяких розрахункових поправок у форму та інтенсивність досліджуваної лінії. Крім того, у спектрі добре проявляється інтенсивність характерного для титану в окисленому стані довгохвильового сателіта.

На рис. 2.33 показані Ti $K_{\beta_{2,5}}$ емісійні смуги від металічного титану та досліджуваних зразків, приведені до однієї енергетичної шкали, нормовані відносно максимуму лінії $K_{\beta_{1,3}}$ та виділені з інтегрального спектра з поправкою на апаратну функцію. Таблиця 2.6

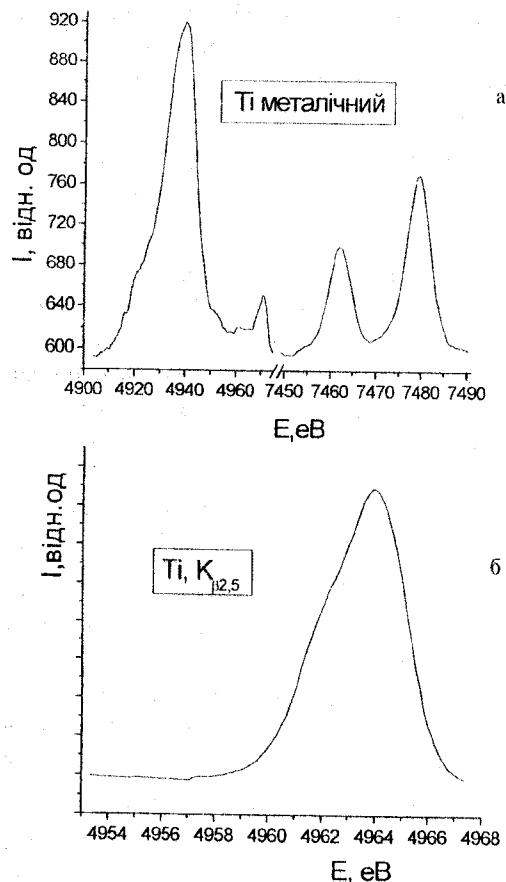


Рис. 2.32. Фотометрична крива рентгенівського спектра Ті від металічного порошку (а) та результат виділення $Ti K_{\beta 2.5}$ (б) з інтегрального спектра

містить відомості про основні параметри спектрів, отримані розкладом ліній на їх компоненти та параметри отриманих компонент. Форма й положення лінії $Ti K_{\beta 2.5}$ від чистого металічного титану (рис. 2.33) в межах похибки експерименту добре узгоджується з аналогічними спектрами, отриманими авторами [126, 129]. Згідно з [128], найбільш поширеним на даний час і найімовірнішим уявленням

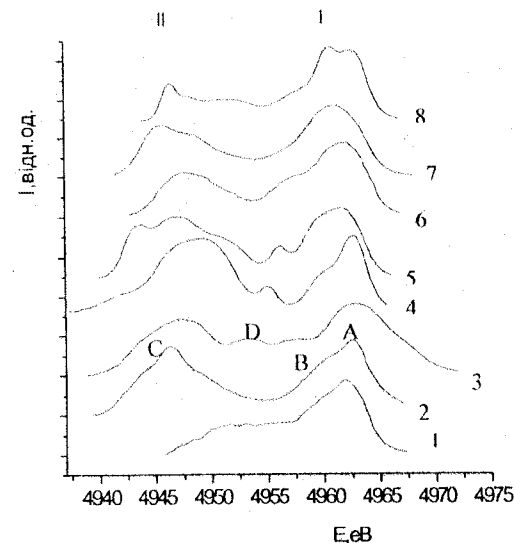


Рис. 2.33. Ті $K_{\beta 2.5}$ -(I) та K_{β} -(II)-рентгенівські емісійні спектри від чистих та інтеркальованих діоксидів титану (позначення згідно з таблицею 2.6)

про механізм виникнення $K_{\beta 2.5}$ -смуги перехідних металів є положення про існування дипольного p - $1s$ переходу, що відображає розподіл станів p -симетрії в зовнішній енергетичній смузі, яких немає у відповідних вільних атомах, а своєю появою вони зобов'язані утворенню кристалічної ґратки в результаті перекривання атомних s -, p - і d -станів. Перехідні елементи першого великого періоду характеризуються великим ступенем гібридизації станів s -, p - і d -симетрії, відповідно форма $K_{\beta 2.5}$ -смуги відповідає повній кривій, де враховані стани всіх симетрій в зовнішній енергетичній смузі. Багаторазово описана $K_{\beta 2.5}$ -смуга чистого титану характеризується значною асиметричністю, зумовленою, в першу чергу, немонотонним характером її інтегральної форми. Відповідно до перерозподілу заповненості станів у сполуках титану змінюється як енергетичне положення центра ваги лінії, так і її форма та асиметричність.

Таблиця 2.6

Характеристики рентгенівських емісійних спектрів титану
від досліджуваних зразків

№ зразка	$\lambda, K_{\beta_{2.5}}, \text{\AA}$	$\lambda, K_{\beta}, \text{\AA}$	$\lambda, K_{\beta_{1.3}}, \text{\AA}$	Відстань між максимумами $K_{\beta_{2.5}}$ і $K_{\beta_{1.3}}$ еВ	Відстань між максимумами $K_{\beta_{2.5}}$ і K_{β} , еВ	Ширина $Ti K_{\beta_{2.5}}$ -смуги на $\frac{1}{2}h$, еВ
1	2.498		2.5153	31.25		5.14
2	2.498	2.5055	2.5134	30.98	15.40	5.37
3	2.498	2.5058	2.5134	30.93	15.31	5.49
4	2.499	2.5059	2.5143	30.56	12.90	5.93
5	2.498	2.5045	2.5136	30.14	12.35	6.37
6	2.499	2.5039	2.5139	29.06	10.40	6.59
7	2.498	2.5044	2.5148	32.68	12.18	5.48
8	2.498	2.5042	2.5135	30.43	14.22	5.71
Похибка	± 0.003	± 0.0054	± 0.0008			

*Зміщення $K_{\beta_{2.5}}$ -лінії елемента в діоксиді титану визначалося відносно чистого металічного титану.

В оксидах титану, які можуть у стабільній формі містити дві поліморфні модифікації – анатаз та рутил, – спостерігається значна зміна у відносній інтенсивності компонент основної лінії (ділянки А та В графіка) й розходження їх за енергіями на більшу відстань, ніж у металічному титані. Відмінність спектрів, описаних у літературі, від отриманих нами пояснюється тим, що використовувалися зразки з вмістом як рутильної, так і анатазної фази. У літературі ж відсутні відомості про фазовий склад досліджуваних зразків.

Особливістю оксидних ліній $Ti K_{\beta_{2.5}}$ є наявність у їх структурі більш чи менш інтенсивного, але навіть співрозмірного за енергією з основними лініями довгохвильового сателіта (ділянка С рис. 2.33), відсутнього в спектрах металічного титану. Виявлено [129], що киснева нестехіометрія в оксидах при зменшенні вмісту кисню призводить до зміщення сателіта в бік високих енергій і зростання його інтенсивності аж до співрозмірності з основними лініями в спектрі металу. Очевидно, виникнення цього піка слід пов'язувати в першу чергу зі зниженням симетрії розподілу густини заряду іона металу і, таким чином, зменшенням зарядової густини у сфері аніона.

Рис. 2.33 (криві 1–6) ілюструє спектри зразків без вмісту добавок Al_2O_3 . Відмінність спектра Ti й вихідного оксиду (2) від описаного в літературі полягає в незначному уширенні лінії та появі між основними лініями й описаним сателітом додаткового малоінтенсивного немоноенергетичного піка зі складною структурою, існування якого не залежить від ступеня інтеркаляції і відсутнє у зразках без струмопровідної добавки (ацетиленової сажі). Логічно буде пов'язати виникнення цієї смуги із взаємодією дрібно-дисперсних, хімічно активних частинок вуглецю з високорозвинутою поверхнею матричного елемента діоксиду титану і зміною зарядового стану елементів на поверхні нанодисперсних частинок. За рахунок високорозвинутої поверхні вклад поверхневого ефекту в інтегральну інтенсивність спектра стає достатньо суттєвим, що й проявилось в появі нового, зареєстрованого спектрографом електронного переходу. При збільшенні ступеня інтеркаляції, а отже, й тривалості взаємодії зразків з електролітом, інтенсивність додаткового піка незначно зменшується, а сам він зміщується в короткохвильову сторону. Таке зміщення, імовірно, зумовлено врахуванням в інтегральному ефекті ділянки, яка одночасно зміщується в сторону довгих хвиль. Проте така інтерпретація додаткової лінії потребує додаткової перевірки, одним із способів якої може стати заміна вуглецю іншим елементом, наприклад 3d-перехідним металом, і проведення повторних спектральних досліджень із метою виявлення ефектів, що проявляються в інтерметалічних сполуках, рентгенівські спектри яких достатньо добре вивчені.

Зменшення відстані між основними спектральними $K_{\beta_{2.5}}$ -лініями при інтеркаляції і збереження тенденції до цього ефекту при зростанні відносної кількості катіонів “гостьового” елемента Li^+ свідчить про перерозподіл густини зарядового стану в першу чергу аніонної основи (атомів кисню). У сполуках перехідних металів із ростом валентності $K_{\beta_{2.5}}$ -лінія цих металів (за винятком Fe) зсувається в бік коротких хвиль, тобто тенденція заселеності валентних орбіт Ti правильно передається формою контура $K_{\beta_{2.5}}$ -лінії.

Інтеркаляція з незначним “гостьовим” навантаженням (до $x = 0,6$) призводить до короткохвильового зсуву основної лінії в порівнянні з чистим оксидом; значення цього зсуву суттєве (зразки № 2 і № 3; табл. 2.6) і виходить за межі похибки експерименту та свідчить

про додаткове окислення титану. Указаний процес можна пов'язати з відтягуванням літєсими іонними остовами електронної хмари від кисневої підґратки, яка, у свою чергу, взаємодіючи з титаном, спричинює його додаткову іонізацію й асиметричний перерозподіл електронної густини, а отже, додаткову spd-гібридизацію. На користь такого твердження свідчить і різне зменшення ширини лінії за рахунок зняття виродження, викликаного внутрікристалічною симетрією.

Проте подальший процес інтеркаляції зумовлює довгохвильове зміщення основної лінії на фоні її значного уширення, яке, судячи з несиметричної форми $K_{\beta_{2,5}}$ -смуги та існування роздіблених “напливів”, викликане нееквівалентними положеннями титану в структурі, сформованій внаслідок інтеркаляції. Довгохвильовий зсув не змінює положення лінії $K_{\beta_{2,5}}$ чистого діоксиду титану, тому логічно передбачити існування в досліджуваній структурі неінтеркальованого, чистого діоксиду титану. Крім того, нееквівалентні положення титану можуть формуватися як за рахунок додаткового доокислення оксидної структури, так і формування іншої кристалографічної фази, яка спостерігається у вигляді окремих слабо виявлених ліній дифрактограм, знятих від цих зразків, та можливість виникнення якої описана в роботах [128, 129]. При високих ступенях інтеркаляції розмивається добре локалізований в чистому діоксиді довгохвильовий сателіт, що може свідчити на користь виникнення багатофазної системи.

Характер зміни контура $K_{\beta_{2,5}}$ при інтеркаляції для зразків TiO_2 , що містять добавку Al_2O_3 , принципово не відрізняється від описаного вище. Початкова стадія інтеркаляції відбувається також у межах однієї оксидної фази (рутильної чи анатазної), кожна з яких досягає певного ступеня “гостьового” навантаження без перебудови основної ґратки матеріалу-“господаря”. Добавка аморфного в рентгеноструктурному відношенні Al_2O_3 при синтезі діоксиду титану сприяє збагаченню зразків значно стабільнішою стосовно анатазу рутильною формою TiO_2 . Наявність аморфного Al_2O_3 зменшує площу контакту TiO_2 з ацетиленовою сажею, що приводить до різних значень інтенсивності додаткової лінії, зумовленої такою взаємодією.

§ 2.7. Структура та електрохімічні властивості нанодисперсного діоксиду титану, легovanого залізом

Синтез TiO_2 із вмістом заліза 0,5; 2; 5; 10 та 20 мас. % здійснювали шляхом золь-гель технології, використовуючи прекурсори TiCl_4 та $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у співвідношенні, необхідному для отримання заданого нанокompозиту. Гідроліз гомогенної суміші компонентів проводили в концентрованій соляній кислоті. Конденсаційний процес утворення складного оксиду із суміші оксихлоридів титану та заліза активували введенням у реакційне середовище розчину NaOH . Після осадження твердої фази суспензію наночастинок промивали дистильованою водою до відсутності в ній іонів Na^+ та Cl^- . Після висушування порошки прожарювали при температурі 300 °C протягом 2 годин.

Рентгенодифрактометричні дослідження нанокompозитних матеріалів $\text{TiO}_2\langle\text{Fe}\rangle$ здійснювали на дифрактометрі ДРОН-4-07 у випромінюванні мідного анода ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) з фокусуванням рентгенівських променів за схемою Бреґга-Брентано.

Для проведення γ -резонансних спектральних досліджень залізовмісних оксидних матеріалів використовували спектрометр ЯГРС-4М, що працював у режимі постійних прискорень. Як джерело γ -квантів застосовували ізотоп Co^{57} активністю 50 мКи у хромовій матриці. Нестабільність нульового рівня швидкості та похибка реєстрації не перевищувала 0,5 каналу з 256, ширина резонансної лінії для металічного $\alpha\text{-Fe}$ становила 0,30 мм/с.

Структурні зміни в нанокompозитних матеріалах досліджувалися методом інфрачервоної спектроскопії. Інфрачервоні спектри пропускання (ІЧ-спектри) дослідних зразків реєстрували з допомогою Фур'є-спектрометра Thermo Nicolet. Для цього наважку досліджуваного матеріалу (4 мг) змішували з KBr у співвідношенні 1:100, подрібнювали у вібраційному млині протягом 10 хвилин та з приготовленої суміші пресуванням формували пластинку розміром $20 \times 5 \text{ мм}^2$.

Питому поверхню синтезованих порошків вимірювали методом адсорбції аргону з потоку аргон-гелієвої суміші при температурі 77,2 К, використовуючи для обліку об'єму адсорбованих газів хроматограф ХЛ-4. Похибка вимірів не перевищувала 6 %. Для більш точного її визначення використовували аналізатор питомої поверхні Gemini 2360 (Micromeritics).

Кінетичні параметри процесів перенесення заряду в досліджуваних матеріалах визначали методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот 10^{-2} – 10^6 Гц за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” фірми “ECO CHEMIE” (Голландія) з використанням комп’ютерних програм FRA-2 та GPES.

Виявлено, що зміна масової концентрації $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в реакційному середовищі визначає не тільки співвідношення рентгенокристалічних алотропних модифікацій діоксиду титану (рутилу та анатазу) в нанокompозитному матеріалі TiO_2/Fe , але й впливає на його дисперсність (табл. 2.7).

Таблиця 2.7

Структурні параметри рентгенокристалічних фаз нанокompозиту TiO_2/Fe

Номер зразка	Вміст Fe в TiO_2 , мас. %	Анараз			Рутил			Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$	Діаметр частинок d, нм
		Вміст, %	a=b, Å	c, Å	Вміст, %	a=b, Å	c, Å		
1	0	2	3.762	9.499	98	4.595	2.965	—	—
2	0.5	—	—	—	100	4.611	2.955	180	8
3	2	44	3.802	9.426	56	4.609	2.958	80	18
4	5	34	3.830	9.275	66	4.631	2.956	350	4
5	10*	87	3.838	9.206	13	—	—	138	10
6	20	—	—	—	—	—	—	327	4
похибка		3	0.004	0.004	3	0.004	0.004	—	—

Похибка на відносний вміст і параметри ґратки для анатазу становить, відповідно, 5–7 % та $> 0,01$ Å.

За відсутності $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в результаті рідкофазного синтезу утворюється рутильна модифікація TiO_2 з незначним (до 2 %) вмістом анатазу (рис. 2.34). При вмісті 0,5 мас. % Fe в нанокompозитному матеріалі анатаз не реєструється. Зростання заліза до 2 та 5 мас. % сприяє утворенню двофазного матеріалу, а саме – анатаз-рутильного оксиду, вміст анатазу в якому становить 3–44 % та 4–34 % відповідно (табл. 2.7). Подальше збільшення вмісту Fe в TiO_2 приводить до формування однофазного анатазного нанокompозиту. Так, при вмісті 10 мас. % заліза на рентгенограмі 5 (рис. 2.34) складного оксиду реєструються лише дифракційні лінії анатазу.

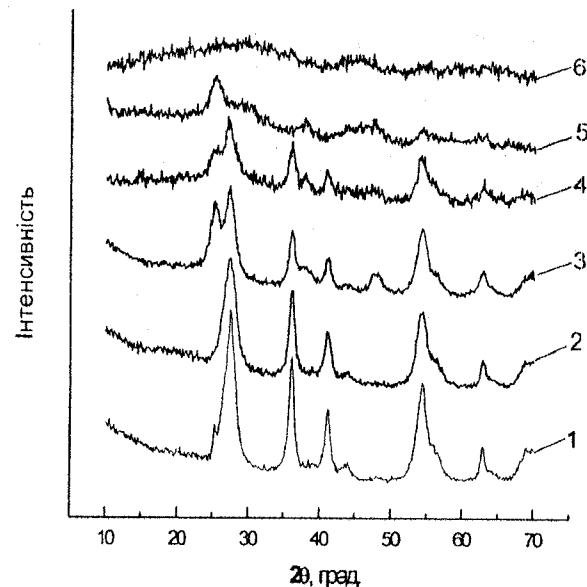


Рис. 2.34. Рентгенограми діоксиду титану (1), а також оксидного матеріалу TiO_2/Fe з різним вмістом атомів Fe, мас. %: 0,5 Fe (2); 3 – 2 Fe (3); 5 Fe (4); 10 Fe (5) і 20 Fe (6)

Водночас зі зростанням вмісту Fe в оксидному нанокompозиті простежується тенденція до збільшення ширини дифракційних максимумів, що зумовлюється зменшенням розмірів ділянок когерентного розсіювання. При вмісті 20 мас. % заліза нанокompозитний матеріал стає рентгеноаморфним (рис. 2.34, крива 6).

Результати γ-резонансних спектроскопічних досліджень зразків $\text{TiO}_2/5\% \text{Fe}$ та $\text{TiO}_2/20\% \text{Fe}$ наведено в таблиці 2.8 та на рис. 2.35.

Гамма-резонансний спектр як для $\text{TiO}_2/5\% \text{Fe}$, так і для $\text{TiO}_2/20\% \text{Fe}$ (домінуюча частина) є парамагнітним дублетом із квадрупольним розщепленням $\sim 0,70$ – $0,73$ мм/с, а це свідчить, що зарядовий стан іонів заліза дорівнює +3. Ізмерний зсув спектрів лежить у межах $0,60$ – $0,70$ мм/с, що корелює з даними [130] про характеристики іонів заліза в матриці TiO_2 , де було отримано значення $\delta = 0,76 \pm 0,02$ мм/с. Отже, можна стверджувати, що іони заліза заміщують катіонні позиції у вузлах катіонних підґраток анатазу та рутилу. Для зразка $\text{TiO}_2/20\% \text{Fe}$ спостерігається секстиплет, що відповідає іонам заліза в магнітовпорядкованому стані.

Таблиця 2.8

Параметри компонент месбауерівських спектрів нанокompatитів

TiO₂ / Fe з різним вмістом заліза

Вміст Fe в TiO ₂ , мас. %	H, кЕ	δ_s , мм/с	Δ_s , мм/с	ω , мм/с	S, %
	1	2	3	4	5
5	—	0,60	0,70	0,50	100
20	480	0,70	-0,10	0,77	10
	—	0,55	0,73	0,55	90
Похибка, %	3	0,01	0,01	0,01	—

* 1 – ефективне магнітне поле на ядрі заліза; 2 – ізомерний зсув відносно джерела в матриці хрому; 3 – квадрупольне розщеплення; 4 – ширина резонансної лінії; 5 – інтегральна інтенсивність.

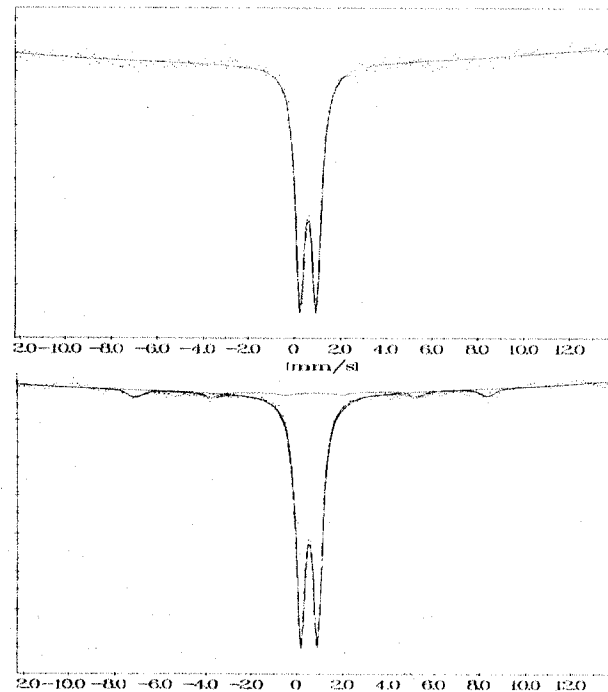


Рис. 2.35. Гамма-резонансні спектри оксидних систем TiO₂ / 5 % Fe (а) та TiO₂ / 20 % Fe (б)

Таким чином, результати месбауерівської спектроскопії підтверджують дані рентгеноструктурного аналізу про відсутність оксидних

залізовмісних фаз та доводять ізоморфне заміщення залізом титану в кристалічних вузлах матриці, чому сприяє близькість іонних радіусів Fe³⁺ та Ti⁴⁺ (0,67 і 0,64 Å відповідно). Дослідження такого заміщення та його вплив на магнітні властивості нанокompatиту проводилося також у роботі [131], де автори вказують на існування різних зарядових станів заліза в матриці TiO₂ і роблять висновок про те, що допований залізом TiO₂ не є феромагнітним напівпровідником, а швидше немагнітним напівпровідником із нанорозмірними магніто-впорядкованими включеннями.

Ізоморфне заміщення Fe³⁺ та Ti⁴⁺ вивчалось авторами [132] на основі даних оптичної спектроскопії в ультрафіолетовому та видимому діапазонах. Виявлено зменшення розміру кристалітів при збільшенні відношення Fe / Ti в нанокompatиті TiO₂ / Fe.

Зафіксоване нами зростання вмісту анатазу в синтезованому нанокompatиті та одночасне зменшення розміру ділянок когерентного розсіювання із збільшенням відносного вмісту заліза (табл. 2.7) корелює з даними роботи [133]. Таку тенденцію можна пояснити появою аніонних вакансій в приповерхневому шарі частинок композиту внаслідок заміщення Ti⁴⁺ на Fe³⁺, в результаті чого з великою імовірністю формується пориста структура наночастинок, що фіксується як збільшення питомої поверхні матеріалу, розширення дифракційних ліній та відносне зменшення розмірів ділянок когерентного розсіювання. Дефектність аніонної підґратки визначає ступінь мікропористості синтезованого матеріалу TiO₂<Fe>, тому ріст відносного вмісту іонів Fe³⁺, враховуючи меншу густину анатазу порівняно з рутилом (3,896 та 4,249 г/см³ відповідно), призводить до збільшення імовірності формування анатазної модифікації TiO₂, що підтверджується даними [134]. Зміни інтегральних значень сталих ґраток фазових компонентів композиту TiO₂<Fe> (табл. 2.7) відображають ріст дефектності кристалічних ґраток рутильної та анатазної складових. Зафіксовано анізотропний характер цих змін, який найсильніше проявляється для кристалографічного напрямку [001] в структурі анатазу. Даний факт може свідчити про селективне заміщення іонами заліза вузлів катіонної підґратки анатазу безпосередньо в процесі синтезу внаслідок структурної трансформації та енергетичної оптимізації високодефектних ділянок приповерхневих шарів частинок нанокompatиту. Доказом просторово-регулярного розміщення іонів Fe³⁺ у вузлах кристалічної ґратки анатазу можна також

вважати появу при високому ступені легування магнітовпорядкованої фази, параметри месбауерівського спектра якої близькі до даних для октаедрично координованих ядер заліза в Fe_3O_4 [135].

В ІЧ-спектрах (рис. 2.36) незначні за інтенсивністю смуги при 1200 см^{-1} та 1014 см^{-1} характерні для рутильної модифікації TiO_2 і

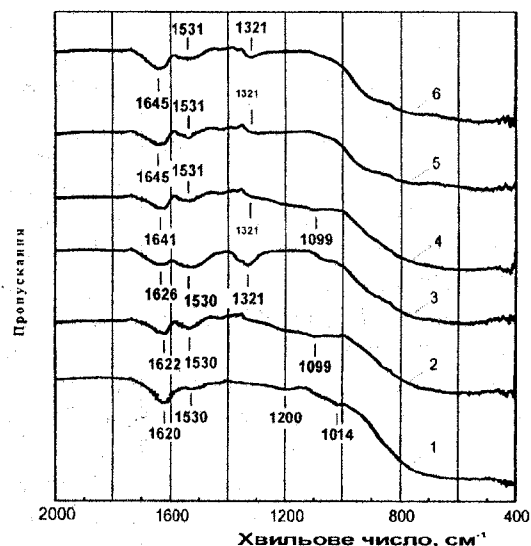


Рис. 2.36. ІЧ-спектри титан діоксиду (1) та оксидної системи TiO_2 / Fe з різним вмістом атомів феруму, мас. %: 0,5 Fe (2); 2 Fe (3); 5 Fe (4), 10 Fe (5) і 20 Fe (6)

зумовлені коливаннями октаедрів TiO_6 . Наявність навіть невеликої кількості атомів заліза в TiO_2 призводить до зміщення в короткохвильову ділянку смуги при 1620 см^{-1} , яка, ймовірно, належить молекулам води, що зв'язані зі структурними гідроксилами TiO_2 водневим зв'язком. При концентрації заліза 10 % і більше вона реєструється при 1645 см^{-1} . У спектрах зразків 3–6 з'являється нова смуга при 1321 см^{-1} , зумовлена коливаннями октаедрів TiO_6 структурних мотивів анатазу. Зазначена смуга реєструється в спектрах зразків, у яких присутня анатазна модифікація TiO_2 .

Аналіз імпедансних характеристик досліджуваних матеріалів дозволив з'ясувати наявність кореляції між питомим опором р наночастинок TiO_2 / Fe (рис. 2.37) та їх середнім розміром (табл. 2.7).

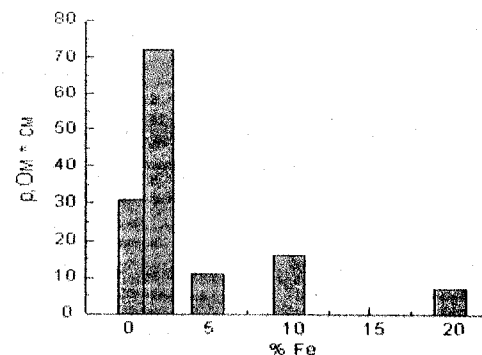


Рис. 2.37. Залежність питомого опору діоксиду титану від вмісту атомів заліза

Так, зразки 4 та 6 порошкового діоксиду титану із вмістом заліза відповідно 5 та 20 % мають різну кристалічну будову, однак близькість середнього розміру частинок забезпечує матеріалам однаковий питомий опір. У той же час для зразків 3 та 4 (вміст Fe відповідно 2 та 5 %), що мають приблизно однаковий фазовий склад, але відрізняються середнім розміром частинок, питомий опір матеріалів різний.

Така особливість залізовмісних нанокмполімерів проявляється на діаграмах Найквіста для спресованих наноматеріалів (рис. 2.38).

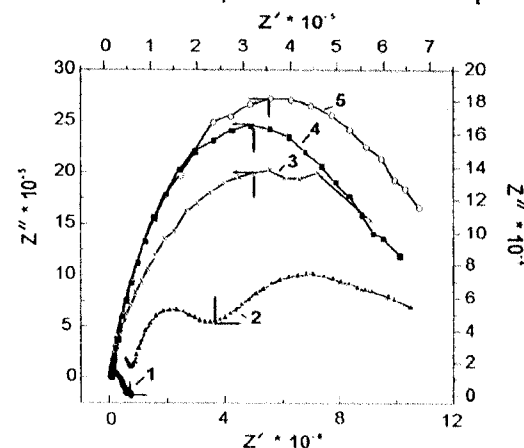


Рис. 2.38. Діаграми Найквіста для титан діоксиду з різним вмістом атомів заліза: 1 – 0,5 %; 2 – 2 %; 3 – 5 %; 4 – 10 %; 5 – 20 %

Діаграми дрібнозернистих зразків TiO_2 , що містять 0,5; 5; 10 та 20 % Fe, мають форму дуги. Це означає, що за розсіювання носіїв заряду відповідає, головним чином, немодульований потенціальний рельєф.

Для грубозернистого оксидного матеріалу (вміст Fe 2 %) діаграма Найквіста сформована двома дугами. Дуга в низькочастотному діапазоні зумовлена помітним вкладом у розсіювання носіїв заряду міжзеренних бар'єрів.

Ураховуючи нановимірний масштаб частинок досліджуваних матеріалів, можна вважати, що домінуючим впливом на рух носіїв струму є ефект "graphity", який пов'язаний з наявністю великої кількості поверхневих станів в околі рівня Фермі за рахунок збільшення відношення кількості поверхневих атомів до об'ємних [136].

На рис. 2.39 показані експериментально одержані та змодельовані (еквівалентна схема зображена на рис. 2.40) імпедансні характеристики катодного матеріалу $\text{TiO}_2 < 20 \% \text{ Fe} >$ на початковій стадії літєвої інтеркаляції. Слід зазначити, що похибка по кожному параметру не перевищувала 3 %.

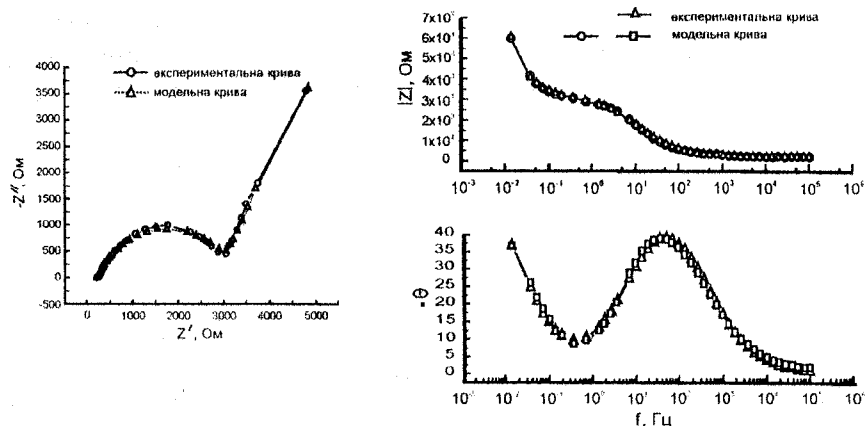


Рис. 2.39. Експериментальні та модельні імпедансні характеристики процесу літєвої інтеркаляції в $\text{TiO}_2 < 20 \% \text{ Fe} >$

Діаграми Найквіста для початкової стадії впровадження літію в діоксид титану з різним вмістом заліза є однотиповими й за формою є близькими до діаграми, що показана на рис. 2.39. У залежності від

вмісту Fe в TiO_2 низькочастотна пряма змінює свій нахил до осі дійсної частини імпедансу, що свідчить про дифузійно-кінетичний контроль процесів інтеркаляції іонів літію в нанодисперсний діоксид титану.

При виборі еквівалентної схеми початкової стадії літєвої інтеркаляції нанокompозиту $\text{TiO}_2 < \text{Fe} >$ були враховані пористість електродного матеріалу, наявність міжзеренних бар'єрів та присутність у матеріалі-«господарі» ділянок, обмежених просторовим зарядом.

На рис. 2.40 опір R_s – це послідовний еквівалентний опір, який включає в себе опір електроліту, опір підвідних провідників та контактів. Серія послідовно включених ланок $R_1 || C_1$ і $R_2 || C_2$ моделює

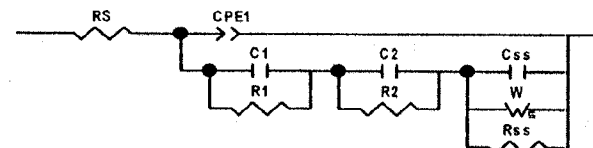


Рис. 2.40. Модельна еквівалентна схема для початкових стадій літєвої інтеркаляції TiO_2 легованого Fe

перенесення заряду відповідно через межу розділу електроліт || титан діоксид і через міжзеренні бар'єри. Ланка $R_{ss} || C_{ss} || W$ відповідає за перенесення заряду через $\text{TiO}_2 < \text{Fe} >$. Опір R_{ss} ілюструє перенесення власних носіїв в об'ємі електрода, а наявність дифузійного імпедансу Варбурга (W) зумовлена концентраційною поляризацією системи при впровадженні літію. У ємність матриці C_{ss} роблять внесок ємність ділянки просторового заряду в шарі TiO_2 і геометрична ємність цього шару. Елемент постійної фази CPE моделює пористість структури електрода [137].

Результати комп'ютерного розрахунку параметрів модельних еквівалентних схем (рис. 2.41) підтверджують переважаючий вплив розміру частинок на опір ділянки, обмеженої просторовим зарядом (R_{Deb}). Максимальні значення R_{Deb} характерні для менш дисперсних матеріалів. У свою чергу, зменшення R_{Deb} повинно призвести до росту ємності цієї ділянки, що експериментально підтверджується (рис. 2.41 а, б).

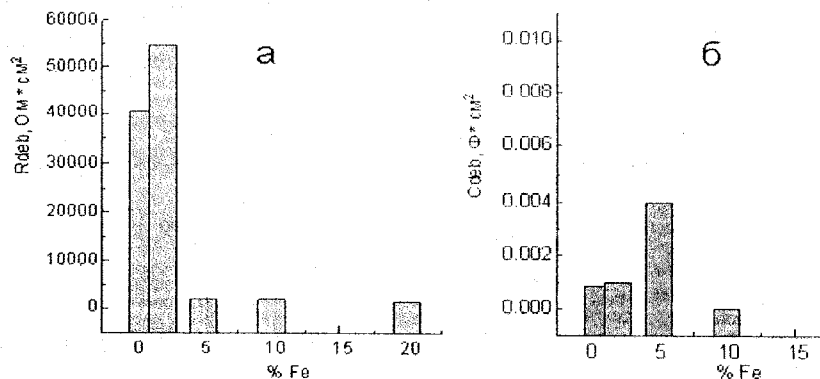


Рис. 2.41. Залежність опору (а) та ємності (б) області обмеженої об'ємним просторовим зарядом у титан діоксиді від вмісту феруму

Важливим кінстичним параметром інтеркаляційного струмоутворення є опір стадії перенесення заряду (R_{ct}) через межу розділу електрод // електроліт, який визначає потужнісні характеристики джерел струму. Як видно з рис. 2.42 а, він за даних умов, в основному, визначається розміром частинок, тобто густиною та топологією енергетичних станів поблизу рівня Фермі. Протилежний розмірний ефект властивий ємності подвійного електричного шару (C_{dl}) зазначеної межі розділу (рис. 2.42 б).

На рис. 2.42 показана залежність коефіцієнта дифузії D літію при його інтеркаляції в нанокompозити $\text{TiO}_2\langle\text{Fe}\rangle$ від вмісту заліза в TiO_2 . Значення D корелює як із розміром частинок, які відповідальні за вплив особливостей електронної будови на коефіцієнт Вагнера, так і з фазовим складом, який відповідальний за величину коефіцієнта дифузії.

Таким чином, синтез діоксиду титану, легованого залізом зольгель методом, дозволяє отримувати нанокompозити $\text{TiO}_2\langle\text{Fe}\rangle$ з високою питомою поверхнею, різним фазовим складом та різним ступенем структурної досконалості. У процесі синтезу складного оксидного матеріалу відбувається заміщення Ti^{4+} на Fe^{3+} у вузлах катіонних підґраток анатазу та рутилу. Збільшення ступеня легування залізом призводить до домінування в нанокompозиті анатазної модифікації TiO_2 . Зафіксовано анізотропний характер змін параметрів кристалічної ґратки фаз нанокompозиту, що може свідчити про селективне заміщення іонами заліза вузлів катіонних підґраток.

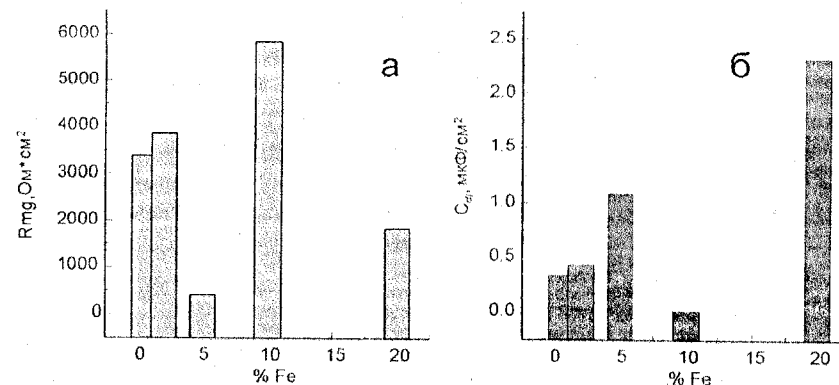


Рис. 2.42. Залежність опору стадії перенесення заряду через межу розділу електроліт // електрод TiO_2 / Fe (а) та ємності C_{dl} (б) від вмісту феруму

Визначальною для величини значень опору стадії перенесення заряду через межу розділу електроліт // нанокompозит при електрохімічній літєвій інтеркаляції є електронна будова нанокompозиту. Саме розмір наночастинок визначає значення ємності подвійного електричного шару межі розділу електрод // електроліт та дебаєвський радіус екранування в частинці. Коефіцієнт дифузії, опір міжзеренних бар'єрів та їх ємність залежні переважно від фазового складу матеріалу й у меншій мірі від розміру наночастинок.

§ 2.8. Термічна й лазерна модифікація нанодисперсного діоксиду титану та її вплив на літєву інтеркаляцію

Електрохімічна система $\text{Li}-\text{TiO}_2$ (анатаз) володіє досить високими питомими енергетичними характеристиками, проте анатазна структурна модифікація TiO_2 є дорогою, що стримує його широке застосування в якості катодного матеріалу електрохімічних джерел електричної енергії. У той же час рутильна структурна модифікація нанодисперсного TiO_2 є більш доступною за вартісними показниками, серійно виробляється великою кількістю хімічних компаній, проте має більш низькі розрядні характеристики в літєвих джерелах струму. З метою підвищення експлуатаційних характеристик електрохімічних систем, виготовлених на основі рутильної форми TiO_2 , до рівня найвищих показників, отриманих для анатазу, проводилося

термічне насичення порошків TiO_2 високодисперсними $\alpha\text{-Fe}$ або Fe_3O_4 (магнетит) із подальшим лазерним відпалом модифікованих систем. Крім того, досліджувався вплив термічного й лазерного відпалу пірогенного TiO_2 на його структуру і властивості як катодного матеріалу. У першому випадку використовувався нанодисперсний діоксид титану рутильної форми фірми “Дюпон” із середнім розміром частинок 270 нм, який термічно модифікувався твердофазним спіканням із нанодисперсним $\alpha\text{-Fe}$ або магнетитом Fe_3O_4 при температурі 350–400 °С у вакуумі при вмісті 10–20 мас. % модифікуючої речовини. Під час підготовки порошків для спікання у склад шихти додавали 10 мас. % органічної зв’язуючої речовини – полівінілового спирту. Гомогенізація суміші здійснювалася шляхом перетирання її в агатовій ступці протягом 3–5 хвилин. Отриману пульпу наносили тонким шаром (з розрахунку 3 мг/см²) на нікелеву сітку, після чого відпалювали у вакуумі при температурі 400 °С протягом однієї години. Вигоряння зв’язуючого у вакуумі приводило до утворення високопористої каркасної структури матеріалу з нанорозмірним вуглецевим покриттям поверхні пор, через яке безперешкодно проникають іони Li^+ . Таким чином, відпадає необхідність додавання при виготовленні катода струмопровідних речовин і непровідних зв’язуючих суспензій, які істотно знижують питомі характеристики системи. Як нам уже відомо, на максимальний ступінь “гостьового” навантаження катода впливає, зокрема, кількість наявних у матеріалі “господарі” вакантних положень (структурних порожнин, пор і т. п.), які можуть займати іони літію. Одним із можливих способів збільшення таких положень є лазерне опромінення досліджуваного матеріалу [184] імпульсами великої потужності. Для цього використовувався лазер, що працював у режимі модульованої добротності (тривалість імпульсу $\tau = 15$ нс, енергія в імпульсі $E = 0,02$ Дж, частота слідування імпульсів $f = 56$ Гц, тривалість опромінювання $t = 1\text{--}5$ хвилин). Рентгенограми отриманого матеріалу знімалися на дифрактометрі ДРОН-3,0 з використанням CuK_α -випромінювання в прецизійному режимі (рис. 2.43). Рентгенофазовий аналіз усіх систем свідчить про стійкість рутильної форми TiO_2 в процесі термічної і лазерної модифікації. Зміна параметрів ґратки тетрагональної сингонії наведена в таблиці 2.9.

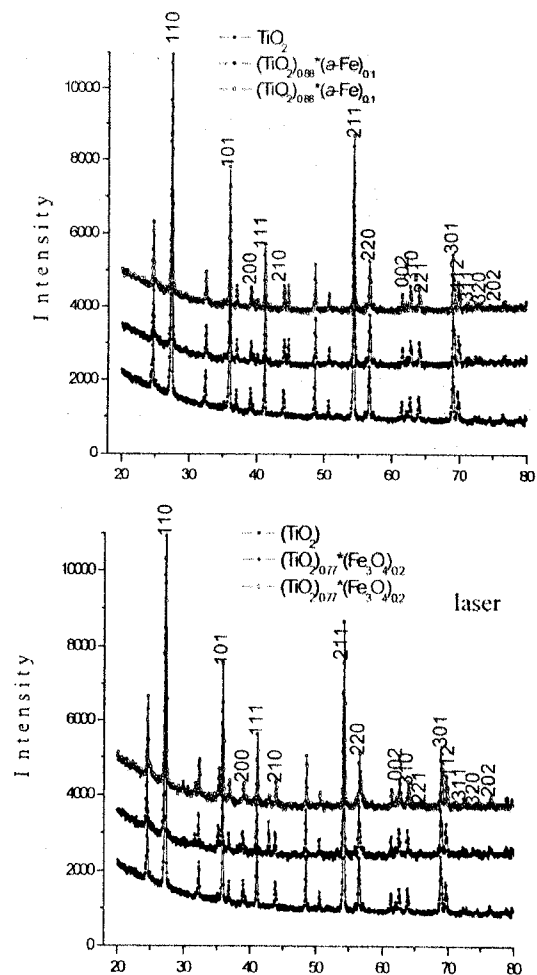


Рис. 2.43. Порівняльні рентгенограми вихідних термічно-модифікованих і лазерно-опромінених катодних матеріалів

Таблиця 2.9

Структурні параметри нанокристалічного діоксиду титану, визначені при кімнатній температурі

Зразок	Параметри ґратки, нм			
	Вихідний		Лазерно-опромінений	
	a	c	a	c
TiO ₂	0.4589	0.2955	0.4587	0.2954
(TiO ₂) _{0.77} ·(α-Fe) _{0.2}	0.4590	0.2956	0.4590	0.2956
(TiO ₂) _{0.77} ·(Fe ₃ O ₄) _{0.2}	0.4582	0.2951	0.4584	0.2953

Електрохімічна інтеркаляція Li⁺ здійснювалася в гальваностатичному режимі з густиною струму 20 мкА/см² при кімнатній температурі (рис. 2.44). Розрядні характеристики даних комірок наведені в таблиці 2.10. Концентрація “гостьових” іонів літію x на одну формульну одиницю TiO₂ визначалася формулою 2.4.

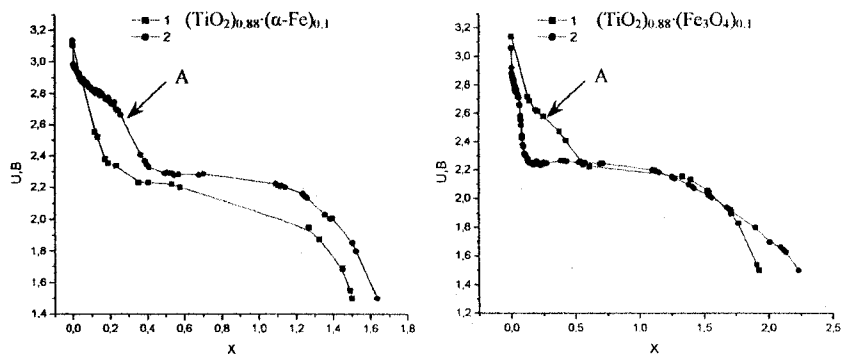


Рис. 2.44. Залежність напруги електрохімічних комірок, виготовлених на основі вихідного (1) TiO₂ і лазерно-опроміненого (2) TiO₂ від концентрації впровадненого літію

Таблиця 2.10

Розрядні характеристики електрохімічних комірок, виготовлених на основі вихідного й лазерно-опроміненого нанодисперсного TiO₂

	Катодний матеріал	x	C_p , А·год/кг	E_p , Вт·год/кг
Вихідний	TiO ₂ +α-Fe	1.36	459	951
	TiO ₂ +Fe ₃ O ₄	1.93	594	1301
Лазерно-опромінений	TiO ₂ +α-Fe	2.07	480	1096
	TiO ₂ +Fe ₃ O ₄	2.73	686	1550

Порівняльні криві концентраційної залежності максимального “гостьового” ступеня навантаження Li⁺ зображені на рис. 2.45.

Лазерний відпал вихідних порошків TiO₂ (рутил) призводить до зниження максимального “гостьового” навантаження. Такий ефект був викликаний, найімовірніше, руйнуванням каналів у структурі діоксиду титану і створенням електростатичних екрануючих поверхонь у приповерхневих шарах кристалітів. Про це свідчить розширення дифракційних ліній лазерно-відпалених зразків. Ситуація змінюється при лазерному опроміненні систем, заздалегідь модифікованих α-Fe і Fe₃O₄. Зокрема, для неопромінених зразків $x_{\text{макс}}$ монотонно змінюється в залежності від складу легуючої речовини (при модифікації α-Fe параметр $x_{\text{макс}}$ зменшується, при Fe₃O₄ – зростає), тоді як для лазерно-відпалених зразків дана залежність втрачає свій монотонний характер і виникає максимум $x_{\text{макс}}$ для концентрації α-Fe і Fe₃O₄ ~10 %. З практичної точки зору саме такі системи викликають найбільшу цікавість. Виникнення максимумів вимагає додаткових досліджень процесів перенесення іонів літію в таких системах.

Порівняльні криві концентраційної залежності максимального “гостьового” ступеня навантаження Li⁺ зображені на рис. 2.45.

Лазерний відпал вихідних порошків TiO₂ (рутил) призводить до зниження максимального “гостьового” навантаження. Такий ефект був викликаний, найімовірніше, руйнуванням каналів у структурі діоксиду титану і створенням електростатичних екрануючих поверхонь у приповерхневих шарах кристалітів. Про це свідчить розширення дифракційних ліній лазерно-відпалених зразків. Ситуація змінюється при лазерному опроміненні систем, заздалегідь модифікованих α-Fe і Fe₃O₄. Зокрема, для неопромінених зразків $x_{\text{макс}}$ монотонно змінюється

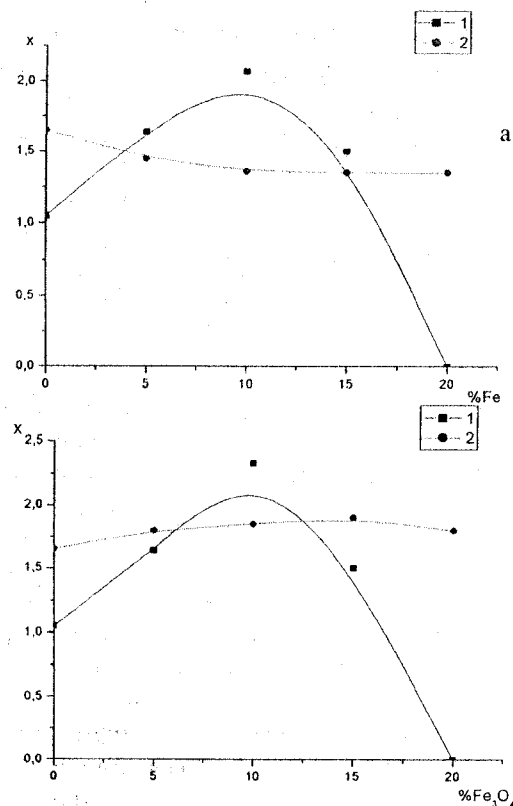


Рис. 2.45. Порівняльні криві концентраційної залежності максимального ступеня інтеркаляції Li^+ вихідного (1) й лазерно-опроміненого (2) від вмісту $\alpha\text{-Fe}$ (а) і Fe_3O_4 (б) у катоді

в залежності від складу легуючої речовини (при модифікації $\alpha\text{-Fe}$ параметр $x_{\text{макс}}$ зменшується, при Fe_3O_4 – зростає), тоді як для лазерно-відпалених зразків дана залежність втрачає свій монотонний характер і виникає максимум $x_{\text{макс}}$ для концентрації $\alpha\text{-Fe}$ і $\text{Fe}_3\text{O}_4 \sim 10\%$. З практичної точки зору саме такі системи викликають найбільшу цікавість. Виникнення максимумів вимагає додаткових досліджень процесів перенесення іонів літію в таких системах.

Хід розрядних кривих показує, що інтеркаляція Li в модифіковані зразки здійснюється у двофазну систему, заповнення і потен-

ціал яких відносно літію істотно відрізняються. Аналіз рентгенограм, на яких виявляється лише лінії TiO_2 (рутил), $\alpha\text{-Fe}$ і Fe_3O_4 , вказує на те, що такими додатковими фазами є α -залізо й магнетит. Магнетит володіє шпінельною структурою з достатньою кількістю вакансій великого розміру, що сприяє більш істотному прояву впливу цієї матриці при розряді катода (ділянка А рис. 2.44). Результатом імпульсного скануючого лазерного відпалу зразків із Fe_3O_4 є значне порушення поверхні кристалітів і зниження інтеркаляційного потенціалу катода в цілому, що розширює ділянку концентрації x зі стабільною розрядною напругою $\sim 2,2$ В. Аналогічне опромінення зразків, допійованих $\alpha\text{-Fe}$, приводить до окислення фази α -заліза й утворення нової фази, здатної до інтеркаляції Li^+ . Ділянка стабільності розрядної напруги зміщується в сторону вищих значень x , при цьому зростає на $\sim 0,1$ В номінальне значення розрядної напруги. На рентгенограмах вплив лазерного опромінення даних зразків проявляється в появі ліній малоінтенсивної фази, ідентифікувати яку поки що не вдалося.

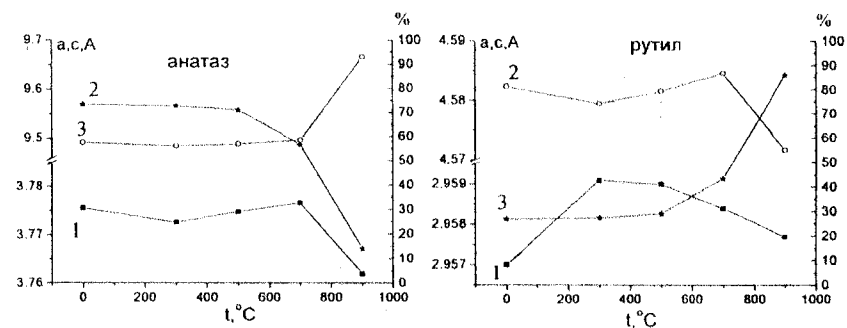


Рис. 2.46. Зміна параметрів ґратки анатазової і рутильної форм неінтеркальованого TiO_2 після термічного відпалу:

- 1 – зміна параметрів ґратки a анатазу й рутилу;
- 2 – зміна параметрів ґратки c анатазу й рутилу;
- 3 – зміна концентрації анатазу й рутилу в досліджуваному зразку

Термічний відпал нанодисперсного пірогенного TiO_2 при температурах $300\text{--}900^\circ\text{C}$ приводить до зменшення вмісту анатазу й відповідно, збільшення вмісту рутилу у відпалених зразках і при 900°C рефлекси анатазу спостерігаються лише на рівні шуму експерименту (рис. 2.46). Одночасно у зразках, відпалених при 900°C , для рутилу має місце зменшення постійних ґратки a і c , що, ймовірно,

пов'язано з термостимульованим відновленням структури й зменшенням концентрації аніонних вакансій.

Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в нанодисперсний діоксид титану призводить до порушення фазової рівноваги (рис. 2.47) і формування кубічної фази впровадження типу $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ з просторовою

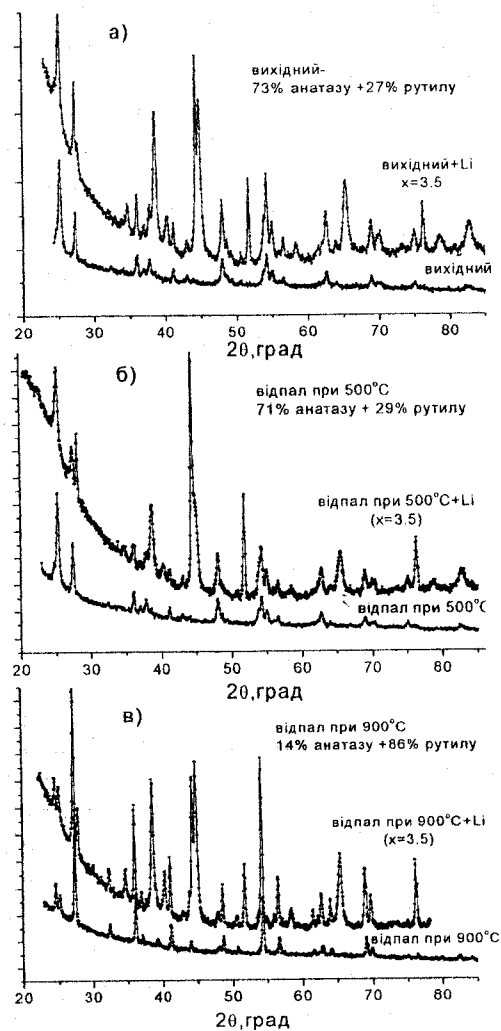


Рис. 2.47. Рентгенівські дифрактограми вихідного й відпаленого при температурах 300 (а), 500(б) і 900°C(в) діоксиду титану до й після інтеркаляції ($x = 3,5$)

групою симетрії $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, в якій атоми титану й літію хаотично розташовуються в порожнинах, утворених кисневими координаційними поліедрами. Уперше фазовий перехід від тетрагональної до кубічної симетрії при зростанні кількості впроваджених в анатаз іонів літію спостерігали автори роботи [38]. Крім того, в роботі [110] повідомляється про виявлення орторомбічної симетрії (Imam) в інтеркальованому літієм діоксиді титану анатазної форми. Визначальним чинником такої трансформації кристалічної структури діоксиду титану як анатазної, так і, як показали наші дослідження, рутильної форми можуть служити кисень і вода з навколишнього середовища. Вміст кубічної фази в термічно відпалених матеріалах незалежно від температури відпалу для $x=3,5$ становить 78–83 % для довільного співвідношення між вмістом анатазу й рутилу (рис. 2.47, 2.48). Ймовірно основну роль у формуванні даної фази відіграє координуюча взаємодія іонів літію, в результаті чого формуються зв'язки типу $\text{Li}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Li}$. У вказаних зразках відсутні оксиди чи гідроксиди літію в кристалічному стані, але не виключено, що вони знаходяться в рентгеноаморфному стані в ролі поверхневого пасивуючого шару. Зміна параметрів кристалічних структур анатазу й рутилу в залежності від температури досліджуваного матеріалу зображена на рис. 2.48. Як видно з рисунка, постійні ґраток анатазу й рутилу з ростом температури в кінцевому підсумку зменшуються, причому для анатазу таке зменшення має монотонний характер. Крім того, для анатазу помітні зміни параметрів ґратки спостерігаються на заключному етапі термостимульованого фазового переходу анатаз – рутил. Відмітимо, що розмір ділянок когерентного розсіювання рентгенівського випромінювання для досліджуваних зразків діоксиду титану характеризується локальними мінімумами, починаючи з температури термічного відпалу $\sim 500^\circ\text{C}$. На рис. 2.49 зображені експериментальні залежності ЕРС реакції інтеркалювання катіонами літію від ступеня “гостьового” навантаження для вихідного й лазерно-опроміненого TiO_2 (рис. 2.49 а) та для TiO_2 після термічного відпалу (рис. 2.49 б). Відзначимо, що стаціонарний потенціал пірогенного діоксиду титану, неінтеркальованого літієм, складає 3,2–3,4 В. Після інтеркаляції літієм при концентрації впровадженого літію в межах $0,5 < x < 1,5$ на залежності ЕРС від x спостерігається плато при $E = 3,1$ В (рис. 2.49 а). Незалежність ЕРС від x може свідчити про те, що в системі “господар”–“гість” має місце фазовий перехід I роду, що зумовлений сильною

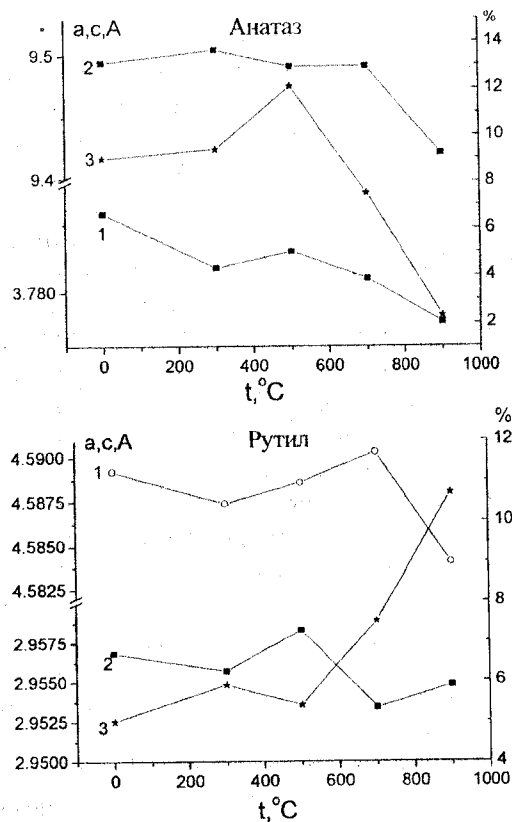


Рис. 2.48. Зміна параметрів ґратки анатазної і рутильної форм інтеркальованого пірогенного TiO_2 після термічного відпалу при “гостьовому” навантаженні $x = 3,5$. Крива 1 – зміна параметра ґратки a анатазу й рутилу; крива 2 – зміна параметра ґратки c анатазу й рутилу; крива 3 – зміна концентрації анатазу й рутилу в досліджуваному зразку

взаємодією між іонами інтеркалянта й атомами досліджуваного матеріалу з утворенням у вказаній системі далекого порядку. Останнє означає, що в даних концентраційних ділянках “гостьового” навантаження співіснують дві фази.

На основі результатів, отриманих із вимірів температурної залежності ЕРС, були розраховані зміни ентропії розчинення літію (ΔS) в досліджуваних зразках. Зокрема, при малих концентраціях впровадженого літію в матрицю TiO_2 величина ΔS є від’ємною. Зростання

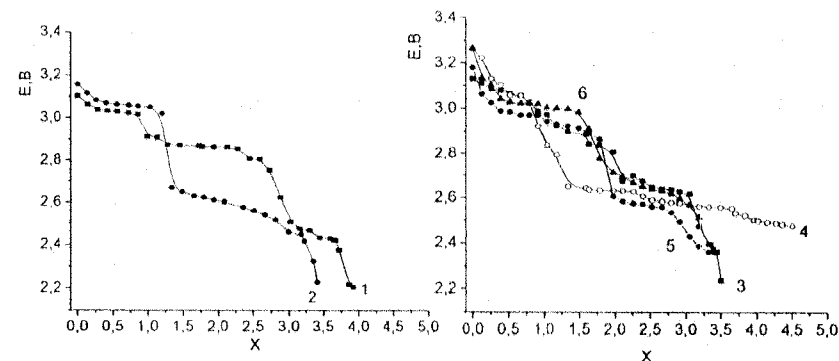


Рис. 2.49. Залежність ЕРС від ступеня “гостьового” навантаження впровадженого літію в оксид титану, отриманий пірогенним методом. Крива 1 – вихідний оксид; 2 – лазерно-опромінений оксид; 3 – термічний відпал при 300 °C; 4 – термічний відпал при 500 °C; 5 – термічний відпал при 700 °C; 6 – термічний відпал при 900 °C

“гостьового” навантаження призводить до росту ΔS , імовірно, за рахунок збільшення вкладу від коливних ступенів вільності інтеркалянта. Немонотонний характер залежності ΔS від x при $x > 1,5$, очевидно, спричинений зміною електронної густини станів поблизу дна зони провідності.

У таблиці 2.11 подані питомі значення ємності й енергії електрохімічних джерел живлення, сформованих на основі досліджуваного діоксиду титану.

Таблиця 2.11

Характеристики електрохімічних джерел струму, сформованих на основі діоксиду титану, модифікованого термічним відпалом і лазерним опроміненням

№ з/п	Ступінь впровадження, x	Питома ємність, А·год/кг	Питома енергія, Вт·год/кг
TiO_2 полікристалічний (теоретичні розрахунки)	1	335	950
TiO_2 (вихідний)	3.8	1020	2455
TiO_2 (опромінений)	3.5	950	2400
TiO_2 (300 °C)	3.5	940	2260
TiO_2 (500 °C)	4.5	1210	2910
TiO_2 (700 °C)	3.4	915	2200
TiO_2 (900 °C)	3.2	860	2070

Як видно з таблиці 2.11, максимально можливе “гостьове” навантаження літію становить $x = 4,5$ для TiO_2 після термічного відпалу при 500°C . Для порівняння в таблиці 2.12 наведена питома енергія відомих із літератури хімічних джерел струму.

Таблиця 2.12

Питома енергія хімічних джерел струму, які випускаються промисловістю

Електрохімічна система	Питома енергія, Вт·год/кг
$\text{Li} / \text{V}_2\text{O}_5$	200
Li / CuO	275
Li / TiS_2	500
$\text{Li} / \text{SOCl}_2$	650
$\text{Li} / (\text{CF})_n$	650
$\text{Li} / \text{V}_6\text{O}_{13}$	800

Розділ III

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ МАТЕРІАЛІВ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ ГЕНЕРУВАННЯ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ

§ 3.1. Катодні матеріали на основі синтетичних цеолітів

Синтетичні цеоліти (загальна формула дегідратованої фази яких $\text{Na}_n [\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}]$, де $n < 27$) являють собою пористі кристалічні тіла, що володіють упорядкованою системою вільних каналів і порожнин із розмірами від 0,3 до 10 нм. Завдяки своїм фізико-хімічним властивостям вони виявилися перспективними матеріалами для їх практичного використання в якості каталізаторів і адсорбентів [139, 140]. Зазначена структурна особливість цеолітів указує на можливість цілеспрямованої зміни їх вихідної атомно-молекулярної структури методами інтеркаляційних нанотехнологій завдяки наявності відповідних “гостьових” позицій, а отже, дає можливість відкрити широку перспективу їх використання в якості катодних матеріалів для літєвих джерел струму з інтеркаляційним механізмом струмоутворення.

Нами для проведення досліджень були вибрані синтетичні цеоліти ZSM-5, HY (фожазит) та титано-силікатний (ТС) цеоліт, структура яких найбільш повно відповідає умовам електрохімічної інтеркаляції.

Синтетичний цеоліт ZSM-5 синтезувався гідротермальним методом із застосуванням темплату – тетрапропіламонію бромистого з алюмокремнезему (алюмоаеросилу) із вмістом Al_2O_3 4 мас. %. Він кристалізується в ромбічній сингонії, параметри елементарної комірки становлять $a = 20,1 \text{ \AA}$, $b = 19,9 \text{ \AA}$ і $c = 13,4 \text{ \AA}$, структурний тип P_{6mm} [141]. Каркас цеоліту утворений системою каналів, прямих та зигзаговидних, які між собою пересікаються. Доступ до цих каналів обмежений вікнами, побудованими з 10 зв'язаних один з одним тетраедрів $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4$. Реальний розмір вікон становить 5,6–5,8 \AA , ідеальний – 6 \AA . Розмір часток цеоліту ZSM-5 складав, у середньому, 3–4 мкм (питома поверхня 400 $\text{m}^2/\text{г}$, вільний об'єм 0,32 cm^3/cm^3). Співвідношення $\text{Si} / \text{Al} = 13$.

Цеоліт HY або фожазит синтезований силікатним методом без застосування автоклаву на основі рідкого скла. Типова формула $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,8 \text{ SiO}_2 \cdot 8,9 \text{ H}_2\text{O}$. Цей цеоліт володіє регулярною пористою кубічною структурою (структурний тип $F_4 1/m - 3 2/m$) з пара-

метром елементарної комірки $a = 24,7 \text{ \AA}$ [142]. Розмір вікон $7,4 \text{ \AA}$ у 12-членних кільцях та 22 \AA – в 6-членних. Розмір часток цеоліту HY становив 2–3 мкм, вільний об'єм складав $0,48 \text{ см}^3/\text{см}^3$, питома поверхня – $480 \text{ м}^2/\text{г}$, співвідношення $\text{Si} / \text{Al} = 2,5$.

Для отримання титано-силікатного цеоліту використовували реакційну суміш, яка містила суміш оксиду кремнію та оксиду титану (для цього застосовували титановмісний аеросил із молярним співвідношенням $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2 = 18$), гідроксид тетрапропіламонію та дистильовану воду [143]. До 47,96 г 1М розчину тетрапропіламонію гідроксиду (ТПА – OH) додавали 48,1 г води. В одержаний розчин вводили 13,93 г титанаеросилу з вмістом титану в перерахунку на TiO_2 6,86 % й ретельно перемішували протягом 5 хв за допомогою лабораторної мішалки в режимі 1000 об./хв. Потім суміш у фторопластовому контейнері ставили в автоклав із нержавіючої сталі й нагрівали протягом 6 год при температурі 170°C . Утворений продукт охолоджували до кімнатної температури й промивали на паперовому фільтрі водою до нейтральної реакції промивних вод. Висушування проводилося при температурі $100\text{--}110^\circ\text{C}$ з наступним прожарюванням при температурі 550°C протягом 6 год в електропечі СНОЛ–3. ТС-цеоліт є структурним аналогом цеоліту ZSM-5, в якому атоми алюмінію заміщено атомами титану. Розмір частинок синтезованого цеоліту становив 2–3 мкм, питома поверхня – $550 \text{ м}^2/\text{г}$, розміри структурних каналів – $5,6\div 5,9 \text{ \AA}$.

Електрохімічна інтеркаляція (EI) іонів літію в досліджувані матеріали здійснювалася в трьохелектродних скляних комірках із розділеним катодним і анодним простором у гальваностатичних умовах.

На рис. 3.1 (а–в) зображено залежності зміни енергії Гіббса реакції інтеркалювання катіонами літію та диференціальної смності від ступеня “гостьового” навантаження. Для всіх цеолітів характерне утворення безперервного ряду нестехіометричних фаз впровадження на всій дослідженій концентраційній x -осі. Проте максимальний ступінь “гостьового” навантаження при розряді до 1,4 В помітно вищий для ТС-цеоліту. Цікаво відмітити, що збільшення розміру вікон у алюмосилікатних цеолітах приводить до слабшої залежності зміни вільної енергії Гіббса ΔG від x в усьому інтервалі $0 < x < 1$, а значить і забезпечує більшу розрядну питому енергію.

Наявні на функціональних залежностях $\frac{\partial x}{\partial E} = f(x)$ максимуми, з врахуванням вигляду функцій $\Delta S(x)$ (рис. 3.2 а) для цеолітів ZSM-5 і HY,

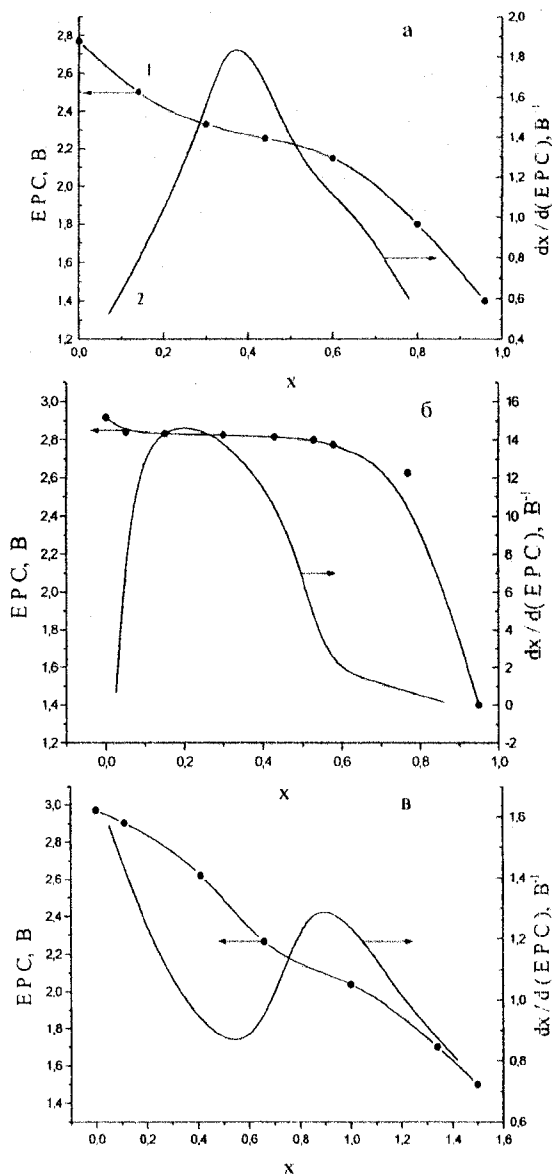


Рис. 3.1. Електрорушійна сила та диференціальна смність як функції ступеня інтеркаляції впровадженого літію в цеоліти ZSM-5 (а), HY (б) та ТС-цеоліт (в)

відображають не фазові переходи II роду як для ТС-цеоліту (рис. 3.2 б), а вказують на можливість нехтування в інтеркалаті Li_xHY взаємодіями “гість”–“гість” та “гість”–“господар”. Зменшення розміру вікон, які обмежують доступ до “гостьових” каналів у ZSM-5, приводить до того, що підсистему інтеркалянту вже не можна описувати вільним ґратковим газом, а необхідно враховувати взаємодії, як це робиться в моделях Армана [144] чи Озуку [145].

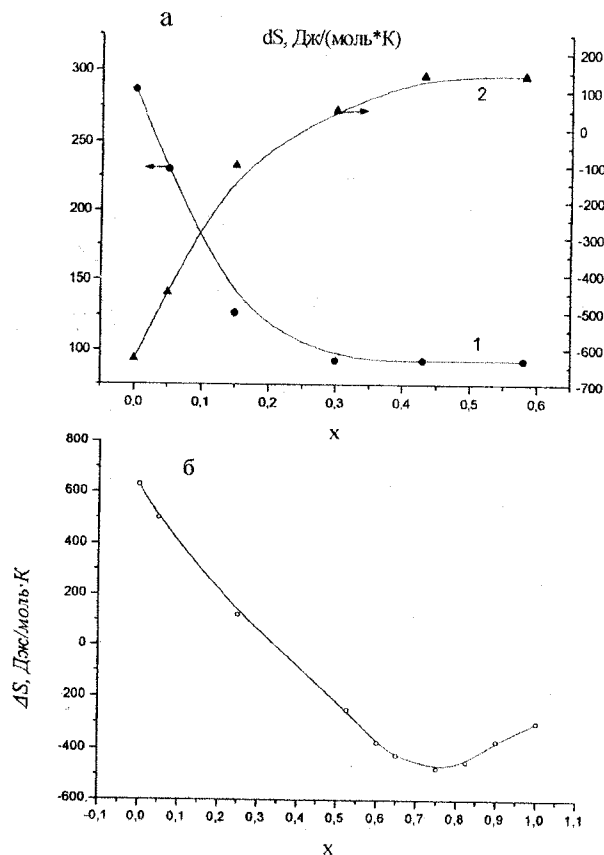


Рис. 3.2. Зміна ентропії при інтеркаляції літію в цеоліт в залежності від ступеня “гостьового” навантаження при 25°C: а – ZSM – 5 (1) та HY (2); б – ТС – цеоліт

Порівнюючи температурні залежності зміни ентропії розчинення літію для алюмосилікатних цеолітів (рис. 3.3 а, б), можна дійти висновку, що зростання відношення $k = \frac{SiO_2}{TiO_2}$ в 5 разів, змінює на про-

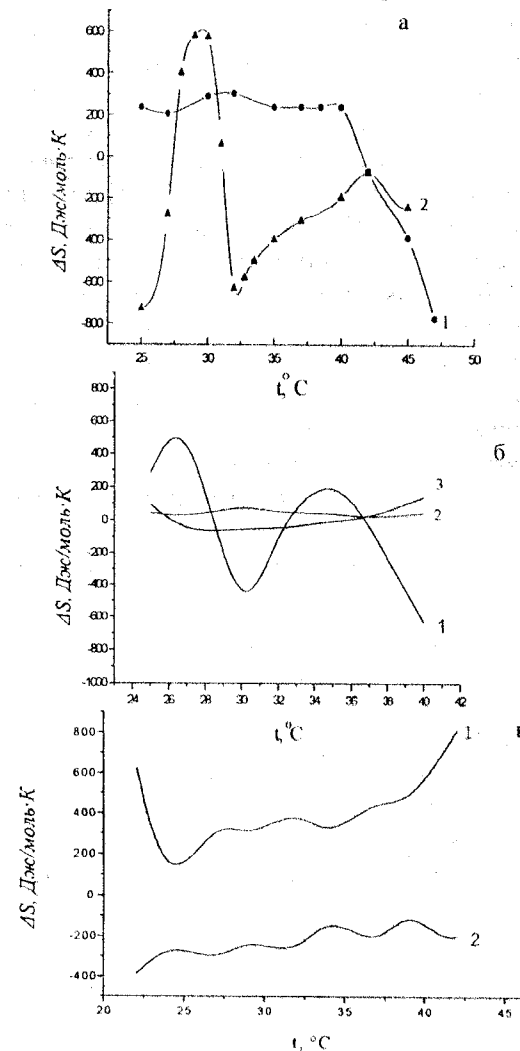


Рис. 3.3. Температурні залежності зміни ентропії при інтеркаляції літію в цеоліти: а – Li_xZSM-5 при $x = 0$ (1) та $x = 0,44$ (2); б – Li_xHY при $x = 0$ (1), $x = 0,15$ (2) та $x = 0,58$ (3); в – Li_xTC при $x \sim 0$ (1) та $x = 0,66$ (2)

тилежний характер функції $\Delta S(T)$, який для фозажиту є немонотонним при $x \sim 0$, і не залежить від температури при $x > 0,15$. Для титано-силікатного цеоліту поведінка функції $\Delta S(T)$ (рис. 3.3 в) дещо нагадує поведінку, властиву для Li_xHY , хоч у той же час вона засвідчує про більший ступінь упорядкованості розчину Li_xTC при $x > 0,25$ у всьому (+20 – +50°C) температурному інтервалі.

Титаново-кремнієвий (ТС) цеоліт, отриманий рідкофазним методом, згідно з результатами рентгенодифрактометричних досліджень, володіє орторомбічним типом кристалоструктурного впорядкування (просторова група симетрії P_{nma}). Порівняно низька симетрія елементарної комірки, на об'єм якої ($\approx 5360 \text{ \AA}^3$) припадає 288 атомів, що займають 38 кристалічно нееквівалентних позицій, зумовлює появу близько 2000 дифракційних рефлексів. Відбивання з максимальною інтенсивністю зосереджені в ділянці кутів 20–32°, що не дозволяє отримати прецизійні значення сталих ґраток матричної структури. Електрохімічне впровадження літію в структуру ТС-цеоліту передбачає використання в якості компонента катодного матеріалу струмопровідної добавки (рентгеноаморфної ацетиленової сажі), що приводить до появи на дифрактограмах дифузного гало в кутовому діапазоні 15–30° (рис. 3.4). При ступені “гостьового” навантаження $x \sim 0,3$ на дифрактограмі ТС-цеоліту з'являються додаткові лінії кристалічної фази високої просторової симетрії, яка за результатами індиціювання

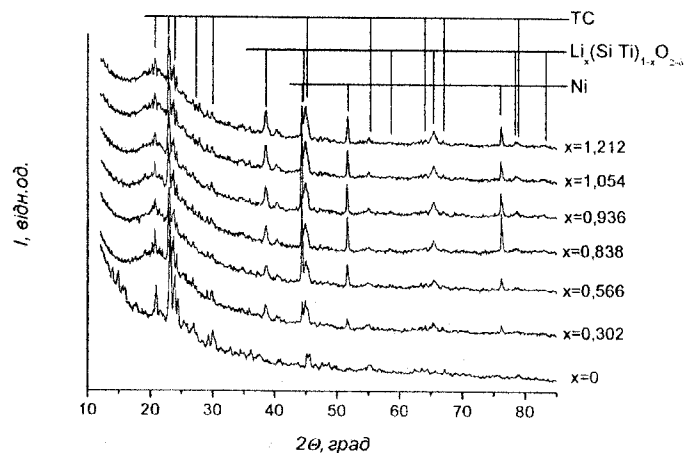


Рис. 3.4. Рентгенівські дифракційні спектри ТС-цеоліту при різних ступенях інтеркаляції

та рітвельдівського аналізу виявилася кубічною (Fm-3m). Зважаючи на вищу порівняно з кремнієм хімічну активність титану і той факт, що саме введення діоксиду титану в склад реакційної суміші при синтезі ТС-цеоліту змінює характер зміни кривої $E(x)$, можна стверджувати, що формування нової фази відбувається саме в результаті взаємодії хімічно активного інтеркалянта з титаном та киснем кристалічної ґратки цеоліту. Формування нової фази $\text{Li}_x(\text{Si Ti})_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ як це спостерігалось при інтеркаляції анатазу [146], ймовірно, відбувається з появою Ti^{3+} . Зарядова компенсація здійснюється і за рахунок введення додаткових аніонних вакансій, наявність яких ураховує параметр δ . Присутність на дифрактограмах тільки піків, що відповідають кубічній симетрії новоутвореної фази, та відсутність надструктурних відбивань дозволяють стверджувати, що іони літію й титану хаотичним чином займають октаедричні порожнини, утворені іонами кисню, які формують кубічну гранецентровану ґратку типу NaCl. Відносний вміст фази $\text{Li}_x(\text{Si Ti})_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ в приповерхневій зоні катода монотонно зростає зі збільшенням ступеня “гостьового” навантаження. Таким чином, впровадження іонів Li^+ у матричну структуру ТС-цеоліту при значеннях $x < 0,3$ супроводжується зростанням параметрів орторомбічної ґратки ТС-цеоліту на початковому етапі інтеркалювання з подальшою їх незмінністю в межах похибки вимірювань (рис. 3.5). Спостерігається складна залежність параметра

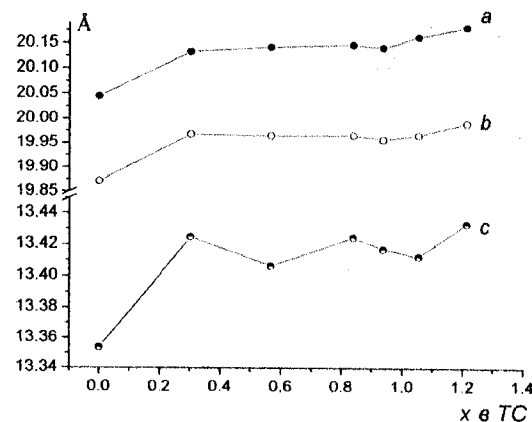


Рис. 3.5. Залежність сталих ґратки ТС-цеоліту від ступеня “гостьового” навантаження

кубічної ґратки фази $\text{Li}_x(\text{Si Ti})_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ від x із різким спадом на початковій стадії впровадження та подальшою тенденцією до зростання. На противагу в роботі [147] спостерігалось зменшення об'єму ґратки сполук типу $\text{Li}_x\text{Me}_{1-x}\text{O}_2$, отриманих методом механохімічного синтезу, при збільшенні x , що не може пояснюватися тільки геометричними факторами (іонні радіуси Li^+ та Ti^{4+} , Ti^{3+} близькі між собою).

Синтетичний цеоліт типу ZSM-5, аналогічно до ТС-цеоліту, володіє орторомбічною симетрією (просторова група P_{nma}). Параметри елементарної комірки вихідного зразка становлять: $a = 20,143 \text{ \AA}$, $b = 19,982 \text{ \AA}$ і $c = 13,481 \text{ \AA}$, що узгоджується з регламентними даними [141]. Зростання кількості впроваджених іонів Li^+ , як і у випадку ТС-цеоліту, призводить до появи при $x \approx 0,2$ кубічної фази впровадження (рис. 3.6), стала ґратки якої становить $4,040 \pm 0,002 \text{ \AA}$, тобто є дуже близькою до параметра ґратки фази $\text{Li}_x(\text{Si Ti})_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$. Цей факт є дещо несподіваним, ураховуючи, що поряд із літєм новоутворена фаза в інтеркальованому ZSM-5 формується катіонами Al^{3+} та, можливо, Si^{4+} , проте близькість структурних параметрів сполук типу $\text{Li}_x\text{Me}_{1-x}\text{O}_2$ вже відзначалася авторами [148].

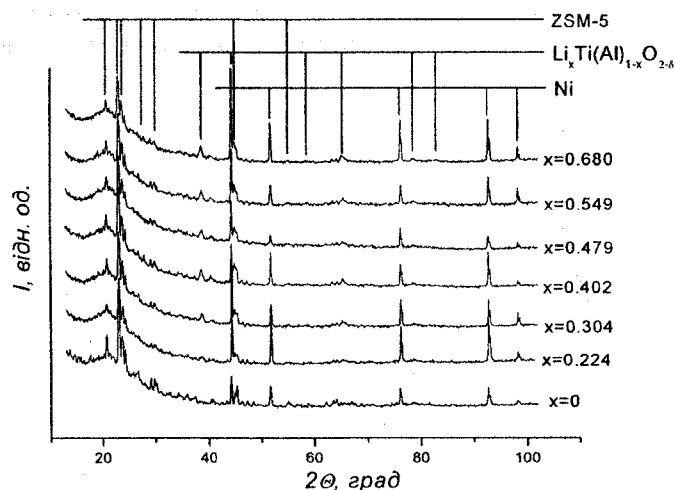


Рис. 3.6. Рентгенівські дифракційні спектри цеоліту ZSM-5 при різних ступенях інтеркаляції

Порівняльний аналіз змін сталих ґраток ТС-цеоліту (рис. 3.5) та ZSM-5 (рис. 3.7) при зростанні x виявив ряд характерних відмінностей. Тенденція до збільшення об'єму елементарної комірки при зростанні x , практично не спостережувана для ТС при $x > 0,2$, чітко виражена при інтеркаляції ZSM-5. Таким чином, зміна параметрів ґратки катодного матеріалу відбувається не тільки на початковій стадії інтеркаляції, але продовжується і після формування кубічної фази впровадження.

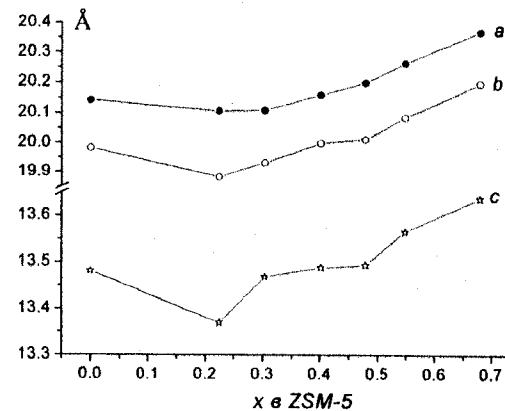


Рис. 3.7. Залежність сталих ґратки цеоліту ZSM-5 від ступеня "гостьового" навантаження

На відміну від орторомбічних ТС та ZSM-5 цеолітів фозазит НУ володіє кубічною симетрією (просторова група $F_4 1/m - 3 2/m$). Проте складність структури зумовлює той факт, що на елементарну кубічну ґратку вихідного катодного матеріалу з параметром $a = 24,777 \pm 0,004 \text{ \AA}$ припадає 604 іони (188 катіонів кремнію і алюмінію та 416 кисневих аніонів), які займають 7 нееквівалентних позицій в кристалічній ґратці. Завдяки відкритій канално-пористій структурі цеоліт НУ використовується в якості молекулярних сит у хімічній промисловості. Прожарювання синтезованого силікатним методом НУ при температурі 200°C практично виключає можливість наявності в порах структури кристалічно-зв'язаної води.

Рентгенодифрактометричні дослідження процесу електрохімічного впровадження іонів Li^+ в структуру НУ (рис. 3.8) виявили структурно-фазові перетворення, аналогічні до спостережуваних нами для інших кремнієвмісних сполук. Кубічна фаза впровадження $\text{Li}_x(\text{Al Si})_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ зі структурним типом упорядкування типу NaCl, як і

при інтеркаляції орторомбічних цеолітів, з'являється в приповерхневій ділянці частинок активного матеріалу катода при $x < 0,2$, швидко збільшується при зростанні x і може становити до 70 % від маси катода. Параметр ґратки цієї фази монотонно зростає зі збільшенням кількості іонів Li^+ , що переноситься через електроліт. При цьому спостерігається тенденція, яка характерна для ТС-цеоліту при $x \geq 0,3$.

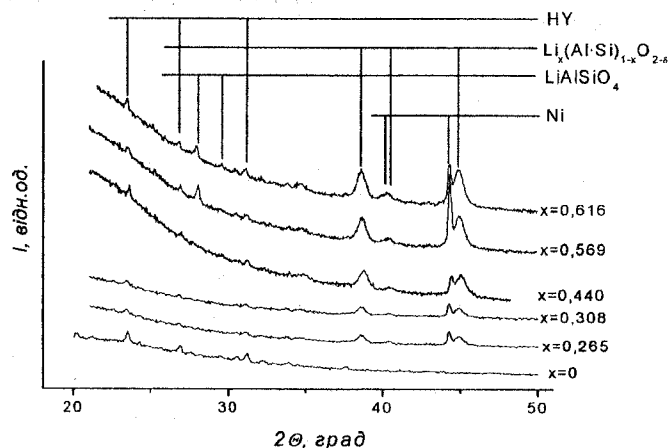


Рис. 3.8. Рентгенівські дифракційні спектри цеоліту HY при різних ступенях інтеркаляції

Простіша за симетрією, порівняно з орторомбічними цеолітами, кубічна структура HY дозволила отримати прецизійні значення змін сталої ґратки HY зі збільшенням літійового “гостьового” навантаження (рис. 3.9). Монотонне зростання об'єму кубічної ґратки фозазиту відтворює закономірності, виявлені нами при інтеркаляції ZSM-5.

Узагальнюючи отримані дані, можна стверджувати, що основну роль у формуванні кубічних фаз впровадження для всіх досліджених кремнієвісних речовин відіграє координуюча взаємодія іонів літію між собою та киснем катодного матеріалу, в результаті чого формуються аніонні координаційні октаедри, деякі з яких можуть замінюватися катіонами Al^{3+} , Si^{4+} , Ti^{3+} . Цікавою особливістю, виявленою при інтеркаляції кубічного HY, є поява в інтервалі $0,440 < x < 0,569$ орторомбічної фази LiAlSiO_4 (просторова група симетрії $\text{Pna}2_1$).

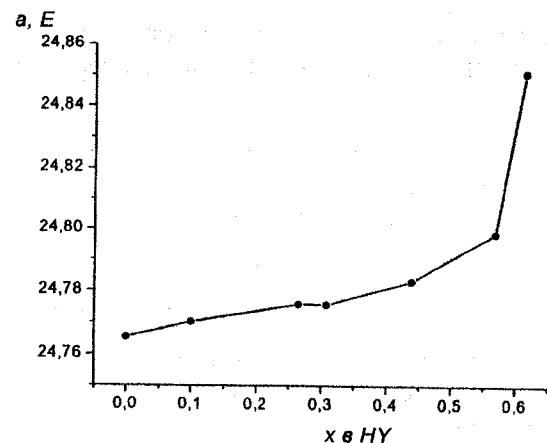


Рис. 3.9. Зміна параметра ґратки цеоліту HY від ступеня “гостьового” навантаження

§ 3.2. Кінетика процесу електрохімічної інтеркаляції цеолітів іонами літію

Вплив концентрації впровадженого літію в порожнини та канали досліджуваних цеолітів на кінетичні параметри процесу інтеркалювання досліджувався методом імпедансної спектроскопії [149]. Одержані діаграми Найквіста для цеоліту ZSM-5 виявляють петлю у височастотній ділянці ($0,5\text{--}10^5$ Гц) і пряму лінію під кутом близько 45° у ділянці низьких частот $10^{-2}\text{--}0,5$ Гц, що є типовим для процесу інтеркалювання [150] (рис. 3.10).

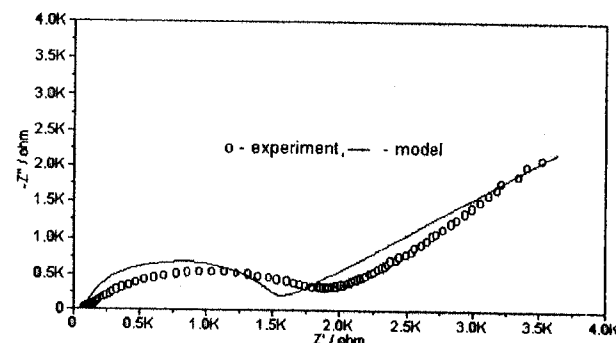


Рис. 3.10. Імпедансні залежності $\text{Li}_x\text{ZSM-5}$ для $x = 0,96$

Наведені експериментальні дані для цеоліту ZSM-5 добре моделюються еквівалентною схемою Рендлса–Ершлера (рис. 3.11).

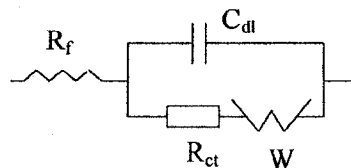


Рис. 3.11. Еквівалентна схема для електродів $\text{Li}_x\text{ZSM-5}$

Коефіцієнти Варбурга σ визначалися як тангенси кута нахилу прямолінійних ділянок залежностей $Z' - \omega^{-1/2}$ (рис. 3.12). Тоді, використовуючи рівняння

$$\sigma = \left\{ \frac{V_m}{nF(QD)^{1/2}} \right\} \left\{ \frac{\partial E_{\text{вк}}}{\partial x} \right\} \quad (3.1)$$

де x – ступінь інтеркаляції, V_m – середнє арифметичне молярних об'ємів неінтеркальованої та інтеркальованої матриці, $E_{\text{вк}}$ – рівноважний електродний потенціал інтеркальованої фази, n для літію дорівнює 1, D – коефіцієнт дифузії літію [151], можна знайти числові значення D . Опір стадії перенесення заряду визначався в автоматичному режимі за допомогою інсталюваної комп'ютерної програми. Похибка вимірювання складала 4–7 %.

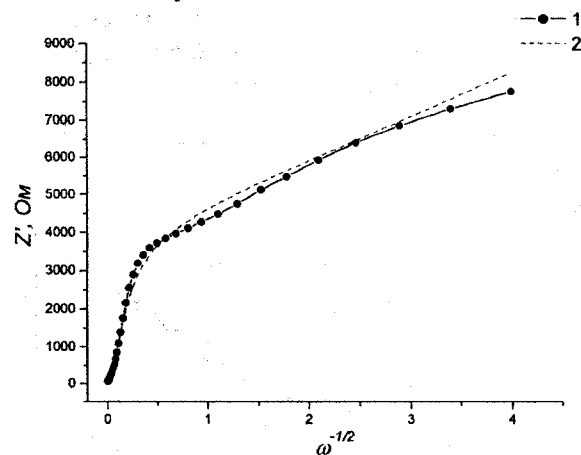


Рис. 3.12. Залежність $Z' = f(\omega^{-1/2})$ для $\text{Li}_x\text{ZSM-5}$ при $x = 0,96$:
1 – експериментальна крива; 2 – модель

Залежності основних кінетичних параметрів – опору стадії перенесення заряду R_{ct} та коефіцієнта дифузії D – процесу літєвого інтеркалювання для цеоліту ZSM-5 мають складний характер у ділянці $0 < x < 1$ (рис. 3.13). На початку дослідженої ділянки до $x = 0,07$ відбувається зростання коефіцієнта дифузії літію до $1,02 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ при майже постійному значенні R_{ct} . У ділянці $0,077 < x < 0,32$ спостерігається зменшення швидкості дифузії до $D = 3,2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ і збільшення R_{ct} до $4913 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, тобто відбувається погіршення головних кінетичних параметрів процесу. В інтервалі $0,32 < x < 0,64$ спостерігається збільшення швидкості дифузії до $D = 1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$, а R_{ct} зменшується до $4215 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ при $x = 0,44$ і росте на проміжку $0,44 < x < 0,52$ до $6095 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Цікаво зауважити, що при $0,64 < x < 1$ відбувається як зменшення коефіцієнтів дифузії, так і зменшення опору стадії перенесення заряду, тобто для випадку кінетики зі спільним дифузійно-кінетичним контролем погіршення дифузії компенсується, в певній мірі, зменшенням опору стадії перенесення заряду.

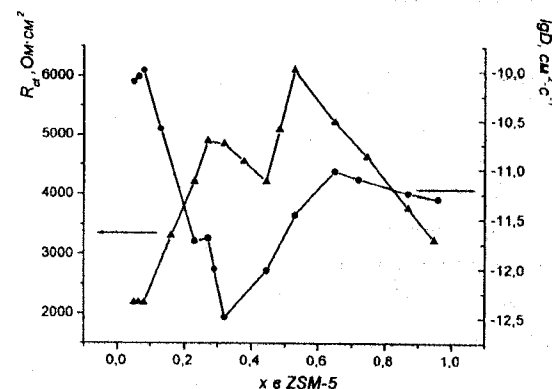


Рис. 3.13. Залежність опору стадії перенесення заряду та коефіцієнта дифузії літію від ступеня літєвого “гостьового” навантаження в $\text{Li}_x\text{ZSM-5}$

Процес електрохімічної інтеркаляції іонів літію в синтетичний цеоліт HY, на відміну від цеоліту ZSM-5, уже не можна описувати еквівалентною схемою Рендлса – Ершлера. У цьому випадку для моделювання отриманих діаграм Найквіста (рис. 3.14) ємність подвійного електричного шару C_{dl} замінюється елементом постійної фази CPE. Значення експоненціального множника n при зростанні

ступеня інтеркаляції x знаходилося в межах $0,79 \div 0,66$ (похибка вимірювання не перевищувала 4,5 %). При $x > 0,82$ процес впровадження іонів літію описується $R_f(C_{dl}[R_{ct} W])$ – схемою.

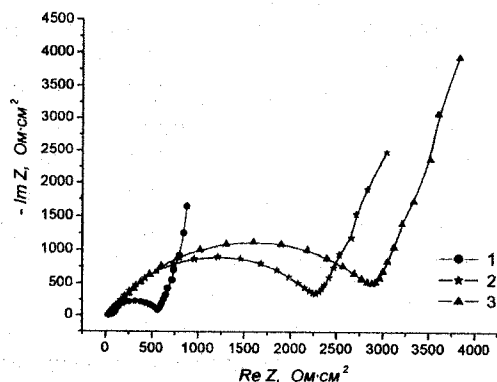


Рис. 3.14. Імпедансні залежності Li_xHY : 1 – $x = 0$; 2 – $x = 0,386$; 3 – $x = 0,772$

Ураховуючи те, що розмір вікон, що обмежують доступ до структурних каналів, для цеоліту HY є більшим у порівнянні з цеолітом ZSM-5, слід очікувати послаблення впливу на кінетичні параметри взаємодій “гість”–“гість” та “гість”–“господар”. Згідно з отриманими результатами опір стадії перенесення заряду R_{ct} для матеріалу HY приблизно у 2–3 рази менший, ніж для ZSM-5, в інтервалі значень “гостьового” навантаження $0,2 < x < 0,8$. Крім цього, залежність $R_{ct} - x$ у випадку фожазиту (рис. 3.15) в деякій мірі нагадує хід цієї ж кривої для ZSM-5 (рис. 3.15), проте абсолютні зміни не так чітко виражені. На початковій стадії процесу інтеркаляції ($x \leq 0,25$) спостерігається 5-кратне зростання величини R_{ct} у порівнянні з вихідним матеріалом. Характерною особливістю є практична незмінність величини R_{ct} при $x \approx 0,25 \div 0,5$.

Зростанню опору стадії перенесення заряду на початковій стадії інтеркаляції відповідає зменшення коефіцієнта дифузії іонів літію (рис. 3.15). В околі $x \sim 0,35$ залежність $\lg D - x$ має чітко виражений мінімум, для якого $D \approx 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. В інтервалі значень $x = 0,55 \div 0,75$ інтеркаляція літію відбувається без суттєвої зміни коефіцієнта дифузії. Зменшення величини D спостерігається на

кінцевій стадії інтеркаляції (до $x \sim 0,9$) внаслідок заповнення всіх можливих “гостьових” позицій.

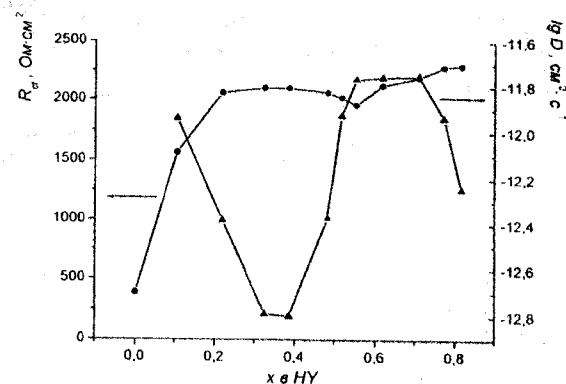


Рис. 3.15. Залежність опору стадії перенесення заряду та коефіцієнта дифузії літію від ступеня літійового “гостьового” навантаження в Li_xHY

Діаграми Найквіста, отримані для ТС-цеоліту, характеризуються наявністю високочастотного півкола та прямої лінії в низькочастотній ділянці (рис. 3.16), що свідчить про чітко виражений дифузійно-кінетичний характер процесу інтеркаляції. Отримані діаграми моделюються, як і для цеоліту HY, модифікованою схемою Рендлса – Ершлера на всьому досліджуваному інтервалі $0 < x < 1,25$. Експоненціальний множник n , який враховує фазове відхилення, лежить у межах $0,77 \div 0,65$ (похибка не перевищує 3,3 %).

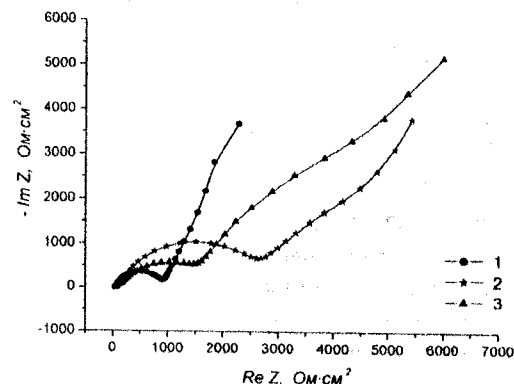


Рис. 3.16. Імпедансні залежності для Li_xTC : 1 – $x = 0$; 2 – $x = 0,460$; 3 – $x = 0,834$

Характер залежності R_{ct} - x для ТС-цеоліту (рис. 3.17) є аналогічним до даної залежності, отриманої для α -кварцу [152] в інтервалі значень $x = 0 \div 1,2$. Відмінність полягає в більшому значенні R_{ct} в околі $x \sim 0,2$ (4500 Ом·см²) (для α -кварцу вона становить 3350 Ом·см²). Однакова поведінка вказаних залежностей може свідчити про подібність механізмів інтеркаляції іонів літію як в кремнеземі, так і в кремнієвмісних оксидних матеріалах.

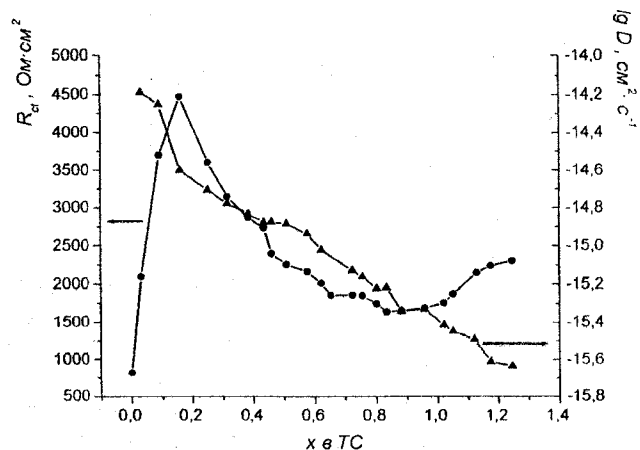


Рис. 3.17. Залежність опору стадії перенесення заряду та коефіцієнта дифузії літію від ступеня літєвого "гостьового" навантаження в $Li_x TC$

Для ТС-цеоліту спостерігається монотонне зменшення коефіцієнта дифузії іонів літію при збільшенні ступеня "гостьового" навантаження. Крім того, значення коефіцієнта дифузії D у даному матеріалі, в порівнянні із ZSM-5 і НУ, є на 1–5 порядків меншими. До $x \sim 0,58$ коефіцієнт дифузії зменшується від 6,47 до $1,16 \cdot 10^{-15}$ см²·с⁻¹; в інтервалі значень $x = 0,58 \div 1,25$ $D = 9,47 \div 2,32 \cdot 10^{-16}$ см²·с⁻¹.

З точки зору практичного застосування досліджувані цеоліти дають змогу досягати значень питомої ємності та питомої енергії (табл. 3.1) [153, 154], що перевищує відповідні значення для відомих, широко застосовуваних у літєвих елементах катодних матеріалів [155].

Таким чином, зіставлення даних імпедансної спектроскопії та рентгенівської дифрактометрії дозволило встановити наступне. При зростанні ступеня "гостьового" навантаження спостерігається поява

кубічної фази впровадження типу $Li_x(Si Me)_{1-x}O_{2-\delta}$ ($Me = Al^{3+}, Ti^{4+}, Ti^{3+}$), стала ґратки якої для досліджуваних матеріалів становить $4,02 \div 4,04$ Å. Відносний вміст цієї фази зростає, виходить на насичення при збільшенні x і становить 40 мас. % (для ТС) та 70 мас. % (для НУ). Основну роль у формуванні нової фази відіграє координуюча взаємодія між іонами інтеркалянта, наслідком якої є формування навколо іонів літію октаедричного кисневого оточення. Об'єми координаційних кисневих октаедрів кубічної гранецентрованої ґратки хаотично заповнюють як іони Li^+ , так і $Si^{4+}, Al^{3+}, Ti^{3+}, Ti^{4+}$. Для ТС-цеоліту формування фази $Li_x Ti_{1-x} O_{2-\delta}$ припиняється при $x \approx 0,75$.

Таблиця 3.1

Розрядні характеристики електрохімічних комірок, виготовлених на основі синтетичних цеолітів

Матеріал	Ступінь інтеркаляції, x	Питома ємність C_m , мА·год/г	Питома енергія E_m , Вт·год/кг
ZSM-5	0.95	430	950
НУ	0.95	430	1100
ТС	1.37	612	1400

Початковий етап впровадження літію відображається на залежностях $lg D$ - x і R_{ct} - x для всіх досліджуваних матеріалів стрімким спадом коефіцієнта дифузії та ростом опору стадії перенесення заряду.

На відміну від ТС-цеоліту, кінетичні параметри процесу впровадження Li^+ для ZSM-5 і НУ при $x > 0,2 \dots 0,25$ є більш складними. Активне формування фаз впровадження супроводжується продовженням процесу входження інтеркалянта в структурні канали катодного первинного матеріалу, що відображається зростанням сталих ґраток для НУ і ZSM-5 цеолітів. Залежності R_{ct} - x для обох матеріалів при $0,25 < x < 0,65$ мають практично однаковий характер із появою локального мінімуму для $x \approx 0,45-0,55$.

На завершальному етапі інтеркаляції ($x > 0,65$) спостерігається загальна закономірність зменшення коефіцієнта дифузії, яка більш чітко виражена для цеоліту НУ, в якому при $x > 0,55$ спостерігається додаткове зв'язування інтеркалянта з утворенням оксиду $LiSiAlO_4$. Протилежні тенденції зміни $R(x)$ на цьому етапі впровадження для НУ та ZSM-5, імовірно, зумовлені тим, що розмір вхідних вікон у НУ (7,4 та 22,8 Å) значно більший порівняно з їх розмірами в ZSM-5 (5,6 та 5,8 Å).

§ 3.3. Синтетичний силікат магнію

Необхідність збільшення питомої ємності електрохімічних джерел живлення з інтеркаляційним механізмом струмоутворюючих реакцій актуалізувала пошук нових матеріалів, здатних ефективно абсорбувати іони лужних металів, зокрема літію. Перспективними в цьому аспекті є синтетичні силікатні матеріали, які за хімічним складом та будовою близькі до природних мінералів – тальку, монтморилоніту, палігорскіту [156]. З метою перевірки можливості застосування таких речовин в якості катодного матеріалу нами проведено комплексне дослідження структури синтетичного силікату магнію (ССМ) та перебігу його електрохімічної інтеркаляції іонами літію.

Синтетичний силікат магнію був отриманий методом осадження, шляхом змішування при температурі 20°C водних розчинів хімічно чистих солей Na_2SiO_3 та $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Доля атомів магнію і кремнію в осадженому матеріалі відповідала їх вмісту в природному тальку $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Синтезований порошковий матеріал відмивали від домішок солей дистильованою водою і сушили впродовж 10 годин при температурі 130°C.

Структурну будову ССМ визначали з допомогою дифрактометра ДРОН-4-0,7 у випромінюванні кобальтового анода з Ni фільтром у відбитому промені. Фокусування рентгенівських променів здійснювалося за схемою Брега-Брентано.

Термічну дегідратацію порошкового матеріалу вивчали методом дериватографії (дериватограф Q-1500D, Угорщина) при швидкості нагріву зразка 10 град. хв^{-1} .

Інфрачервоні спектри пропускання (ІЧ-спектри) ССМ ресстрували з допомогою Фур'є-спектрометра Thermo Nicolet. Для цього наважку зразка (4 мг) змішували з KBr у співвідношенні 1:100, подрібнювали у вібраційному млині 10 хвилин. З приготовленої суміші пресуванням формували прозору пластинку розміром $20 \times 5 \text{ мм}^2$.

Питому поверхню синтезованих порошків вимірювали методом адсорбції аргону з потоку аргон-гелієвої суміші при температурі 77,2 К, використовуючи для обліку об'єму адсорбованих газів хроматограф ХЛ-4. Похибка вимірів не перевищувала 6 %. Для більш точного її визначення використовували аналізатор питомої поверхні Gemini 2360 (Micromeritics).

Морфологію частинок вивчали з допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (прилад JEM-100 CXII). Прискорююча напруга при його роботі становила 100 кВ.

За вибраних умов синтезу силікату магнію його питома поверхня становила $344 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Розглядаючи частинки синтетичного та природного силікату магнію на фотографіях (рис. 3.18 а, б), можна зауважити, що вони різні як за формою, так і за розмірами. Частинки тальку є пластинчастими. Форма частинок ССМ близька до сферичної. Будова синтетичного матеріалу комірчаста й нагадує піну. Розмір частинок 40–300 нм, а пустих комірок 5–12 нм. Товщина перегородок між комірками 2–4 нм.

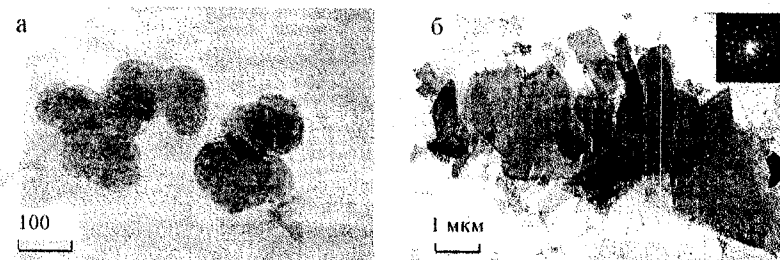


Рис. 3.18. Фотографії частинок синтетичного гідросилікату магнію (а) і природного тальку (б)

При порівнянні рентгенограм ССМ і природного тальку (рис. 3.19 а, б) бачимо, що на дифрактограми синтетичного матеріалу

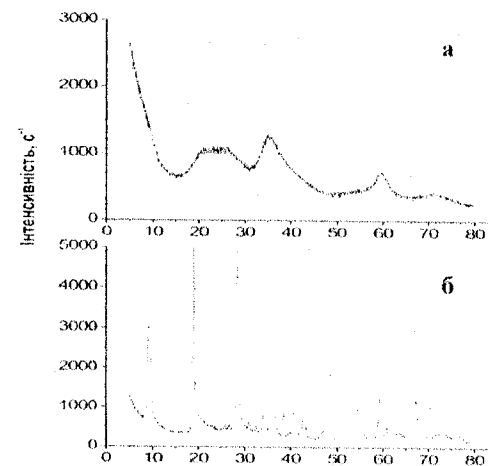


Рис. 3.19. Рентгенограми синтетичного гідросилікату магнію (а) і природного тальку (б)

рееструються розмиті дифракційні лінії з максимумами інтенсивності при кутах (2 θ) 21–28; 35,3 і 59,6°. Указані максимуми за кутами дифракції близькі до усереднених значень кутів груп найбільш інтенсивних дифракційних ліній природного тальку. Це означає, що структурні мотиви аморфної фази ССМ за будовою близькі до структурних мотивів тальку.

Термогравіметричний аналіз ССМ (рис. 3.20, крива 1) вказує на його значну гідратованість. Втрата води внаслідок нагрівання до температури 800 °С, при якій завершується дегідратація матеріалу, складає 27,9 %. На графічній залежності втрати маси від температури можна виділити температурні інтервали 100–200 °С, 200–440 °С, 440–616 °С і 616–800 °С, в яких швидкість дегідратації ССМ має певне постійне значення, однак у кожному наступному інтервалі вона зменшується. Втрата води в зазначених інтервалах відповідно складає: 12,0; 9,0; 4,2 і 0,4 %. На кривій диференційно-термічного аналізу (ДТА) (рис. 3.20, крива 2) при нагріванні в температурному інтервалі 70–200 °С реєструється незначний ендотермічний ефект. Він зумовлений структурними змінами в гідросилікаті, а саме – релаксацією ґратки в процесі вилучення зв'язаної води. Починаючи з температури 800 °С, на кривій ДТА спостерігається інтенсивний екзотермічний ефект із максимумом при температурі 850 °С. Він пов'язаний з фазовим переходом – утворенням добре закристалізованого клиноенстатиту Mg_2SiO_3 .

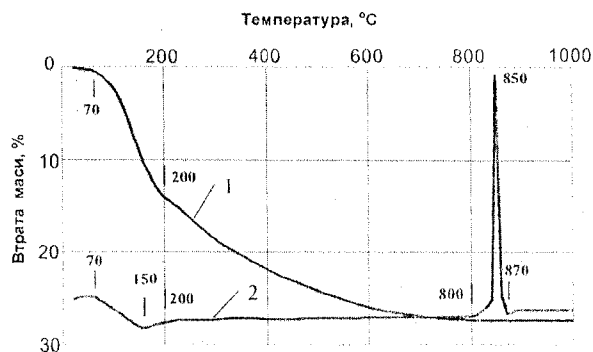


Рис. 3.20. Криві термогравіметричного (1) й диференціалотермічного аналізу (2) синтетичного силікату магнію

Згідно з класифікацією гідросилікатів за кривими ДТА [156] одержаний ССМ є монтморилонітом. Структурним мотивом монтморилоніту є тришаровий пакет, як і в природному тальку (рис. 3.21). Пакети зв'язуються одні з одними в упорядковані структурні одиниці. Верхній і нижній шари пакета побудовані з тетраедрів $[\text{SiO}_4]_n$, що з'єднуються вершинами, утворюючи групи з псевдогексагональною симетрією, а середній шар сформований з октаедрів $[\text{MgO}_6]_n$. Для нейтралізації надлишкового від'ємного заряду в октаедричних шарах комплексні іони $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ утримують гідроксильну групу. Пакети між собою, на відміну від тальку, відокремлюються шарами води [156, 157].

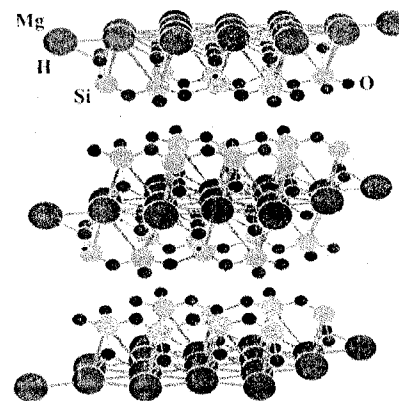


Рис. 3.21. Кристалічна структура тальку

Структурна формула одержаного гідросилікату магнію $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Порівнюючи ІЧ-спектри синтезованого силікату магнію і природного тальку (рис. 3.22 а, б), можна зауважити, що гідратованість синтезованого матеріалу проявляється широкою смугою 3000–3600 cm^{-1} . Указана смуга в спектрі характерна для гідроксидів, гідратованих оксидів металів, наприклад пірогенного діоксиду кремнію, гідросилікатів [158–160]. Її відносять до валентних коливань ОН-груп і сорбованих молекул води, між якими реалізуються різні в енергетичному відношенні водневі зв'язки.

Смуга при 1639 cm^{-1} зменшується за інтенсивністю в процесі дегідратації ССМ. Вона притаманна для багатьох гідратованих

оксидних матеріалів [158] і її приписують деформаційним коливанням зв'язаної води.

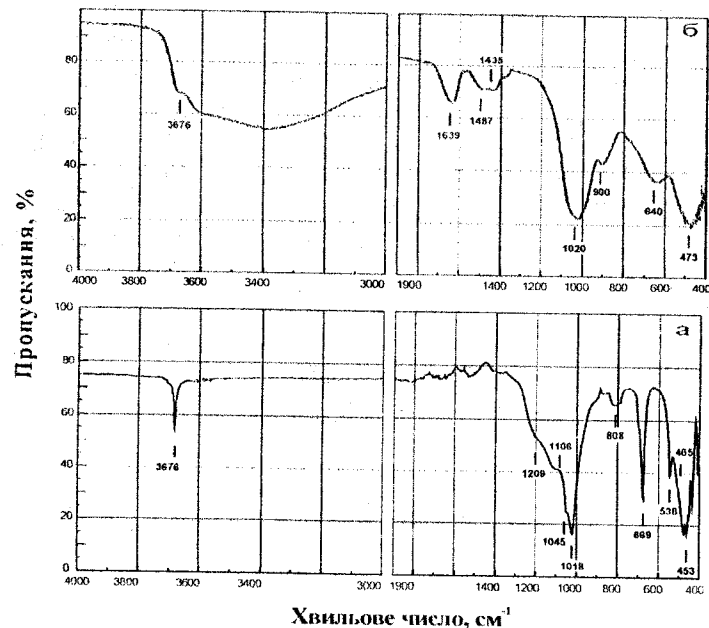


Рис. 3.22. ІЧ-спектри синтетичного гідросилікату магнезії (а) і природного тальку (б)

Валентним коливанням гідроксильних груп ССМ відповідає смуга при 3676 см^{-1} . Таку ж частоту коливань мають структурні ОН-групи природного тальку.

У роботі [161] виявлено, що в кремнемагнезійних матеріалах, одержаних методом осадження, смуга при 1090 см^{-1} , яка належить асиметричним валентним коливанням Si-O діоксиду кремнію, а при збільшенні вмісту магнезії в матеріалі від 0 до 43,3 мас. % її мінімум пропускання зміщується в довгохвильову ділянку до 1010 см^{-1} . Зміну частоти коливань указаної смуги автори пов'язують із заміщенням атомів кремнію на атоми магнезії в тетраедрах SiO_4 . Однак ми вважаємо, що в спектрі ССМ широка смуга з мінімумом пропускання при 1020 см^{-1} належить асиметричним валентним коливанням зв'язку Si-O в мостикових групах Si-O-Mg. На її плече в довгохвильовій ділянці накладається смуга з максимумом при 900 см^{-1} , яку ми відносимо до асиметричних валентних коливань Si-OH. У добре закрита-

лізованому природному тальку плоска конфігурація гексагональних циклів створює умови для ресстрації різних оптичних мод асиметричних коливань зв'язку Si-O. У широкій інтенсивній смузі з мінімумом пропускання при 1018 см^{-1} чітко виділяються моди при 1045 , 1106 і 1209 см^{-1} .

Валентним коливанням зв'язку Mg-O природного тальку належить інтенсивна смуга з мінімумом поглинання при 669 см^{-1} . У ССМ указані коливання проявляються широкою смугою при 640 см^{-1} . Розмитість смуги, ймовірно, пов'язана з деформованістю октаедрів MgO_6 .

Деформаційним коливанням зв'язку Mg-O, наприклад, в оксиді магнезії відповідає смуга при 1440 см^{-1} [162]. Більш висока частота деформаційних коливань – 1497 см^{-1} властива для нижчого оксиду – Mg_3O_2 й зумовлена суттєво меншою довжиною зв'язку Mg-O. У спектрі ССМ ресструється широка смуга з двома мінімумами пропускання при 1435 і 1487 см^{-1} . Наявність даної широкої смуги підтверджує спотвореність октаедрів MgO_6 в ССМ. Дане явище можна пов'язати зі специфічною будовою тетраедричних шарів $[\text{SiO}_4]_n$.

У тальку деформаційні коливання Si-O-Si мають частоту 465 – 453 см^{-1} . Указаним коливанням ССМ відповідає смуга при 473 см^{-1} . Значно вища частота деформаційних коливань Si-O-Si засвідчує, що середня довжина зв'язку Si-O в гідросилікаті є меншою, ніж у природному тальку. Така невідповідність, ймовірно, зумовлена тим, що в тетраедричних шарах $[\text{SiO}_4]_n$ порушена симетрія гексагональних циклів. Очевидно, формуванню гексагональних циклів заважають молекули води, що координаційно зв'язані з гідроксильованими атомами кремнію. Координаційна ненасиченість гідроксильованих атомів кремнію на поверхні частинок пірогенного кремнезему і здатність їх зв'язувати електродонорні молекули обґрунтована авторами [160].

Кожний тетраедр верхнього й нижнього шару орієнтує свою “вільну” вершину до середнього шару. Іони кисню вказаних вершин формують октаедричне оточення $[\text{MgO}_6]_n$, забезпечуючи значно меншу за необхідну відстань O-O. За цих умов формуються спотворені октаедри MgO_6 , в яких відстань від центрального іона магнезії до іонів кисню в екваторіальній площині є меншою, ніж до полюсних іонів кисню.

Виділені нами на кривій ТГА (рис. 3.20) температурні інтервали дегідратації ССМ відповідають різним формам молекулярно зв'язаної води. Міжпакетна вода, за даними [156], вилучається в гідросилікатах у температурному інтервалі 70–200 °С. Ми вважаємо, що значна кількість води, що виділяється при температурі 200–440 °С, утримується в структурних порожнинах тетраедричних шарів $[\text{SiO}_4]_n$. Координаційно зв'язана вода втрачається при нагріванні від температури 440 °С до 616 °С, а вода, що утворюється при конденсації структурних гідроксилів, – в інтервалі температур 616–800 °С.

Структурними позиціями для утримування іонів літію в ССМ можуть бути міжпакетні проміжки та гексагональні порожнини в тетраедричних шарах $[\text{SiO}_4]_n$.

Термодинамічне дослідження процесу електрохімічного впровадження Li^+ у досліджуваний матеріал показує порівняно високий ступінь “гостьового” навантаження – $x \approx 4$. Горизонтальні ділянки $\Delta G(x)$ (рис. 3.23) на отриманих залежностях x -Е при $x \approx 0,6$; 1,3; 2; 3,6 та в інтервалах $2,1 < x < 2,5$ і $2,75 < x < 3$ можуть інтерпретуватися як



Рис. 3.23. Функціональна залежність зміни енергії Гіббса реакції інтеркаляції іонів літію в ССМ

наявність структурних змін (фазових переходів першого роду) в системі ССМ, а інтервали різкого спаду при $x \sim 0,8$; 1,85; 2,1; 2,6 та 3,4 відповідають упорядкуванню підсистеми інтеркалянту. Поява двофазної ділянки зумовлюється взаємодією “гостьових” катіонів між собою та аніонами “господаря”, при якій виникає дальний порядок аж до утворення сполуки постійного складу. У разі рівноважного співіснування обох фаз формується гетерофазна система з плато на x -Е

діаграмі. Фазовий перехід I роду може бути зумовлений і міжатомною взаємодією “гість”–“гість”.

Для з'ясування умови появи такої взаємодії розглянемо модельний гамільтоніан системи у вигляді:

$$H = H_0 + H_{\text{int}} + H_{h-g}, \quad (3.2)$$

де

$$H_0 = \sum_{\alpha, \kappa, \sigma} E_{\alpha, \kappa, \sigma} \hat{C}_{\alpha, \kappa, \sigma}^+ \hat{C}_{\alpha, \kappa, \sigma} \quad (3.3)$$

– гамільтоніан матеріалу-“господаря” (тут α нумерує валентну зону й зону провідності), $\hat{C}_{\alpha, \kappa, \sigma}^+$ і $\hat{C}_{\alpha, \kappa, \sigma}$ – оператори народження та знищення електрона в стані з квазіімпульсом \vec{k} ;

$$H_{\text{int}} = E_I \sum_{\sigma} (a_{\sigma}^+ a_{\sigma} + b_{\sigma}^+ b_{\sigma}) + U(n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} + n_{b\uparrow} n_{b\downarrow}) - \frac{1}{2} \Gamma (n_{a\uparrow} n_{b\uparrow} + n_{a\downarrow} n_{b\downarrow}) + I \sum_{\sigma} (a_{\sigma}^+ b_{\sigma} + h.c.) + W \sum_{\sigma, \zeta} (n_{a\sigma} n_{b\zeta}) - W \sum_{\sigma} (n_{ba} + n_{bc}) + W_{\text{int}} \quad (3.4)$$

– гамільтоніан “гостьової” підсистеми, вибраний у вигляді, еквівалентному гамільтоніану Гайтлера–Лондона [133];

$$H_{h-g} = \sum_{\alpha, \kappa, \sigma} (V_{\alpha, \kappa} a_{\sigma}^+ \hat{C}_{\alpha, \kappa, \sigma} + h.e) + \sum_{\alpha, \kappa, \sigma} (V_{\alpha, \kappa} b_{\sigma}^+ \hat{C}_{\alpha, \kappa, \sigma} + h.e), \quad (3.5)$$

де $V_{\sigma\kappa} = - \int \varphi_{a\sigma}(\vec{r} - \vec{R}_1) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_1|} \psi_{\alpha, \kappa}(\vec{r}) d^3r$, $V_{\alpha, \kappa} = V_{\alpha, \kappa} \exp(i\vec{k}\vec{d}_z)$,

$\varphi_{a\sigma}(\vec{r} - \vec{R}_1)$ – атомарна хвильова функція, $\psi_{\alpha, \kappa}$ – функція Блоха, описує взаємодію “гостьового” компонента з носіями заряду матриці; a_{σ}^+ , a_{σ} , b_{σ}^+ , b_{σ} – оператори народження і знищення іонів літію у двох нееквівалентних станах у матеріалі-“господарі”; n_a , n_b , n_{ba} , n_{bc} – відповідні числа заповнення.

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

$$\bar{A}_\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_\sigma + b_\sigma); \bar{A}_\sigma^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_\sigma^+ + b_\sigma^+) \quad (3.6)$$

$$\bar{B}_\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_\sigma - b_\sigma); \bar{B}_\sigma^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_\sigma^+ - b_\sigma^+), \quad (3.7)$$

в апроксимації Хартрі–Фока одержуємо:

$$\begin{aligned} \bar{H}_{int} = & \bar{E}_1 \bar{A}_\sigma^+ \bar{A}_\sigma + \bar{E}_2 \bar{B}_\sigma^+ \bar{B}_\sigma + \\ & + \bar{U}_{11} \bar{A}_\uparrow^+ \bar{A}_\uparrow \bar{A}_\downarrow^+ \bar{A}_\downarrow + \bar{U}_{22} \bar{B}_\uparrow^+ \bar{B}_\uparrow \bar{B}_\downarrow^+ \bar{B}_\downarrow, \end{aligned} \quad (3.8)$$

де $\bar{E}_i = E_i - W - |I|$, $\bar{E}_i = E_i - W + |I|$, $W = \frac{e^2}{|\bar{R}_1 - \bar{R}_2|}$ (тут E_i – енергія електрона на інтеркальованому атомі, I – енергія гібридизації).

$$\begin{aligned} \bar{H}_{h-g} = & \sum_{\alpha, \kappa} (2V_{\alpha, \kappa} \cos \frac{\bar{k} \bar{d}_z}{2} \bar{A}_\sigma^+ C_{\alpha, \kappa, \sigma} + h.e) + \\ & + \sum_{\alpha, \kappa} (2V_{\alpha, \kappa} \sin \frac{\bar{k} \bar{d}_z}{2} \bar{B}_\sigma^+ C_{\alpha, \kappa, \sigma} + h.e). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Для модифікованого гамільтоніану

$$\tilde{H} = H_0 + \tilde{H}_{int} + \tilde{H}_{h-g} \quad (3.10)$$

отримуємо:

$$\tilde{E}_i = E_i - W - |I| + M_i; \tilde{E}_i = E_i - W + |I| + M_i, \quad (3.11)$$

де

$$M_1 = \sum_{\epsilon, \kappa} \frac{|V_{\alpha, \kappa}|^2 \cos^2 \frac{\bar{k} \bar{d}_z}{2}}{\omega - E_{\alpha, \kappa}}; M_2 = \sum_{\epsilon, \kappa} \frac{|V_{\alpha, \kappa}|^2 \sin^2 \frac{\bar{k} \bar{d}_z}{2}}{\omega - E_{\alpha, \kappa}}.$$

Звідси знаходимо умову взаємного координування між впровадженими атомами літію з утворенням зв'язаного стану (E_F – енергія рівня Фермі):

$$\bar{E}_1 \langle n_{A\uparrow} \rangle + W + E_c + (E_c - \langle n_{A\uparrow} \rangle) < 2E_F \quad (3.12)$$

або

$$E_F > E_i - W - |I| + M_1 + T \ln \frac{W}{E_c - E_i + |I| - M_1}. \quad (3.13)$$

З останнього виразу видно, що і при ненульовій температурі можливе взаємне координування впроваджених атомів літію, причому без участі фононів. Більш пологий характер $\Delta G(x)$ в околі $x=0,6$; $1,3$; 2 ; $3,6$ вказує на фазовий перехід II роду. Локальні мінімуми зміни енергії Гіббса літієвої інтеркаляції в околі точок $x=0,25$ та $0,75$ можуть пояснюватися розпадом інтеркалату на збіднену й пересичену літієм ділянки, пов'язаним із

термодинамічною нерівноважністю системи “аморфна фаза–впорядкована фаза”. Поява останньої при інтеркалюванні підтверджується даними рентгенівського аналізу (рис. 3.24).

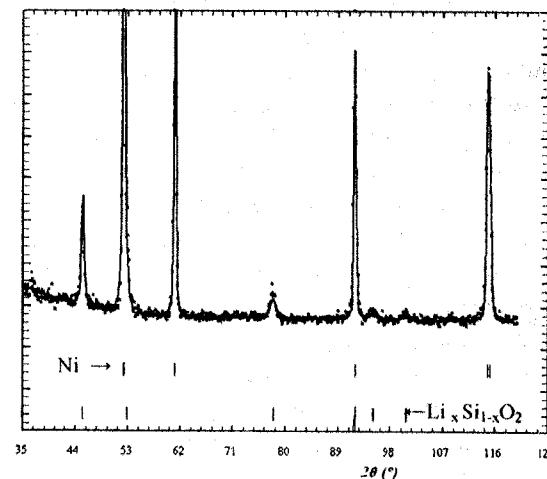


Рис. 3.24. Рентгенограма синтетичного тальку, інтеркальованого Li^+ ($x=2,8$). Вміст струмопровідної сажі в ССМ дорівнює 20 мас.%

Рентгенофазовий аналіз, проведений з використанням методики та програмного забезпечення, запропонованих у роботі [163], дозволив однозначно ідентифікувати новоутворену фазу як сполуку зі структурним упорядкуванням типу NaCl, в якій кисневі аніони формують гранецентрований куб, а іони Li^+ та, можливо, Si^{4+} займають октаедричні порожнини. Стала ґратки цієї фази становить $4,0287 \pm 0,0009$ Å.

Явища утворення інтеркаляційних сполук впровадження типу $\text{Li}_x\text{Me}_{1-x}\text{O}_2$ достатньо добре вивчені для оксидів перехідних металів [161]. Їх структура може бути описана, виходячи з умови надструктурного впорядкування катіонів у різним чином спотвореній матричній гранецентрованій кисневій ґратці, де іони Li^+ та перехідного металу займають порожнини, утворені щільно упакованими кисневими шарами. Характерним є орторомбічний тип впорядкування (просторова група R-3m). Сталі ґраток таких сполук лежать у межах $a = 2,85 \div 3,10$ Å, $c = 11,0 \div 14,7$ Å [161]. Трансформацію гекса-

гональної ґратки в кубічну виявлено для сполук LiNiO_2 та LiCoO_2 , отриманих механохімічними методами [164]. Явища подібного впорядкування спостерігалися раніше тільки при високотемпературних твердофазних реакціях для металічних оксидів типу LiFeO_2 (просторова група Fm-3m, стала ґратки $a = 4,158 \text{ \AA}$) [137]. Останнім часом з'явилися повідомлення про синтез сполук LiMO_2 золь-гель методом або методом катіонного заміщення [165]. Фазова стабільність упорядкованих структур типу AMO_2 (A – лужний метал, M – перехідний метал) досліджувалася теоретично авторами [166] як функція розміру та заряду катіонів. Виявлено, що структурне впорядкування типу $\alpha\text{-LiFeO}_2$ (Fm-3m) вигідне енергетично для випадку приблизно однакових іонних радіусів катіонів, у той час, як збільшення різниці між їх розмірами веде до зростання фазової стабільності структури типу $\alpha\text{-LiNaO}_2$. Проте наведені розрахунки вимагають подальшого експериментального підтвердження.

Поява гетерофазного стану катодного матеріалу, напевно, відповідає механізму взаємного координування інтеркальованого літію. Вищезгадані процеси супроводжуються значними змінами в рентгеноаморфній фазі ССМ, про що свідчить зсув головного дифузного “гало” в малокутову ділянку. Максимум дифузного “гало” розміщений при $S = 1,28 \text{ \AA}^{-1}$, що зовсім не характерно для синтетичного тальку і для вуглецевої сажі.

Метод імпедансної спектроскопії дозволив отримати додаткову інформацію про кінетику трансформації структури ССМ після електрохімічного впровадження іонів Li^+ . Побудовані в комплексній площині діаграми Найквіста (рис. 3.25) відповідають фарадеївським

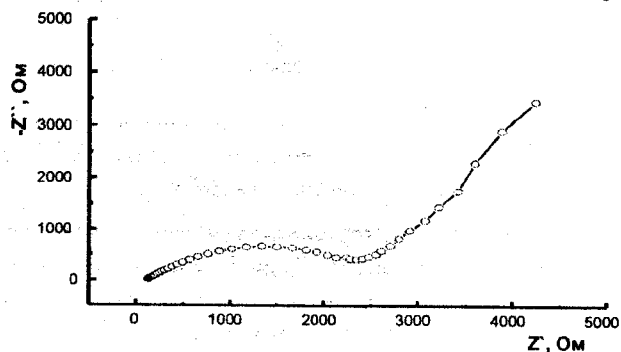


Рис. 3.25. Діаграми Найквіста інтеркальованого ССМ

процесам із вираженим кінетично-дифузійним характером і моделюються еквівалентною схемою Рендлса–Ершлера (рис. 3.26). Опір стадії переносу заряду (R_{ct}) є немонотонною функцією ступеня

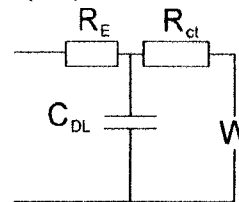


Рис. 3.26. Еквівалентна схема Рендлса–Ершлера

“гостьового” навантаження (рис. 3.27). Його різкий ріст у концентраційному інтервалі $0 < x < 0,25$ зумовлений компенсацією вільних носіїв заряду у вихідній матриці при інтеркаляції Li^+ і пов'язаний зі зсувом рівня Фермі до середини забороненої зони.

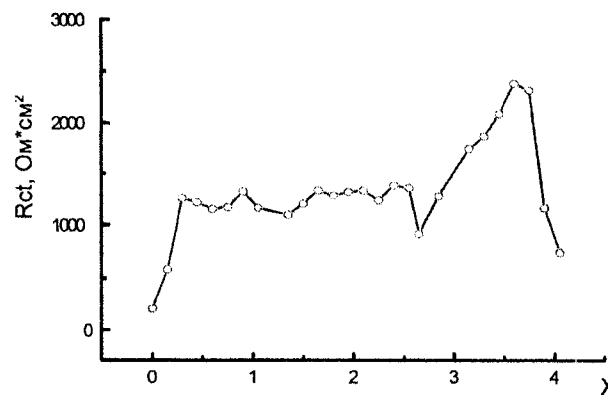


Рис. 3.27. Концентраційна залежність опору стадії перенесення заряду

Коефіцієнт дифузії $D(x)$, який є обернений до коефіцієнта Варбурга, зменшується зі зростанням “гостьового” навантаження (рис. 3.28). При $x > 3,5$ $D(x)$ починає різко спадати. У вказаному

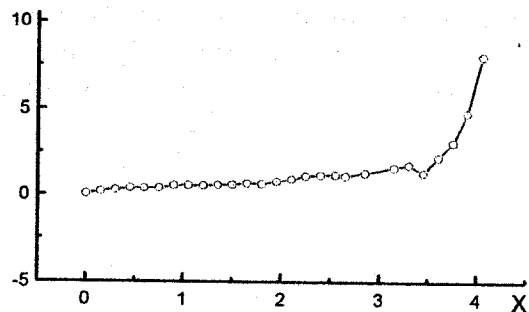


Рис. 3.28. Коефіцієнт Варбурга як функція ступеня “гостьового” навантаження

інтервалі спостерігається також суттєве зменшення опору стадії перенесення заряду.

Розділ IV

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ СИСТЕМИ НАКОПИЧЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ НА ОСНОВІ НАНОПОРИСТОГО ВУГЛЕЦЮ

§ 4.1. Механізми накопичення електричної енергії в конденсаторах із подвійним електричним шаром

Згідно з визначенням Конвея [167] електрохімічні системи, в яких відбуваються зворотні катодно-анодні поляризаційні процеси, а їх часові заряд-розрядні криві близькі до лінійних, називають електрохімічними конденсаторами (ЕК). Їхня сміливість забезпечується подвійним електричним шаром (ПЕШ), який утворюється на міжфазній границі тверде тіло–електроліт. Такі конденсатори володіють відносно високими питомими енергетичними характеристиками й тому знаходять широке застосування в пристроях електроніки й електротехніки (системи автономного живлення, каскади підсилення потужності сонячних елементів, системи запуску двигунів внутрішнього згоряння і т. п.).

Утворення ПЕШ відбувається на міжфазній границі двох середовищ із різним характером провідності: електронним і іонним, а тому вирівнювання хімпотенціалів при встановленні рівноважного стану супроводжується накопиченням зарядів протилежного знака й різної природи в приконтактних ділянках кожної фази: іонів в електроліті та електронів (дірок) у твердому тілі. Іншими словами, фізичний контакт між названими середовищами приводить до формування подвійного електричного шару. Як правило, заряди в ньому локалізуються на дуже малій відстані: товщина ПЕШ у більшості випадків лежить у границях 4–7 Å [168, 169].

З умови електронейтральності випливає, що в рівноважному стані абсолютні значення зарядів по різні сторони ПЕШ, який можна вважати за конденсатор із молекулярними електродами, рівні між собою. Вводячи поняття поляризації об’ємного заряду, як захоплення заряджених носіїв на границі розділу фаз унаслідок неможливості вільного їх розряду або зміни носіїв на електродах, ми приходимо до розуміння механізму роботи таких конденсаторів – це поляризація

(деполяризація) об'ємного заряду подвійного електричного шару при прикладанні до його обкладок зовнішньої різниці потенціалів. Процес поляризації відповідає заряду ЕК, під час якого на обкладках ПЕШ будуть концентруватися електрони зі сторони твердої фази, іони зі сторони електроліту, а процес деполяризації – його розряду. З вищесказаного випливає, що не всякий ПЕШ задовольняє умови, які необхідні для побудови ЕК, тому що потрібно створити умови, які забезпечували б надійне просторове розмежування зарядів та поляризацію об'ємного заряду. Такі умови називаються “ідеально поляризовуваними”, а відповідні електроди в заданих електролітних системах і певних границях потенціалів – поляризовуваними. Їхня природа така, що при поляризації електрода на ньому не протікають фарадєєвські процеси, пов'язані з масопереносом через границю розділу фаз, яка є повністю блокуючою для процесів переносу заряду. Тому такі електроди ще називають блокуючими. У цих умовах контактуючі фази не будуть обмінюватися зарядом, а вся енергія зовнішнього електричного поля витрачатиметься на заряд ПЕШ. Тоді в гальваностатичному режимі в межах потенціалів “ідеальної поляризованості” ми отримаємо лінійну залежність напруги від тривалості процесу поляризації, звідки ємність ПЕШ визначається як:

$$C = \frac{\Delta q}{\Delta U} \sim \frac{S}{D}, \quad (4.1)$$

де Δq – заряд, ΔU – зміна різниці потенціалів при перенесенні заряду Δq , S і d – відповідно активна площа поверхні електрода та товщина ПЕШ.

Міжфазна границя на блокуючих електродах не пропускає носіїв заряду в обох напрямках. Фізична природа цього полягає в тому, що процес формування подвійного електричного шару викликається специфічною адсорбцією, поверхневими явищами тощо, а не переходом заряду через саму границю [170–172]. Таким чином, ПЕШ на блокуючих електродах являє собою своєрідний молекулярний конденсатор, заряди на “обкладках” якого мають походження, пов'язане з перерозподілом електронів або заряджених точкових дефектів у твердому тілі та іонів в електроліті. Його ємність можна подати як:

$$C = \epsilon \epsilon_0 S/d, \quad (4.2)$$

де ϵ – діелектрична проникливість шару Гельмгольца, за яку часто приймають діелектричну проникливість електроліту (його розчинника). Оскільки товщина ПЕШ d – величина мала (порядку кількох

міжатомних відстаней), то тим самим забезпечується дуже висока ємність на одиницю поверхні, яка може приймати значення 20–50 мкФ/см², що значно перевищує відповідну величину в традиційних конденсаторах, де діелектрик має товщину 5–7 сотень міжатомних відстаней.

Розділення зарядів може бути викликане різними причинами (рис. 4.1): а) переходом іонів з електрода в розчин або навпаки – іонний ПЕШ; заряд одного знаку утворює іони, що перейшли в розчин, а іони (електрони), що залишились, утворюють заряд про-

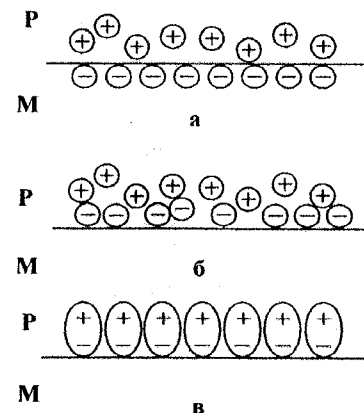


Рис. 4.1. Схема будови подвійного електричного шару:
а – іонного; б – адсорбційного; в – орієнтаційного;
Р – розчин; М – метал

тильного знака; б) специфічною адсорбцією на поверхні електрода іонів одного знаку – адсорбційний ПЕШ; в) орієнтацією полярних молекул (наприклад, молекул розчинника) біля поверхні електрода, в результаті чого всі молекули зорієнтовані до електрода однією і тією ж стороною – орієнтаційний ПЕШ. Як правило, різні види ПЕШ реалізуються одночасно. Відзначимо, що в усіх перелічених випадках ПЕШ, у цілому, залишається електронейтральним.

У першій моделі ПЕШ (модель Гельмгольца) припускалося, що позитивні й негативні заряди жорстко зв'язані по обидві сторони розділу фаз, а всіма взаємодіями, які відбуваються в системі електрод–електроліт, у даній моделі нехтується. Згідно з даною моделлю, ПЕШ слід розглядати як плоскопаралельний конденсатор, в якому

одна пластина – це поверхня електрода, тоді як друга пластина сформована з іонів електроліту протилежного знака і проходить через центри цих іонів. Проте така модель не враховувала не тільки взаємодії в електроліті, але і його концентрацію та розміри іонів, що унеможливило кількісний аналіз ПЕШ.

На початку ХХ ст. Гуї і Чепмен незалежно один від одного запропонували модель ПЕШ, в якій враховувалися і прикладений потенціал, і концентрація електроліту, оскільки ці фактори істотно впливають на ємність подвійного шару. Таким чином, ПЕШ не був компактним як у моделі Гельмгольца, а володів змінною товщиною внаслідок вільного руху іонів (рис. 4.2 б). Цю модель було названо ди-

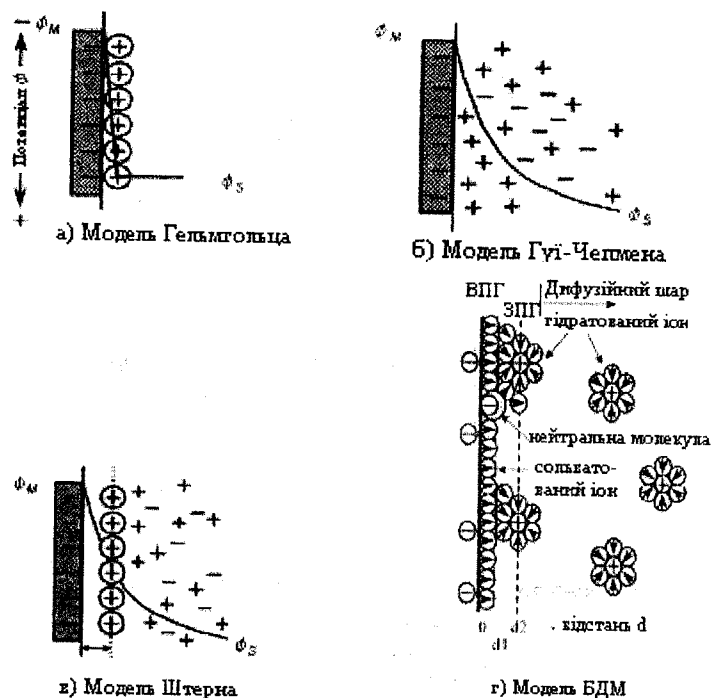


Рис. 4.2. Моделі подвійного шару:

а – модель Гельмгольца; б – модель Гуї–Чепмена;
в – модель Штерна; г – модель Бокріса–Деванатана–Мюллера (БДМ)

фузійним ПЕШ. У даній моделі не враховуються розміри іонів і вони розглядаються як точкові заряди. Штерн об'єднав модель Гельмгольца й модель Гуї–Чепмена. Він вважав, що ПЕШ формується компактним шаром іонів біля електрода й дифузним шаром, який простягається вглиб розчину (рис. 4.2 в).

Грехем запропонував модель, в якій ПЕШ складався з трьох ділянок: внутрішня площина Гельмгольца, зовнішня площина Гельмгольца й дифузна ділянка. Різниця між цією моделлю і моделлю Штерна полягає в існуванні специфічної адсорбції, внаслідок якої адсорбований іон втрачає свою сольватність, наближаючись до поверхні електрода, а за рахунок такого ж заряду електрода між ними виникає сильний зв'язок. Більш сучасні моделі ПЕШ беруть до уваги фізичну природу приповерхневої ділянки. У дипольних розчинниках, наприклад у воді, повинна існувати взаємодія між електродом і диполями, про що свідчить той факт, що концентрація розчинника є завжди набагато вищою, ніж концентрація розчиненої речовини. Модель Бокріса–Деванатана–Мюллера враховує цей факт і показує перевагу молекул розчинника біля границі розділу фаз (рис. 4.2 г). Зображену модель можна вважати базовою при дослідженні заряд-розрядних процесів у високопотужних ЕК.

Для отримання загального уявлення про ПЕШ розглянемо модель його побудови на межі розділу метал/розчин електроліту (рис. 4.3). Коли на межі фаз діють тільки електричні сили, іони в розчині можуть підійти до поверхні металу на відстань, не ближчу за радіус сольватованого іона, оскільки на поверхні металу зберігається мономолекулярний шар адсорбованого розчинника [171]. Площину, проведену через центри найближчих до поверхні іонів, називають зовнішньою площиною Гельмгольца (площина x_1 на рис. 4.3 а). У випадку специфічної адсорбції іонів, коли вони повністю або частково втрачають сольватну оболонку, центри адсорбованих іонів можуть підійти до поверхні на більш близьку відстань, а площину, проведену через їх центри, називають внутрішньою площиною Гельмгольца.

В об'ємі розчину електроліту, за зовнішньою площиною Гельмгольца, розміщується дифузний іонний шар, а потенціал ϕ_1 (рис. 4.3 б) називають потенціалом дифузного шару. Хоч густина заряду в дифузному шарі знижується в міру віддалення від поверхні електрода, тим не менш його можна уподібнити до плоского конденсатора з деякою ефективною відстанню між обкладками, іншими

словами, ефективною товщиною дифузного шару Λ . Теоретично для Λ можна одержати такий наближений вираз [173]:

$$\Lambda \approx \sqrt{\varepsilon_r RT / 8\pi c F^2}, \quad (4.3)$$

де ε_r – відносна діелектрична проникність розчинника, R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура, c – іонна концентрація, F – число Фарадея.

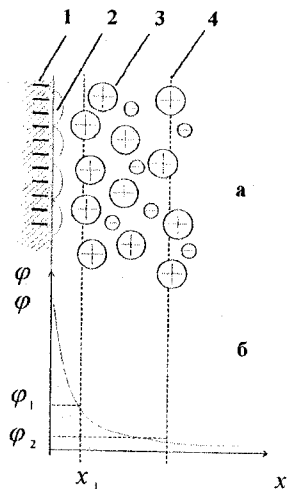


Рис. 4.3. Модель подвійного електричного шару:
а – структура межі метал/розчин електроліта;
б – залежність потенціалу від відстані до електрода;
1 – метал; 2 – шар адсорбованих молекул розчинника;
3 – розчин електроліту; 4 – площина ковзання

Із співвідношення для Λ видно, що при зниженні концентрації іонів товщина дифузного шару збільшується, тобто межа зарядженого шару зміщується вглиб розчину. У сильно розбавлених розчинах електроліту межа дифузного шару може зміщуватися за межі так званого шару ковзання, тобто площини, за межами якої стає можливим рух рідини вздовж міжфазної границі. Таким чином, при протіканні рідини вздовж межі тверде тіло/рідина відбувається переміщення об'ємного заряду й, відповідно, з'являється різниця потенціалів уздовж потоку рідини. Явища, що пов'язані з наявністю

об'ємного заряду в розчині за межами площини ковзання, називають електрокінетичними. Потенціал площини ковзання називають електрокінетичним потенціалом φ_2 .

Слід відмітити, що основні дані про будову ПЕШ одержано з ємнісних вимірювань при відсутності переносу зарядів через міжфазну границю. У реальних умовах роботи пристроїв молекулярної електроніки процес ускладнюється: стає можливим перенос зарядів за рахунок електрохімічної реакції, іонізації адсорбованих частинок або зміни заряду ПЕШ при зміщенні потенціалу. При цьому вимірювана ємність являє собою вже не лише ємність подвійного шару, а відображає зміну заряду електрода й протікання на ньому електрохімічних реакцій. Вимірювану в таких умовах ємність можна назвати поляризаційною ємністю або просто псевдоємністю [174–176].

Щоб досягнути більш високої ємності, площу поверхні електрода збільшують, використовуючи пористі електроди з надзвичайно великою ефективною поверхнею. Комбінація двох таких електродів дає можливість сформувати ЕК із досить високою ємністю. На рис. 4.4 а зображено принципову схему суперконденсатора, який складається з простої комірки з двома електродами, матеріалом для яких служить речовина з надзвичайно великою площею ефективної поверхні, наприклад активований вуглець. Електроди знаходяться в розчині електроліту й розділені пористим сепаратором, просоченим цим же електролітом. На рис. 4.4 б зображено падіння напруги в напрямі, перпендикулярному до електродів комірки [173].

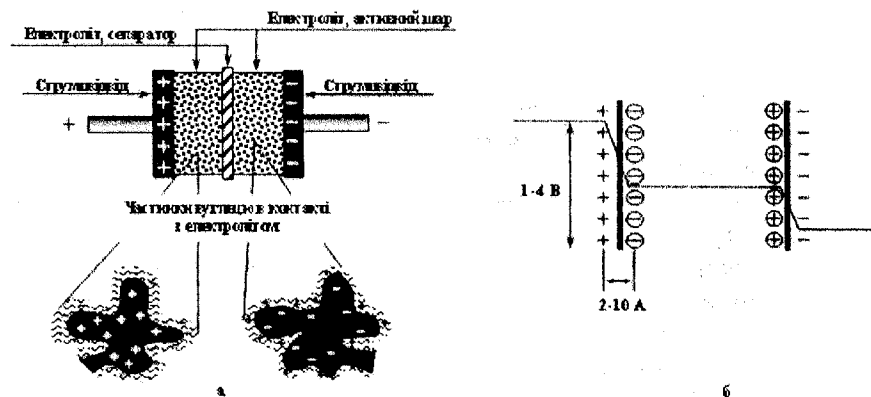


Рис. 4.4. Принцип побудови конденсатора з ПЕШ та ілюстрація падіння напруги на електроді

Для пористих матеріалів крім поняття істинної густини ρ вводять поняття насипної густини γ та вдаваної густини δ . Насипна густина визначається як відношення маси пористого матеріалу до його об'єму при нормованому ущільненні. Вона залежить від форми частинок та способу їх укладання і є важливою технологічною характеристикою. Для активованого вугілля вона становить $0,4-0,9 \text{ г/см}^3$.

Для пористих матеріалів крім поняття істинної густини ρ вводять поняття насипної густини γ та вдаваної густини δ . Насипна густина визначається як відношення маси пористого матеріалу до його об'єму при нормованому ущільненні. Вона залежить від форми частинок та способу їх укладання і є важливою технологічною характеристикою. Для активованого вугілля вона становить $0,4-0,9 \text{ г/см}^3$.

Удавана густина – це відношення маси пористого зразка до його об'єму, при визначенні якого необхідно виключити об'єм між частинками зразка. Визначення даного об'єму проводиться шляхом заповнення міжчастинкового об'єму ртуттю, яка не змочує вугілля. За об'ємом ртуті та масою зразка обчислюється величина δ . Знання зазначених густин дає змогу обчислити пористість матеріалу за допомогою співвідношення $P = 1 - \frac{\delta}{\rho}$ та сумарний об'єм пор $V_{\Sigma} = \frac{1}{\delta} - \frac{1}{\rho}$.

Пориста структура вуглецевих матеріалів характеризується полідисперсністю з широким розподілом пор за розмірами.

Залежність $\frac{\Delta V}{\Delta \lg r} = f(\lg r)$, де ΔV – приріст об'єму пор, r – радіус пор, дає змогу визначити розподіл пор за їх радіусами. Як правило, пори поділяють на макропори, радіус яких перевищує 200 нм, перехідні пори з радіусом кривизни 1,6–200 нм та мікропори, радіус яких менший ніж 1,6 нм.

При використанні активованого вугілля в якості електродного матеріалу для суперконденсаторів класифікація пор за розмірами здійснюється так: ультрамікропори з радіусом, меншим ніж 0,7 нм, мікропори з радіусом 0,7–2 нм, мезопори, де радіус змінюється в межах 2–20 нм, та макропори з радіусом, більшим від 20 нм [176]. Найбільш важливими для утворення подвійного електричного шару (на принципі заряду-розряду якого працюють суперконденсатори) є

мікро- та мезопори, які цілеспрямовано формуються в активованому вуглі. Зокрема, вони можуть зароджуватися у вихідному матеріалі ще на стадії термічного розкладу в результаті видалення органіки.

Згідно з [174] можна записати такий вираз для процесів переносу іонів електроліту, що містяться в порах електрода:

$$\begin{aligned} \frac{\partial J^+}{\partial x} &= \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) \left[D^+ \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) + D^+ c \left(\frac{\partial E^*}{\partial x} \right) \right] = \frac{Si(E^*)}{F}, \\ \frac{\partial J^-}{\partial x} &= \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) \left[D^- \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) - D^- c \left(\frac{\partial E^*}{\partial x} \right) \right] = \frac{Si(E^*)}{F}, \end{aligned} \quad (4.4)$$

де $D^j = u^j RT/F$ – коефіцієнт дифузії, u^j і J^j – рухливість і потік j -го іона, $E^* = EF/RT$, E – потенціал, S – питома площа поверхні електрода [$\text{см}^2/\text{см}^3$], i – локальна густина струму [А/см^2], c – концентрація електроліту [г-екв/см^3]. Ураховуючи рівність потоків катіонів і аніонів $J^- = J^+$, отримаємо

$$\frac{\partial c}{\partial x} = - \left[\frac{(D^+ - D^-)}{(D^+ + D^-)} \right] c \left(\frac{\partial E^*}{\partial x} \right) = (t^- - t^+) c \left(\frac{\partial E^*}{\partial x} \right), \quad (4.5)$$

де t^j – число переносу j -го іона. Підставивши (4.5) в (4.4) і врахувавши, що $D^j = t^j kRT/cF^2$, отримаємо

$$2t^+ t^- \kappa \left(\partial^2 E / \partial x^2 \right) = Si(E), \quad (4.6)$$

де κ – ефективна електропровідність електроліту в порах.

Густина струму i визначається зарядною ємністю ПЕШ згідно з виразом

$$i = C_s \partial E / \partial \tau, \quad (4.7)$$

де C_s – питома ємність ПЕШ на одиницю площі поверхні, τ – час. Граничні й початкові умови для системи рівнянь (3) і (4) мають вигляд [174]:

$$I = 2t^+ t^- \kappa \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_{x=L}; \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_{x=0} = 0; E_{(x, \tau=0)} = E_0. \quad (4.8)$$

Вони відповідають гальваностатичному режиму роботи пористого електрода плоскої форми з відомим у початковий момент ($\tau = 0$) значенням потенціалу $E = E_0$. Тут L – товщина електрода; $x = L$ – фронтальний бік електрода, який обернений до іншого електрода; $x = 0$ – його інший бік. Після деяких перетворень отримуємо розв'язок системи рівнянь (4.6) і (4.7):

$$E_{(x, \tau)} = E_0 \left(\frac{i_v}{\tau} \right) \left[\frac{\kappa \tau}{SLC_s} + \frac{3x^2 - L^2}{6L} + \frac{2L}{\pi^2} \right] \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^{k+1}}{k^2} e^{-B\tau} \cos(k\pi x/L) \right\}, \quad (4.9)$$

$$E_{(L, \tau)} = \left(\frac{E_0 i_v}{\tau} \right) \left\{ \frac{\kappa \tau}{SLC_s} + \frac{L}{3} - \frac{2L}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} e^{-B\tau} \right\}, \quad (4.10)$$

де i_v – густина струму на одиницю видимої поверхні електрода, k – номер члена в ряді розв'язку, $B = (k^2 \pi^2 \kappa) / (L^2 C_s S)$.

Для ЕК, який складається з двох однакових пористих електродів і пористого сепаратора з товщиною L_s , просоченого розчином електроліту з ефективною електропровідністю κ_s , залежність напруги U на клеммах ЕК від часу розряду й заряду має вигляд:

$$\begin{aligned} U &= E_1 - E_2 - i_v L_s / \kappa_s = U_0 - i_v L_s / \kappa_s = \\ &= 2i_v \tau / (LC_s S) - (2i_v / k) \left\{ L/3 - 2L/\pi^2 \sum_{k=1}^{\infty} \left[(1/k^2) e^{-B\tau} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (4.11)$$

де $E_{1,0}$, $E_{2,0}$, $U_0 = E_{1,0} - E_{2,0}$ – початкові значення фронтальних потенціалів електродів (при $x = L$) і напруга, а E_1 , E_2 – поточні значення фронтальних потенціалів електродів при розряді ($i_v > 0$) й заряді ($i_v < 0$). З рівняння (4.11) випливає, що при достатньо малих значеннях L і достатньо великих значеннях B воно переходить у рівняння:

$$U = U_0 - i_v L_s / \kappa_s - 2i_v \tau / (LC_s S), \quad (4.12)$$

що є характерним для ідеального конденсатора. При цьому розрядні й зарядні залежності мають лінійний характер і має місце максимально можлива для даних електродів ємність на одиницю об'єму електрода $C_{ЕК}$, рівна $C_{ЕК} = C_s S/2$. При достатньо малих значеннях B розрядні й зарядні залежності помітно відхиляються від лінійних, і ємність ЕК зменшується зі збільшенням струму. Величина B зменшується зі збільшенням значень L , C_s і S та зі зменшенням κ . Це пояснює той факт, що при використанні неводних електролітів, в яких величина κ зазвичай значно менша, ніж у водних електролітів, практично лінійні зарядно-розрядні криві отримуються при густинах струму, значно менших, ніж для водних електролітів. Автори [174] спостерігали збіг для кривих, розрахованих із рівняння (4.11), з експериментальними кривими для ЕК, в яких електроди сформовані з активованої вуглецевої тканини, що свідчить про правильність зроблених припущень про можливість застосування виразу (4.11) для розрахунку й оптимізації ЕК.

§ 4.2. Методики отримання активованого вуглецю для суперконденсаторів із сировини рослинного походження

Параметри конденсаторів, що працюють за принципом заряду/розряду ПЕШ, визначаються фізико-хімічними властивостями електродного матеріалу (площа розвинутої поверхні, розподіл пор за розмірами, гідрофільність поверхні, електронна структура й т. п.), в якості якого, в переважній більшості випадків, використовують активоване вугілля [137, 177]. Переваги активованого вугілля над іншими електродними матеріалами (полімери, оксиди Ru і Ir) полягають в його хімічній стійкості, яка забезпечує блокування фарадеївських процесів на міжфазній границі в досить широких вольтажних діапазонах, відносно високій електропровідності, дешевизні. Крім того, даний матеріал легко піддається різним технологічним обробкам (термічній, лазерній, хімічній), що дозволяє цілеспрямовано змінювати його параметри.

Вихідною сировиною для отримання активованого вугілля можуть служити різноманітні речовини як природного, так і штучного походження. Зокрема, це фенолформальдегідні смоли, гідратцелюлоза, сахароза, дерево, фруктові кісточки тощо. Вибір даних речовин диктується їх вихідною структурою, яка визначає розподіл пор за розмірами. Традиційно сировина нагрівається до температур, при яких вона карбонізується й активується в присутності пороутворювача. Як пороутворювач використовують водяну пару, вуглекислий газ, кисень, продукти згоряння пропану й т. п.

У результаті взаємодії пороутворювача з вуглецем відбувається ерозія поверхні вуглецю, ступінь якої обернено пропорційний активності пороутворювача. Тому вибір пороутворювача визначається енергією активації вуглецю з тим чи іншим газом, який буде використовуватися в його якості. Швидкості реакції й енергії активації подані в таблиці 4.1.

Перша з наведених реакцій є екзотермічною, а тому через локальний перегрів вугільних частинок формування пор з її використанням малоефективне.

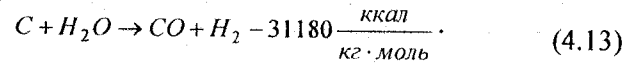
Найбільш придатними для активації вугілля є водяна пара й вуглекислий газ, які, будучи доступними й дешевими, забезпечують утворення пор по всьому об'єму вугільних частинок, бо їх взаємодія з вугіллям відбувається з поглинанням тепла.

Таблиця 4.1

Енергія активації й відносна швидкість реакцій вуглецю

Реакція	Реакція і енергія дисоціації, ккал/моль	Енергія активації, ккал/моль	Відносна швидкість реакції при 800 °С і 0,1 атм.
$C + 1/2O_2 \rightarrow CO$	$1/2O_2 \rightarrow O + \Delta H = 59$	50–58	10^5
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$H_2O \rightarrow H_2 + O + \Delta H = 116$	80	3
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	$CO_2 \rightarrow CO + \Delta H = 126$	86	1
$C + N_2O \rightarrow CO + N_2$	$N_2O \rightarrow N_2 + O + \Delta H = 39$	40–50	—

Взаємодія водяної пари з вугіллем описується балансовою реакцією



У результаті, в структурі матеріалу утворюються пори, які збільшуються в розмірах, тобто проходить ріст їхнього ефективного діаметра і, відповідно, збільшення його питомої поверхні. Температуру процесу активації підтримують у межах 1073–1273 К. Максимальне значення смності на одиницю площі поверхні досягається в разі, коли втрати маси вихідної сировини становлять 60–90 %. Важливою характеристикою є дисперсність вихідної сировини, яка істотно впливає на однорідність властивостей отриманого порошку [177]. Так, при активаційній карбонізації сировини дрібного помолу, як правило, активується весь матеріал, про що свідчить розподіл пор за їх розмірами, тоді як активація тканин відбувається нерівномірно по перерізу волокна. Швидкість активування водяною парою можна збільшити майже у два рази, попередньо просочивши водою вихідну сировину, крім того, в ряді випадків для досягнення потрібної активності використовують інгібітори. Серед інших способів активування слід виділити процеси, що включають активацію хлоридами металів, сірчистим газом або газом, який містить тривалентний фосфор [177]. Іноді процеси активації й карбонізації різняться і в часі, причому останній процес проводять у вакуумі або інертному газі при температурах < 873 К. Проте карбонізація й активація в одному циклі з використанням водяної пари є найбільш вдалим процесом отримання активованого вуглецю.

На рис. 4.5 показана схема такої активації. Інертний газ (азот, аргон), що подається з балона 1, пропускається через посудину 3 з водою 4, яка знаходиться в утримуючому резервуарі 2, таким чином, що

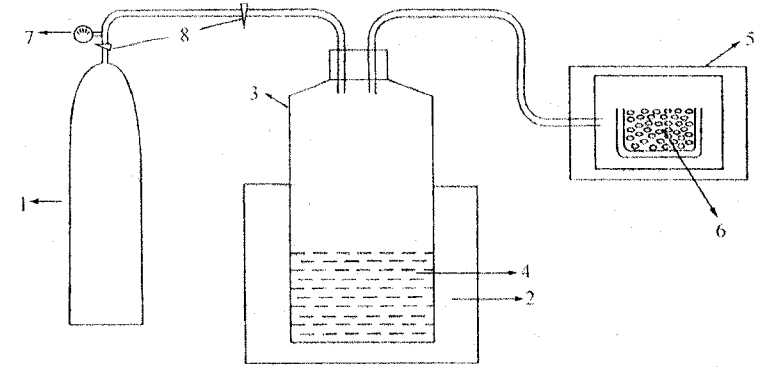


Рис. 4.5. Схема карбонізації й активації вугілля: 1 – балон з інертним газом (аргон, азот); 2 – резервуар; 3 – посуд; 4 – вода; 5 – електрод; 6 – вихідний матеріал; 7 – манометр; 8 – крани

при контакті газу з водою 4 в посудині 3 утворюються бульбашки. Якщо температура в резервуарі підтримується на рівні 50 °С, інертний газ, в якому парціальний тиск водяної пари становить 90–92 мм рт. ст., подається в робочий об'єм печі 5. Сировина 6 витримується в цих умовах 10–30 хв при температурі 780–820 °С до завершення активації. Мають місце й інші можливості отримання активованого вугілля, зокрема, на рис. 4.6 зображена схема, де подача водяної пари здійс-

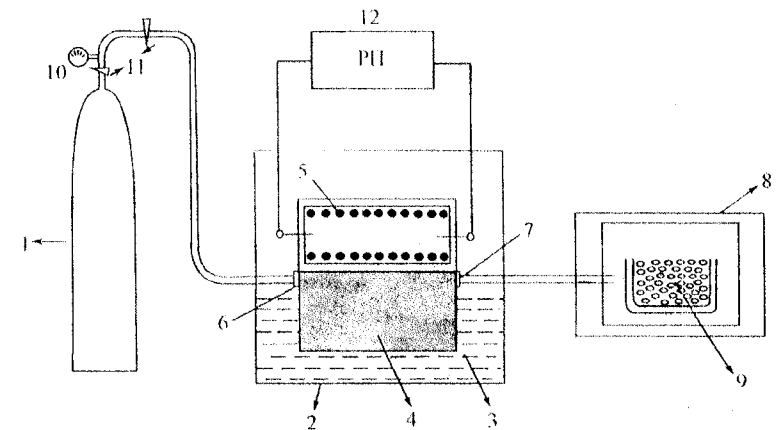


Рис. 4.6. Схема карбонізації й активації вугілля: 1 – балон з інертним газом (аргон, азот); 2 – пристрій для випаровування води; 3 – вода; 4 – пористий поглинач (склотканина); 5 – нагрівач; 6 – вхідний отвір; 7 – вихідний отвір; 8 – пічка; 9 – вихідний матеріал; 10 – манометр; 11 – крани; 12 – регулятор потужності

нюється з допомогою пристрою для випаровування 6, який складається із замкнутої посудини 2, пористого поглинача 4 (склотканина чи інший поглинач) і води 3.

Вода 3 знаходиться в неповному контакті з поглиначем 4, з яким у такому ж контакті знаходиться нагрівач 5. Інертний газ (аргон, азот) з балона 1 надходить у пристрій випаровування води 6 через вхідний отвір 7 і через вихідний отвір 8 носій і водяна пара подаються в робочу зону печі 9, де сировина активується протягом 10–30 хв при температурі 800 °С. Регулятор потужності 11 нагрівача 5 дозволяє точно дозувати кількість водяної пари в одиницю часу.

Для отримання активованого вугілля для електродів ЕК, яке б забезпечувало їх високі експлуатаційні характеристики, нами була сконструйована установка для сумісної карбонізації й активації вихідного матеріалу (фруктових кісточок) (рис. 4.7 а) [178]. Вихідний

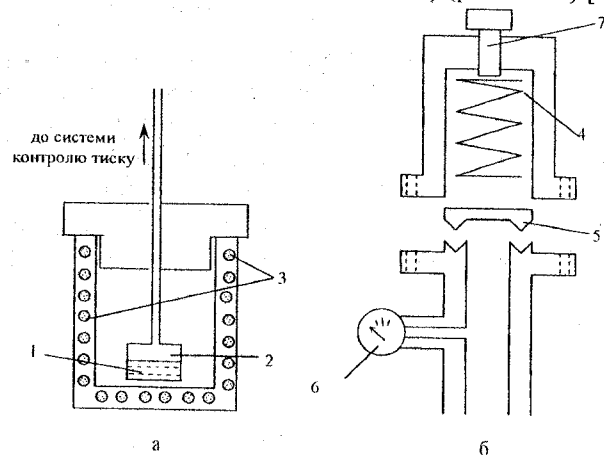


Рис. 4.7. Схема установки для карбонізації й активації вуглецевого матеріалу: а – загальний вигляд; б – система контролю тиску.

1 – вуглецевий матеріал; 2 – камера з вихідним матеріалом; 3 – пічка; 4 – пружина; 5 – прокладка; 6 – манометр; 7 – регулятор стиску

матеріал, попередньо подріблений механічним способом, поміщався в камеру 2, яка нагрівалася в пічці 3. Карбонізація й активація кісточкового матеріалу проводяться в атмосфері водяної пари в межах значень тиску 5–20 атм. Для цього в камеру 2 разом із кісточковим матеріалом заливається вода в кількості, яка забезпечить при тем-

пературі 800–880 °С стиск у реакторі в межах 5–20 атм. Стравлення водяної пари відбувається через клапан 1, детальна схема якого зображена на рис. 4.7 б. Стравлення водяної пари контролюється пружиною 4 з відповідною жорсткістю, стиснення якої регулюється гвинтом 7. Покази тиску водяної пари контролюються манометром 6. Коли тиск пари перевищує задані значення, прокладка 5 піднімається, випускаючи пару. Жорсткість пружини, параметри карбонізації й активації підбирались експериментальним шляхом.

Вихідним матеріалом для активаційної карбонізації служили відходи харчової промисловості (кісточки вишень, черешень, слив, абрикосів). Кісточки подрібнювались, очищувалися від м'якоті й разом із дистильованою водою поміщались у камеру 2. Величина смності ЕК, яку забезпечує їм отримане таким чином активоване вугілля, залежить від температури процесу, як показано на рис. 4.8. Як видно, пік смності знаходиться в температурному інтервалі 1120–1140 К для всіх

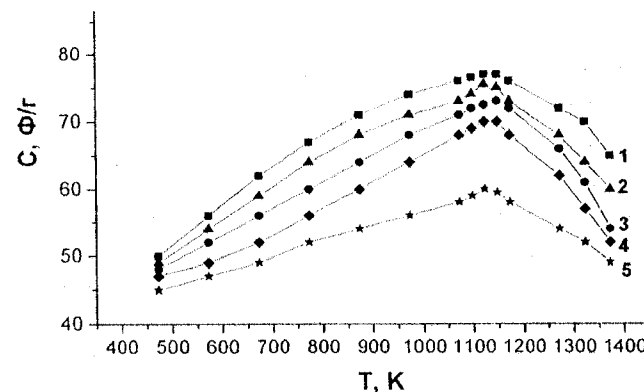


Рис. 4.8. Залежність питомої смності ЕК від температури активаційної карбонізації: 1 – кісточка вишні; 2 – кісточка черешні; 3 – кісточка сливи; 4 – кісточка винограду; 5 – дуб

видів вихідної сировини. Установлено, що найвищу питому смність має вуглецевий матеріал, отриманий з кісточок сливи (табл. 4.2). Таким чином, проведення активаційної карбонізації при високому тиску (5–15 атм.) дозволяє отримати активоване вугілля, в якому формується система пор з оптимальним їх розподілом по відношенню до розміру іонів електроліту.

Таблиця 4.2

Параметри ЕК із водним розчином гідроксиду калію в залежності від виду модифікації активованого вугілля

Вихідна сировина	Модифікація АВМ	Питома ємність, Ф/г	Питома енергія, Дж/г	Внутрішній опір R, Ом (типорозмір "2525")
Кісточки сливи	чистий АВМ	66	28.81	0.1
	високотемпературна доактивація при 673 К	205	85.15	0.38
	легування 0.5 % Mn	190	85.73	0.2
	лазерне опромінення	193	88.93	0.12
Кісточки вишні	чистий АВМ	73	33.61	0.1
	високотемпературна доактивація при 673 К	185	80.73	0.4
	легування 0.5 % Mn	180	81.22	0.21
	лазерне опромінення	185	85.24	0.13

§ 4.3. Модифікація нанопористого вуглецю шляхом його термічної доактивації

Активованій вуглець, отриманий зі сировини рослинного походження шляхом її сумісної карбонізації й активації, далеко не завжди володіє характеристиками, необхідними для забезпечення високих експлуатаційних параметрів ЕК, що працюють за принципом заряду-розряду ПЕШ. Тому виникає необхідність активаційної модифікації отриманого вуглецю, однією з яких може бути його додаткова високотемпературна обробка (ВТО), яка істотно впливає на розміри робочих і транспортних пор та співвідношення між їх об'ємами.

З цією метою в наших експериментах [179, 180] активоване вугілля, поміщене в кювету з нержавіючої сталі, нагрівалося в діапазоні температур 300–800 °С з фіксованим доступом повітря. Нагрів до заданої температури відбувався зі швидкістю 10 К/хв і після його витримки при вказаних температурах 70–120 хв він охолоджувався в режимі виключеної пічки. ВТО піддавалося вугілля, отримане активаційною карбонізацією фруктових кісточок, та вугілля, отримане з фенолформальдегідних смол (АУСФЕР).

Тестування модифікованого вуглецю проводилося шляхом вимірювання ємності відповідних ЕК, що були виготовлені в корпусах типорозміру "2325" і додатково герметизовані шляхом просочування

електроізоляційної прокладки розчином гудрону в толуолі. Електроди ЕК формувалися у формі ламельок із суміші досліджуваного вугілля, струмопровідної добавки (ацетиленова сажа, графіт KS-15 фірми "Lonza") та зв'язуючого матеріалу (фторпласт Ф-42Л) у співвідношенні 75:20:5 вагових відсотків. Електролітом служив 30 % водний розчин КОН + 0,3 % водний розчин LiOH. У таблиці 4.2 та на рис. 4.9 показано залежності питомої ємності ЕК для активованого вугілля,

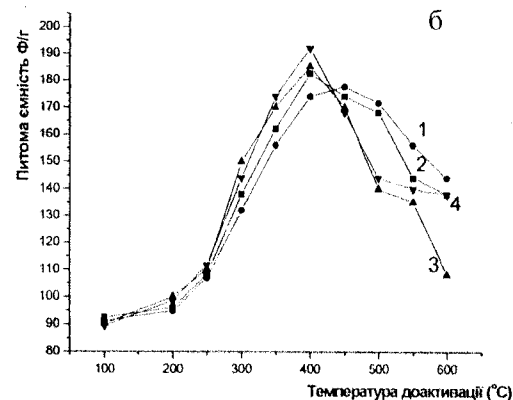
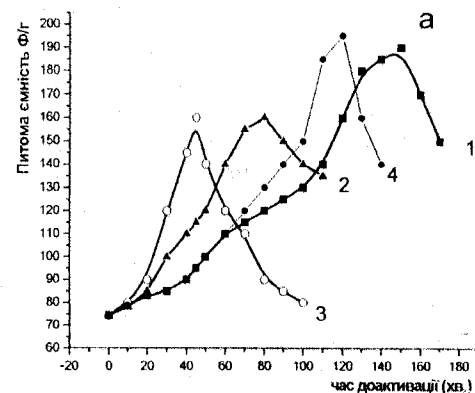


Рис. 4.9. Залежність питомої ємності суперконденсаторів на основі термічно доактивованого вуглецю від часу (а) й температури (б) доактивації: 1 – активований вуглець, одержаний із абрикосових кісточок; 2 – активований вуглець одержаний з кісточок вишні; 3 – активований вуглець, одержаний з фенолформальдегідних смол; 4 – активований вуглець, одержаний зі сливових кісточок

отриманого з фруктових кісточок, зокрема абрикосів, вишні та сливи від температури ВТО та тривалості. ВТО результати проведених досліджень показали, що питома ємність ЕК досягає свого максимуму при температурі ВТО 400–500 °С і тривалості витримки при даній температурі 70–120 хв. Природно допустити, що при вказаних параметрах процесу (час, температура) ВТО формується система пор з оптимальним співвідношенням між об'ємними долями ультрамікропор ($> 0,7$ нм), мікропор (0,7–2 нм), мезопор (2–20 нм) і макропор (> 20 нм), яке складає 15:40:20:25 та забезпечується оптимальна густина станів поблизу рівня Фермі. Крім того, оптимізується розподіл робочих пор за їх діаметром, так що максимум його припадає на $d_{\text{сф}}=1,5\text{--}2$ нм, що, як відомо [176], сприяє високому значенню ємності конденсаторів із ПЕШ. Завдяки ВТО вдалося суттєво поліпшити питомі характеристики активованого вугілля й досягнути питомої ємності 180 та 205 Ф/г для вугілля, отриманого з вишневих та сливових кісточок відповідно (табл. 4.2).

Оскільки досягнення оптимального розподілу пор за розмірами залежить від вихідного стану пористої структури, тривалість доактивації вугілля, отриманого з різних сортів вихідної сировини, різна. Оптимальна тривалість для доактивації вугілля, отриманого з вишневих та сливових кісточок, становить 60–90 та 100–120 хв відповідно (рис. 4.10).

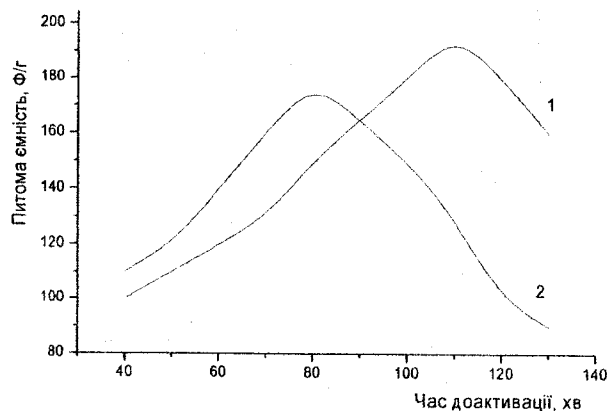


Рис. 4.10. Залежність питомої ємності активованого вугілля, отриманого з фруктових кісточок при $T=1150$ К, від режиму ВТО при 400°С: 1 – активоване вугілля, отримане з кісточок сливи; 2 – активоване вугілля, отримане з кісточок вишні

На рис. 4.11 зображено залежність питомої ємності ЕК для активованого вугілля, отриманого активаційною карбонізацією фенолформальдегідних смол (АУСФЕР), від температури та тривалості обробки (а), а також заряд/розрядні криві (рис. 4.12), що характеризують поведінку ЕК з електродами на основі зазначеного активованого вугілля до й після проведення ВТО при температурі 773 К і тривалості витримки 40 хв. Як впливає з наведених кривих, ємність конденсатора, електроди якого виготовлено на основі активованого вугілля типу АУСФЕР, підданого ВТО, зростає приблизно на 75 %.

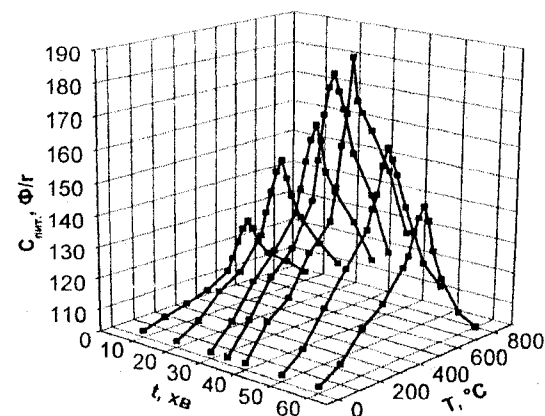


Рис. 4.11. Діаграма залежності питомої ємності ЕК від часу й температури доактивації АВМ типу АУСФЕР

Отримані результати вказують на те, що відповідним підбором режимів ВТО для кожного типу вихідної сировини можна віднайти умови, при яких розподіл робочих пор за їхнім діаметром є оптимальним для вибраного типу електроліту. Крім того, модифікація активованого вугілля вказаним чином дає змогу досягти необхідного для даного електроліту співвідношення між об'ємними долями робочих мікропор (0,7–2 нм) і транспортних пор (> 20 нм). Це забезпечує підвищення питомої ємності електрохімічних конденсаторів на 35–75 % у порівнянні з вихідним матеріалом.

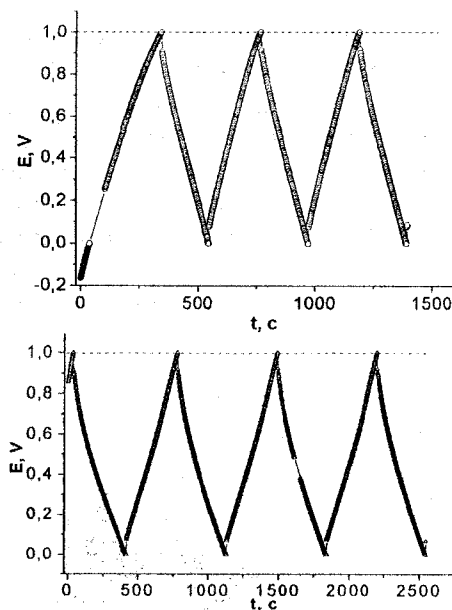


Рис. 4.12. Вигляд зарядно-розрядних кривих, що характеризують поведінку ЕК на основі цього ж вугілля до високотемпературної доактивації ($C_{\text{пит.}} = 105,56 \text{ Ф/г}$) й після високотемпературної доактивації при температурі 773 К й часі доактивації 40 хв ($C_{\text{пит.}} = 188,89 \text{ Ф/г}$)

§ 4.4. Вплив легування К, Мп і Сг на властивості активованого вугілля

У багатьох випадках при формуванні ЕК у склад електродів ЕК вводять електропровідні добавки, зокрема, графіт, ацетиленову сажу та інші компоненти для зменшення їх внутрішнього опору. Зазначені добавки, зменшуючи опір електрода, помітно знижують і питому ємність ЕК, оскільки їхній вміст у кожному конкретному випадку може сягати 20–25 % від загальної маси електрода. Ця обставина поспричинила поштовхом для пошуку альтернативних вирішень даної проблеми, одним з яких є легування активованого вугілля металами.

Вибір тих чи інших металів для легування активованого вугілля визначається можливістю збільшення питомої ємності ПЕШ за рахунок збільшення концентрації вільних носіїв у приповерхневому шарі активованого вугілля. Зокрема, вибір калію був продиктований

його здатністю легко віддати єдиний 4s-електрон і сумісністю легуваного таким чином активованого вугілля з водним електролітом на основі КОН, який широко використовується в ЕК [181].

Інжекція калію в структуру активованого вугілля здійснювалась як шляхом його просочування 30 % водним розчином КОН із наступним нагрівом у вакуумі із залишковим тиском не більшим ніж 10^{-2} мм рт. ст. до температур 400–600 °С, так і спіканням суміші активованого вугілля з кристалічним КОН при вказаних температурах. ЕК формувалися у стандартних корпусах типорозміру “2525” та в спеціально виготовленому макеті з робочою поверхнею електродів $3,63 \text{ см}^2$. Вимірювання параметрів ЕК проводилося на вимірювальному комплексі “МАССОР”, який в автоматичному режимі здійснював контроль за наперед заданою програмою різноманітних режимів досліджень. Дані вимірювань усереднювалися по 10 зразках, відкидаючи найвищі й найнижчі значення. На рис. 4.13 зображена залеж-

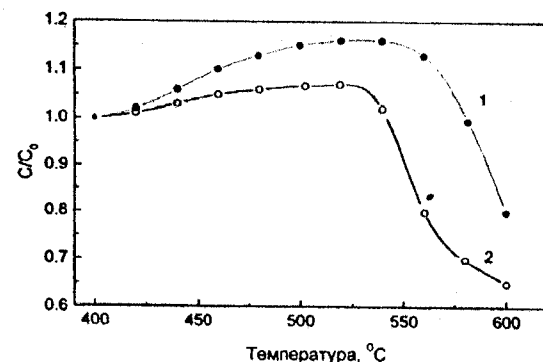


Рис. 4.13. Залежність ємності ЕК від температури інжекції: 1 – інжекція з 30 % розчину КОН; 2 – інжекція шляхом спікання АВ із КОН

ність ємності ЕК (C_0 – ємність контрольного ЕК, виготовленого за стандартною методикою) від температури, при якій проводилась інжекція. Як видно з рисунка, при температурах інжекції у ділянці 500–540 °С ємність ЕК з електролітом на базі 30 % водного розчину КОН зростає на 11–16 %. Інжекція калію через спікання КОН з активованим вугіллям менш ефективна й дає зростання ємності ЕК лише на 4–6 %. Дані вимірювань внутрішнього опору наведені в

таблиці 4.3, з якої видно, що внутрішній опір ЕК при інжекції калію в активоване вугілля через спікання кристалічного КОН з активованого вугілля практично не змінюється.

Таблиця 4.3

Внутрішній опір ЕК типорозміру “2525”, виготовлених з інжектваного активованого вугілля

Розрядний струм, мА	Опір при інжекції з 30 % розчину КОН (Ом)	Опір при інжекції спіканням КОН з активованим вугіллям (Ом)	Опір контрольного зразка (Ом)
20	0.025	0.050	0.049
50	0.028	0.052	0.05
100	0.029	0.056	0.055
200	0.033	0.065	0.061
300	0.04	0.08	0.075

На рис. 4.14 показано зміну ємності від величини розрядного струму. Як бачимо, інжекція калію приводить до більш плавного зменшення ємності від величини розрядного струму в порівнянні з контрольними ЕК, що дозволяє використовувати їх для роботи в режимах підвищеної потужності.

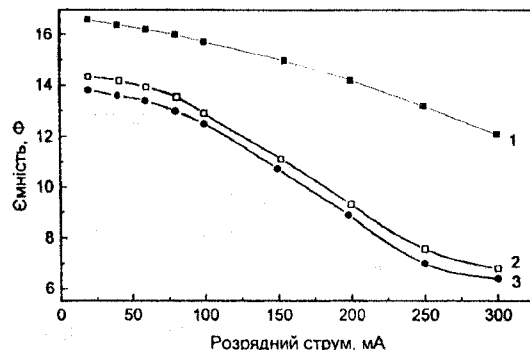


Рис. 4.14. Залежність ємності ЕК від величини розрядного струму: 1 – інжекція з 30 % розчину КОН; 2 – інжекція шляхом спікання активованого вугілля з КОН; 3 – контрольний зразок ЕК

Невелика зміна ємності і внутрішнього опору ЕК, сформованих на основі активованого вугілля, отриманого шляхом його спікання з кристалічним КОН, імовірно, пов'язана з тим, що при даному способі введення калію в пори попадає незначна його частина.

Не виключено, що в процесі спікання відбувається перебудова структури активованого вугілля в напрямі перерозподілу пор за їх розмірами, про що свідчить неможливість відновлення його вихідних характеристик шляхом відмивки в дистильованій воді до нейтрального рН із наступною термоактивацією.

Інша можливість, яка була використана нами для покращення характеристик ПЕШ, полягала у використанні для легування активованого вуглецю металів, які володіють широким спектром ступеня окислення [182]. Представником даної групи металів є хром, впровадження якого в активований вуглець, отриманий з фруктових кісточок при високому (~ 10 атм.) тиску, здійснювали хімічним способом [183]. За цією методикою впровадження Cr у матрицю АВ проводили з водного розчину солі $Cr_2(SO_4)_3$ шляхом витіснення хрому цинком у кислому середовищі. Отриманий осад розчиняли у воді у відповідних пропорціях, перемішуючи з активованим вугіллям, і сушили при температурі 140 °С до постійної маси. З отриманої суміші формувались електроди в нікелевій сітці у формі ламельок, після чого проводилось їх пресування при тиску 1500 ÷ 3000 атм. Виготовлені електроди піддавалися термовакуумній обробці та просочувались електролітом протягом 25–30 год. Як електроліт використовувався 30 % розчин КОН у воді. Одержані два ідентичні електроди розділялися сепаратором з азбестового паперу, просоченого розчином електроліту з подальшою їх герметизацією в стандартних корпусах типорозміру “2525” при силі стиску 200–300 атм.

Потенціодинамічні криві та вольтфарадні характеристики суперконденсаторів досліджувалися з допомогою потенціостату AUTOLAB PGSTAT 100. Крім того, вивчалися залежності їх питомої ємності та внутрішнього опору від вмісту хрому в активованому вуглі, на основі якого вони сформовані. У дослідженнях використовувався активований вуглець, отриманий з фруктових кісточок (вишні, черешні), а також вугілля, отримане з фенолформальдегідних смол (АУСФЕР).

На рис. 4.15 зображені I, E криві, зняті потенціодинамічним методом в інтервалі потенціалів -1 В – +1 В при швидкості розгортки

потенціалу 0,001 V/c відповідно для чистого вугілля (1) і для вугілля, легованого Cr (2). Як видно з рисунка, в ділянці потенціалів -1 В – +0,6 В для легованого Cr активованого вугілля залежність I, E в прямому й оберненому напрямках являє собою пряму, паралельну до осі E , а струм $I=0$, що свідчить про відсутність фарадєйських процесів у конденсаторній системі. Для нелегованого активованого вугілля границі напруженості електричного поля E , в яких відсутні фарадєйські реакції, значно вужчі (-0,7 В – +0,1 В), при цьому залежності I від E в прямому й оберненому напрямках не збігаються, тобто має місце гістерезис.

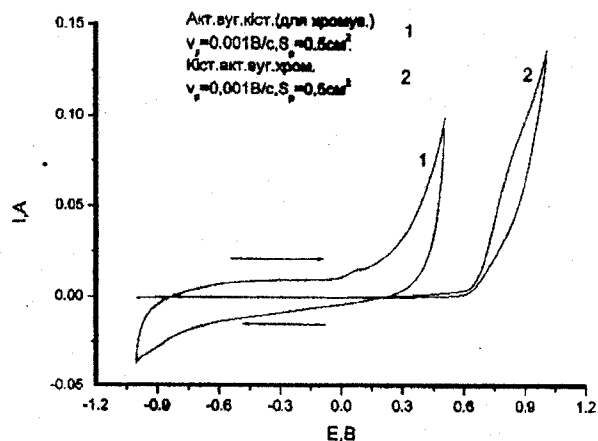


Рис. 4.15. I - E -характеристики ЕК, сформованого на основі чистого активованого вугілля (1) та на основі активованого вугілля, легованого хромом (2)

На рис. 4.16 показані типові вольтфарадні характеристики ЕК, сформованих на основі активованого вугілля, легованого хромом. Видно, що впровадження хрому приводить до симетризації вольтфарадних характеристик, а отже, має місце збільшення питомої ємності в додатній ділянці потенціалу.

Вивчення експлуатаційних характеристик ЕК (ємність, внутрішній опір) проводилося на конденсаторах у корпусах типорозміру "2525", сформованих із різних сортів активованого вугілля, легованих Cr. На рис. 4.17 показана залежність величини їх питомої ємності ($C_{\text{пит}}$) від процентного вмісту Cr в активованому вугіллі. Максимум

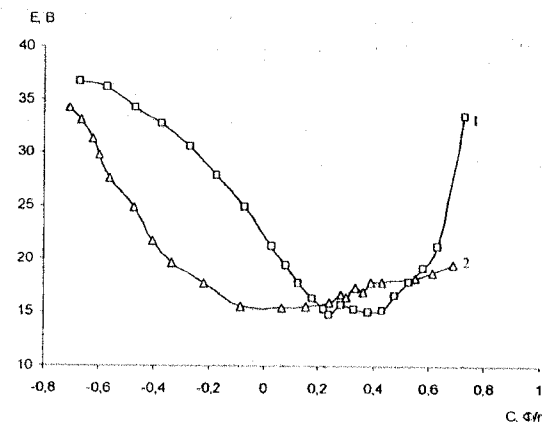


Рис. 4.16. Вольтфарадні залежності для активованого вугілля: 1) легованого хромом; 2) нелегованого

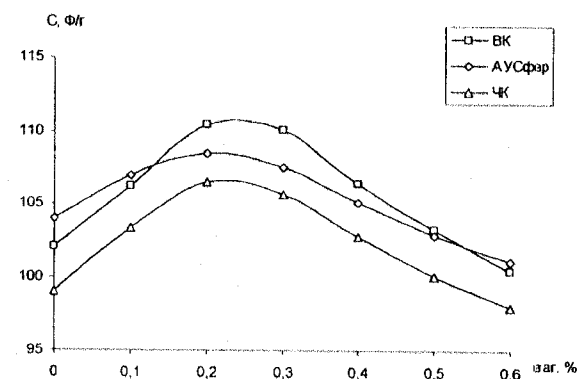


Рис. 4.17. Залежність питомої ємності ЕК типорозміру "2525" від вмісту інжектваного хрому в активованому вугіллі (ВК – вишневі кісточки; ЧК – черешневі кісточки; АУСФЕР – фенолформальдегідні смоли)

$C_{\text{пит}}$ припадає на матеріал, в якому міститься 0,2–0,3 % хрому від загальної маси електрода незалежно від сорту активованого вугілля. Подальше збільшення кількості металу зменшує величину ємності, очевидно, через заповнення ним мікропор і, відповідно, зменшення площі активної поверхні. Внутрішній опір даних конденсаторів моно-

тонно зменшується з ростом кількості Cr (рис. 4.18) і при значеннях в 0,2–0,3 мас. % від загальної маси становить 0,06–0,07 Ом для ЕК даного типорозміру проти 0,09–0,1 Ом для неінжектowanego активованого вугілля. Найбільш істотне зростання ємності зафіксоване для ЕК із вугілля з вишневих кісточок, найменший ріст ємності маємо для вугілля з черешневих кісточок.

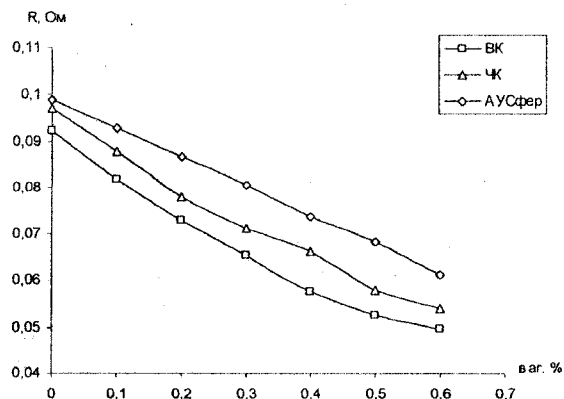


Рис. 4.18. Залежність внутрішнього опору ЕК типорозміру "2525" від вмісту інжектowanego хрому в активованому вугіллі

Таким чином, впровадження хрому в матрицю активованого вуглецю дозволяє збільшити питому ємність відповідних ЕК на 5–10 % та зменшити їх внутрішній опір на 15–20 %. При цьому в конденсаторах із ПЕШ, сформованих на основі легованого активованого вуглецю, практично відсутні фарадеївські процеси в широкій ділянці зміни потенціалу (–1 В – +0,6 В), тобто дані ЕК можуть витримувати значну кількість циклів заряду/розряду ($>10^5$) без помітної зміни їх кулонівської ефективності. Більше того, можна говорити про універсальність даної методики, оскільки збільшення ємності й зменшення внутрішнього опору ЕК унаслідок легування матеріалу електрода хромом, як показали проведені експерименти, має місце для багатьох марок активованого вугілля.

Аналогічним чином досліджувався вплив легування Mn на питому ємність відповідних ЕК для активованого вуглецевого матеріалу з фруктових кісточок (ABM). У таблиці 4.4 подані порівняльні

дані про питому ємність ЕК, сформованих на основі зазначеного активованого вугілля, легованого Cr і Mn.

Таблиця 4.4

Питому ємність ЕК на основі вуглецю марки ABM

Матеріал	Метод дослідження		
	Імпедансна спектроскопія, Ф/г	Вольтамперометрія, Ф/г	Хроноамперометрія, Ф/г
ABM	56	64	69
ABM+0,2% Cr	104	106	115
ABM+0,3% Cr	85	88	94
ABM+0,4% Cr	80	85	90
ABM+0,2% Mn	88	91	97
ABM+0,3% Mn	105	110	118
ABM+0,4% Mn	100	105	118

Отже, відповідним підбором легуючої домішки можна значно збільшити питому ємність ЕК, сформованих на основі легованого вуглецевого матеріалу.

§ 4.5. Вплив лазерного опромінення на стан і поведінку легуючих домішок в активованому вуглєці

Дослідженню можливостей використання технологічних лазерів як інструмента для модифікації властивостей матеріалів була присвячена значна кількість робіт, проте здебільшого вони стосуються монолітних матеріалів із впорядкованою структурою [184–186]. У той же час вплив лазерного опромінення на властивості пористих матеріалів, зокрема нанопористого вуглецю з великою питомою поверхнею, практично не досліджений. Тим часом, на відміну від звичайних матеріалів, такі наносистеми знаходяться в сильно нерівноважному стані й зовнішній вплив у вигляді короткочасного імпульсу енергії може перевести її в інший термодинамічний стан. При цьому регулюючи параметри лазерного імпульсу такий перехід можна здійснювати цілеспрямовано. Більше того, взаємодія лазерного опромінювання з нанопористими структурами може приводити до набагато біль-

шого різноманіття явищ і ефектів ніж у випадку монолітних матеріалів.

Нами досліджувався вплив потужного лазерного випромінювання на властивості вуглецевих матеріалів із великою питомою поверхнею, які були леговані металами Mn, Cr, Fe. Опромінення вказаних матеріалів проводилось імпульсами лазера, що працював у режимі модульованої добротності ($\tau_i = 15$ нс, енергія в імпульсі $E = 0,015$ Дж, частота проходження імпульсів $f = 56$ Гц). Тривалість опромінення змінювалася в межах 100...300 с. Перемішування порошку активованого вуглецю в процесі опромінювання здійснювалося в прозорій для лазерного випромінювання капсулі за допомогою звукового генератора з частотою 30 Гц. Окрім цього, досліджувані зразки піддавалися імпульсній дії від лазера, який працював у режимі вільної генерації ($\tau_n = 2$ мс, $E_n = 40\text{--}60$ Дж/см²).

Вивчення впливу лазерного опромінення на елементний склад і просторовий перерозподіл впроваджених металів здійснювалося методом вторинно-іонної мас-спектроскопії [187] за допомогою мас-спектрометра MS-7201, який дозволяє за допомогою іонного джерела типу Пеннінга забезпечити первинний іонний струм іонів Ar^+ з енергією 3...5 кеВ і густиною до ~ 5 мкА/мм². Діаметр плями травлення складає 1...3 мм. Кут бомбардування первинними іонами щодо нормалі до поверхні зразків становив 45°. Залишковий тиск газів у камері $(7\text{--}8) \cdot 10^{-6}$ Па, парціальний тиск аргону при працюючому джерелі іонів $(4\text{--}12) \cdot 10^{-5}$ Па.

На рис. 4.19 зображено мас-спектри від нелегованих зразків до й після лазерної обробки імпульсами наносекундної тривалості.

Аналіз елементного складу мас-спектрів, зображених на рис. 4.19, у ряді випадків ускладнюється тим, що при розпиленості поверхні іонами Ar^+ масоперенос навіть основного елемента С здійснюється за допомогою сукупності одноатомних і кластерних іонів даного елемента, а також його сполук з адсорбованими й домішковими частками, зокрема молекулами H_2 , O_2 , H_2O , CO , CH_2 та їх фрагментами – HO , CN .

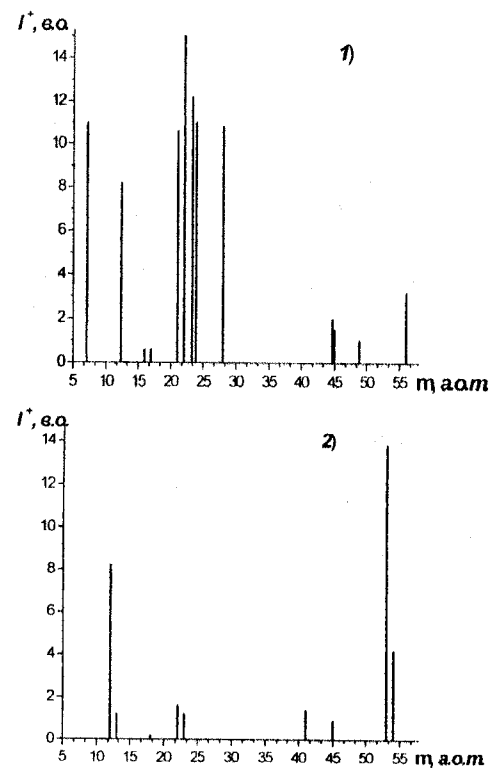


Рис. 4.19. Мас-спектри зразків нанопористого вуглецю до (1) й після (2) лазерної обробки

Розподіл окремих елементів по глибині зразка визначався для трьох типів зразків, у які були впроваджені хром, ербій і марганець. Зокрема, на рис. 4.20 зображений типовий профіль розподілу елементів у зразках активованого вуглецю, легованого марганцем до рівня 0,5 ваг. %. Як видно з рис. 4.20 а, розподіл марганцю по глибині зразка є достатньо нерівномірним. Збільшення ступеня легування марганцем вище 0,5 мас. % приводить до того, що інтенсивність сигналу від Mn стає більшою від інтенсивності сигналу вуглецю і кисню, але й у цьому випадку нерівномірність розподілу Mn по глибині зразка зберігається.

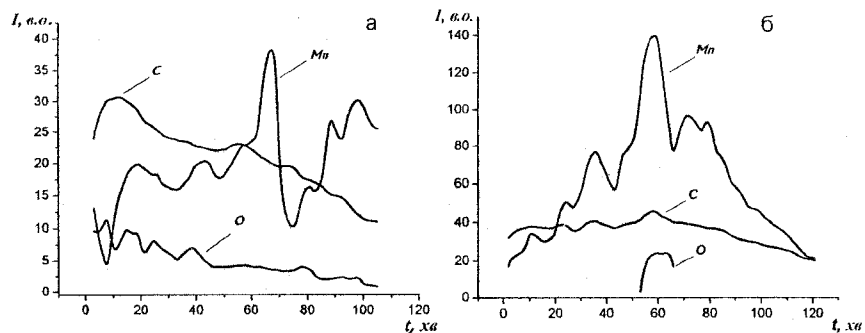


Рис. 4.20. Профіль розподілу по глибині елементів С, О, Мп у зразку, легованому Мп, залежно від часу травлення t іонами для неопромінених (а) та опромінених (б) зразків ($t=cx$)

Лазерне опромінювання ($E = 0,015$ Дж, $\tau_i = 15$ нс, частота проходження імпульсів $f = 56$ Гц, час опромінювання 200 с) приводить до істотного перерозподілу вказаних елементів по глибині зразка (рис. 4.18 б). Зокрема, глибина h_m , що відповідає головному максимуму профілю розподілу Мп, стає меншою, ніж у неопроміненому зразку, в той же час частина Мп як із приповерхневої ділянки $x < h_m$, так і з глибини більшої, ніж h_m , концентрується в околі h_m . Окрім цього, лазерне опромінювання істотно зменшує інтенсивність лінії кисню в порівнянні з неопроміненим зразком, і вона проявляється лише в околі максимуму інтенсивності піка марганцю, що може бути зумовлено утворенням оксиду Mn_2O_3 .

На осі абсцис (рис. 4.20) наведена тривалість травлення, яка пропорційна глибині травлення, тому вид отриманої залежності відображає концентраційний розподіл елементів за товщиною в приповерхневій ділянці на якісному рівні. Товщина аналізованого шару регламентувалася швидкостями іонного травлення, яка, в більшості випадків, не перевищує 0,05...0,1 нм/с для іонів аргону з енергією травлення 3...5 кеВ. Така товщина є характерною для більшості методів, що використовують розпилення поверхні мішені за допомогою іонного бомбардування [188]. Беручи до уваги швидкість іонного травлення, доступними для аналізу є приповерхневі шари товщиною не більше 50...100 нм при тривалості аналізу 100 хв.

Розподіл по глибині елементів С, О, Ег у пробах активованого вугілля з концентрацією ербію 0,6 % зображено на рис. 4.21. Як бачимо, розподіл ербію по глибині в порівнянні з розподілом Мп є

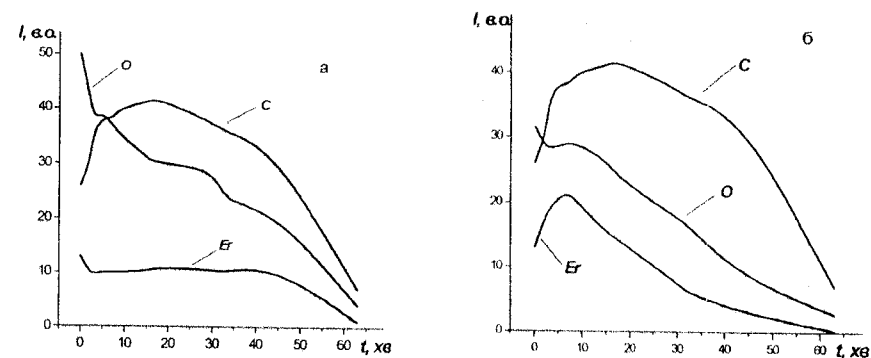


Рис 4.21. Експериментально отримані профілі розподілу елементів С, О, Ег в активованому вугіллі, легованому Ег: а – до опромінення; б – після опромінення

достатньо рівномірний. Слід особливу увагу звернути й на те, що в даному випадку розподіл кисню по глибині не зазнає значних змін.

Що ж до активованого вугілля, легованого Сг, то через електризацію поверхні зразка отримання якісних мас-спектрів лазерно-опромінених зразків активованого вугілля, вміст Сг в яких перевищував 0,1 ваг. %, пов'язано зі значними труднощами.

Вимірювання параметрів сформованих ЕК на основі модифікованого легування металом і лазерним опроміненням активованого вугілля проводилися в макетах типорозміру "2325". Хоч ВТО й легування металом активованого вугілля покращує ряд основних параметрів ЕК (питома ємність, внутрішній опір) [183, 189, 190], проте кулонівська ефективність таких суперконденсаторів зменшується зі зростанням кількості циклів (рис. 4.22, криві 1б, 2б). Тому для усунення причин, що ініціюють фарадєйські процеси, дані матеріали ми опромінювали імпульсами лазера, який працював як в режимі вільної генерації ($\tau_i = 2$ мс), так і в режимі модульованої добротності ($\tau_i = 15$ нс). Опромінювання активованого вугілля, інжектваного Ег і Сг, імпульсами лазера, який працював у режимі вільної генерації ($\lambda = 1,06$ мкм, $\tau = 2$ мс, $E = 40...50$ Дж/см²), практично не змінює питомої ємності і внутрішнього опору відповідних супер-

конденсаторів, але суттєво впливає на їх кулонівську ефективність (рис. 4.22, криві 1а, 2а).

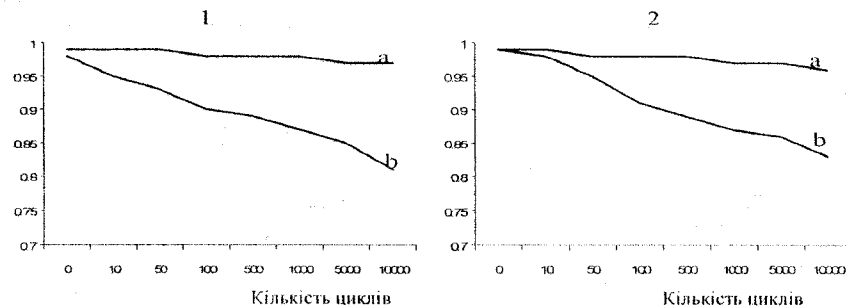


Рис. 4.22. Залежність кулонівської ефективності (К) від кількості циклів (N): 1b – ЕК на основі активованого вуглецю, легованого до 0,3 ваг. % Cr; 1a – ЕК на основі активованого вуглецю, легованого до 0,3 ваг. % Cr і опроміненого лазером; 2b – ЕК на основі активованого вуглецю, легованого до 0,5 ваг. % Cr; 2a – ЕК на основі активованого вуглецю, легованого до 0,5 ваг. % Cr і опроміненого лазером

Як видно з рис. 4.22, для ЕК, виготовлених з опроміненого вугілля, кулонівська ефективність залишається практично незмінною протягом 10^5 циклів, тоді як для ЕК із неопроміненого вугілля вона неухильно зменшується. Найбільш імовірно, що в результаті лазерної обробки впроваджені атоми Cr і Si дифундують вглиб матеріалу, тому при багаторазовій перезарядці вказані атоми не переходять в електроліт. Аналогічні результати були отримані при використанні лазера, який працював у режимі модульованої добротності ($\tau = 15$ нс, $E = 0,02$ Дж, $\lambda = 1,06$ мкм, час опромінювання 3 хв). Проте в цьому випадку через великий час опромінення можливе окислення структури активованого вуглецю/інжектований метал, що знижує інші параметри ЕК. Отримані результати свідчать про стабілізуючу роль лазерного опромінювання, яка призводить до істотного зменшення фарадеївських процесів у системі активований вуглець/електроліт.

Для активованого вуглецю, легованого хромом та підданого лазерній обробці, знайдено, що при малій кількості Cr ($< 0,1$ ваг. %) опромінення лазером приводить до незначного збільшення питомої ємності ЕК. З підвищенням вмісту Cr в активованому вугіллі ($> 0,1$ мас. %) на залежності питомої ємності відповідних ЕК від його

концентрації спостерігаються два чіткі максимуми, тоді як для ЕК, сформованих із неопроміненого вугілля, дана залежність має один максимум (рис. 4.23). Що ж до внутрішнього опору ЕК, то він різко зростає зі збільшенням кількості впровадженого Cr і при вмісті 0,6 % Cr збільшується в 17...18 разів у порівнянні з опором ЕК із неопроміненого вугілля, про що, як наголошувалося вище, свідчать і мас-спектроскопічні дослідження. Ймовірною причиною цього є те, що атоми Cr у структурі можуть знаходитися в декількох енергетичних і зарядових станах.

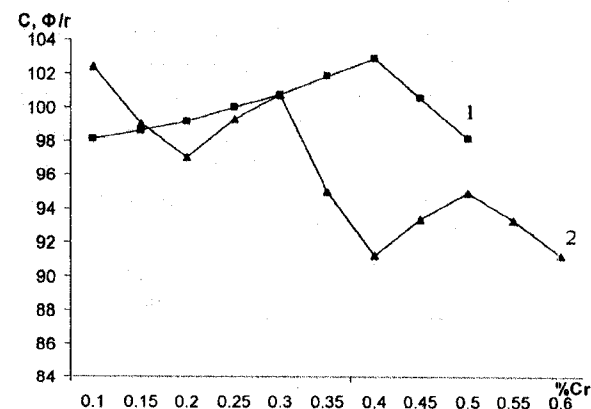


Рис. 4.23. Залежність питомої ємності ЕК від кількості впровадженого Cr: 1 – вихідне активоване вугілля; 2 – активоване вугілля, опромінене імпульсами Nd-лазера ($\tau_i = 15$ нс, $E = 0,03$ Дж/см², $t = 3$ хв)

Таким чином, лазерна обробка активованого вуглецю, легованого металами, при вказаних вище режимах роботи лазерів суттєво впливає на просторовий перерозподіл впроваджених атомів металів, їх хімічну активність, питому провідність і, відповідно, на параметри ЕК, сформованих на його основі.

§ 4.6. Імпедансна спектроскопія електрохімічних конденсаторів

Властивості досить широкого ряду систем, особливо електрохімічних, зручно вивчати за відгуком цієї системи на зовнішній синусоїдальний сигнал. У цьому плані найбільш інформативним є використання методу імпедансної спектроскопії, оскільки він дає можливість проводити дослідження в досить широкому інтервалі частот ($f = 10^6 - 10^{-3}$ Гц).

Виміри проводилися в трьохелектродній електрохімічній комірці (рис. 4.24). У якості робочого електрода використовувався активований вуглецевий матеріал з певним процентним вмістом хрому чи марганцю, допоміжний електрод був аналогічний до робочого, електродом порівняння служив хлорсрібний електрод Ag/AgCl (потенціал вуглецевого матеріалу відносно електрода порівняння становив $-0,33 - -0,28$ В). Як електроліт використовувався 30 % водний розчин KOH + 0,3 % водний розчин LiOH.

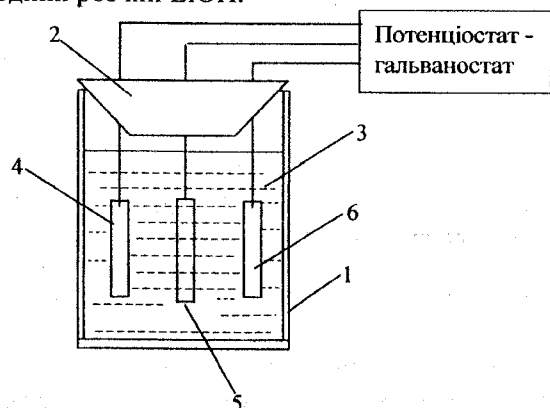


Рис. 4.24. Електрохімічна комірка: 1 – скляна комірка; 2 – герметизуюча кришка; 3 – електроліт; 4 – робочий електрод; 5 – електрод порівняння; 6 – допоміжний електрод

На одержаних діаграмах Найквіста (рис. 4.25) в ділянці високих частот спостерігається невелика ділянка у вигляді півкола. Згідно зі [191], даний факт указує на наявність незначних фарадеївських процесів на межі розділу електрод-електроліт, а відповідно на мінімальний внесок псевдоємності в загальну ємність суперконденсатора.

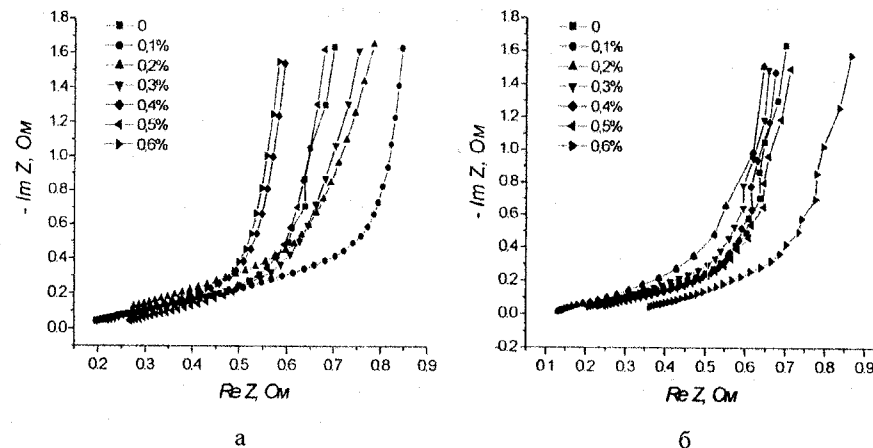


Рис. 4.25. Діаграми Найквіста для активованого вуглецевого матеріалу з різним процентним вмістом: а) хрому; б) марганцю

Як правило, імпедансні залежності для активованих вуглецевих матеріалів моделюють RC – еквівалентним ланцюжком [192] (рис. 4.26). Проте в цьому випадку виникають труднощі з підбором параметрів еквівалентної схеми, оскільки в більшості вуглецеві матеріали володіють досить складним розподілом пор за розміром. У результаті експериментальні діаграми значно відрізняються від ідеального годографа, запропонованого [193] (він являє собою пряму лінію з фазовим кутом $\varphi = 45^\circ$) та від годографа імпедансу пористого електрода, запропонованого [194] (при високих частотах ($\omega \rightarrow \infty$) фазовий кут дорівнює 45° , і відрізок, який відсікається на осі Z' , рівний опору розчину ззовні пори; при $\omega \rightarrow 0$ маємо вертикальну лінію, екстраполяція якої на вісь Z' дає суму іонного опору всередині пористої структури та зовнішнього послідовного опору).

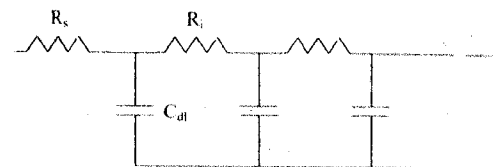


Рис. 4.26. Еквівалентна схема для суперконденсатора: R_s – опір електроліту зовні пори; R_i – опір електроліту всередині пори; C_{dl} – ємність подвійного шару всередині пори

Одним із можливих способів подолання такої перешкоди є заміна запропонованої вище схеми (рис. 4.26) еквівалентною схемою, зображеною на рис. 4.27.

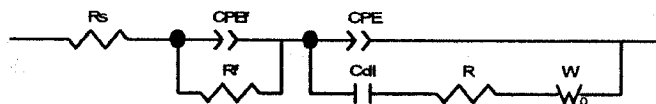


Рис. 4.27. Еквівалентна схема для діаграм Найквіста, отриманих для хімічно модифікованого АВМ

У даній схемі R_s – послідовний еквівалентний опір, який включає в себе опір електроліту, опір підвідних проводів та контактів, CPE_f – елемент постійної фази ємнісного типу, який враховує неоднорідність ємності, зумовленої фарадеївськими процесами, R_f – фарадеївський опір, CPE – елемент постійної фази, який враховує фрактальну (або пористу) структуру електрода, R – поляризаційний опір матриці активованого вуглецю, C_{dl} – ємність подвійного електричного шару, W – дифузійний імпеданс Варбурга.

Розрахунок параметрів елементів еквівалентної схеми здійснювався в автоматичному режимі за допомогою інсталюваної комп'ютерної програми FRA. Отримані значення використовувалися як вихідні для більш точного наближення залежності $-\text{Im } Z = f(\text{Re } Z)$ – до істотного значення за допомогою комп'ютерної програми обробки імпедансних спектрів ZView – 2. З отриманих даних випливає, що найбільшою ємністю володіє активований вуглецевий матеріал із 0,2 ваг. % вмістом хрому та 0,3 ваг. % вмістом марганцю.

Ще одним зі способів знаходження ємності матеріалу є використання розрахункових формул, наведених у [167]:

$$C_p(\omega) = \frac{-(\text{Im } Z - \omega L)}{\omega[(\text{Re } Z - R_s)^2 + (\text{Im } Z - \omega L)^2]}, \quad (4.14)$$

де C_p – накопичувальна ємність, L – індуктивність, ω – циклічна частота ($\omega = 2\pi f$, де f – частота прикладеного сигналу), R_s – послідовний еквівалентний опір, який включає в себе опір електроліту, опір підвідних проводів та контактів. Для ЕК, які володіють малим опором і невисокою ємністю, ємність можна розрахувати за формулою:

$$C = \frac{-1}{2\pi f \cdot \text{Im } Z} \quad (4.15)$$

Для ЕК із високою ємністю і низьким внутрішнім опором можна наближено вважати, що $R_s \rightarrow 0$ і $L \rightarrow 0$ тому накопичувальну ємність можна обчислити за такою формулою згідно з рівнянням:

$$C_p(\omega) = \frac{-\text{Im } Z}{\omega[(\text{Re } Z)^2 + (\text{Im } Z)^2]} \quad (4.16)$$

Ураховуючи високу ємність досліджуваного матеріалу (рис. 4.28), де експериментальна і теоретична криві практично співпадають, і відсутність, згідно з імпедансними дослідженнями, індуктивності L , а також беручи до уваги опір R_s , яким у даному випадку нехтувати не можна ($R_s \sim 0,7 \div 1,3$ Ом згідно з імпедансними дослідженнями; похибка вимірювання не перевищувала 5 %), виникає доцільність використання дещо модифікованої формули для розрахунку ємності вуглецевого матеріалу:

$$C_p(\omega) = \frac{-\text{Im } Z}{\omega[(\text{Re } Z - R_s)^2 + (\text{Im } Z)^2]}$$

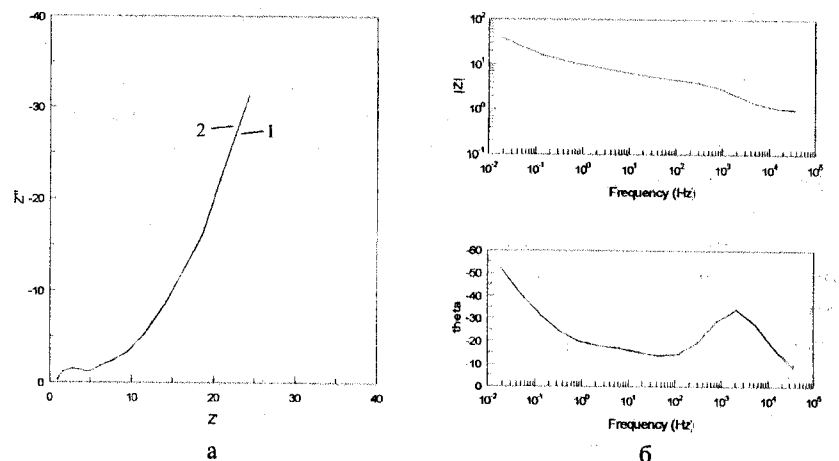


Рис. 4.28. Типові експериментальна (1) і теоретична (2) діаграми Найквіста (а) та Бode – криві (б) для Cr, Mn, модифікованих АВМ

Графічні результати розрахунку ємності за вказаними формулами зображені на рис. 4.29.

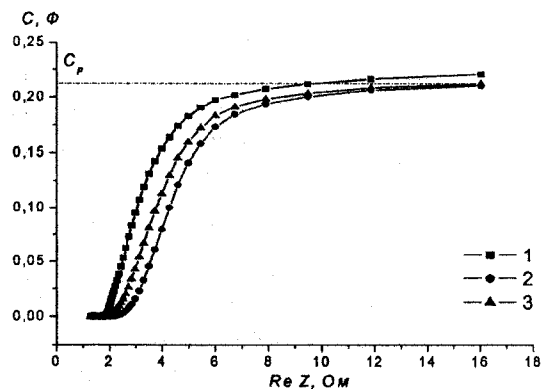


Рис. 4.29. Розрахункова ємність активованого вуглецевого матеріалу з 0,2 ваг. % вмістом хрому: 1 – згідно з формулою (4.14); 2 – згідно з формулою (4.15); 3 – згідно з формулою (4.16)

Слід зауважити, що згідно з [194] величина ємності C_p визначається як точка перетину між віссю ординат (віссю C) та горизонтальною прямою, екстрапольованою до кривої $C = f(\text{Re } Z)$ у ділянці низьких частот (на рис. 4.29 дотична показана штриховою лінією).

Одержання імпедансних кривих при потенціалах $-1 \div 0,2$ В (у даному випадку – це різниця потенціалів між робочим електродом та електродом порівняння) й автоматичний розрахунок параметрів еквівалентної схеми (насамперед, ємності), дали можливість побудувати вольт-фарадні залежності для досліджуваного активованого вуглецю з різним процентним вмістом легуючої добавки (рис. 4.30 а, б). Критерієм вибору інтервалу прикладених потенціалів є зміна параметрів еквівалентної схеми не більш як на 10 %. Крім цього, у від'ємній ділянці потенціалів вихід кривої $C = f(E)$ на максимум є також одним із факторів вибору величини прикладеного потенціалу.

Як впливає з даних залежностей, збільшення процентного вмісту марганцю призводить не тільки до зростання питомої ємності активного матеріалу, але й до симетризації вказаних залежностей. Можна допускати, що впровадження марганцю в нанопористий вуглець створює умови для прищеплення ОН – груп розчинника в додатній ділянці потенціалів (дана ситуація має місце і для чистого активованого вуглецю), за рахунок чого спостерігається збільшення

ємності як у додатній ділянці потенціалу зокрема, так і загальної ємності взагалі. Зовсім інша поведінка спостерігається при впровадженні хрому: згідно із залежностями $C = f(E)$ допущення хрому не викликає вирівнювання обох віток C - E залежностей, в результаті чого ємність таких матеріалів у додатній ділянці потенціалів є меншою в порівнянні з чистим активованим вуглецем.

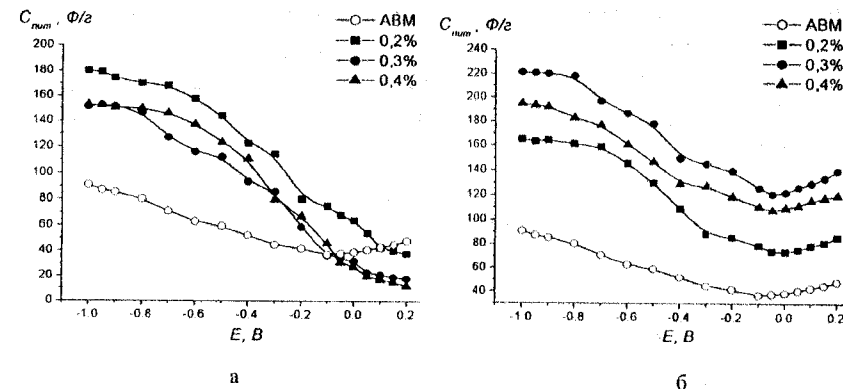


Рис. 4.30. Вольт-фарадні залежності для активованого вуглецевого матеріалу з різним процентним вмістом: а) хрому; б) марганцю

Слід зауважити, що розрахунок питомої ємності активованого вуглецевого матеріалу за формулою $C_p(\omega) = \frac{-\text{Im } Z}{\omega [(\text{Re } Z - R_s)^2 + (\text{Im } Z)^2]}$

приводить до аналогічного результату в ділянці від'ємних потенціалів (отримані дані відрізняються один від одного не більш як на 6 %, що свідчить про правомірність використання обох методик), тоді як у додатній ділянці спостерігається значне відхилення, особливо для активованого вуглецю, допованого Mn, оскільки на рис. 4.30 подається не загальна ємність матеріалу, а тільки ємність ПЕШ як межі розділу електрод-електроліт, то можливість незбігу обох кривих у додатній ділянці потенціалів може свідчити про додатковий внесок у загальну ємність псевдоємності за рахунок фарадеївських процесів за участю функціональних груп (наприклад, $\text{COOH} > \text{C} = \text{N}$, OH). Відомо [191], що наявність функціональних груп може впливати на ємність суперконденсаторів, по-перше, внаслідок можливого проті-

кання окисно-відновних фарадєївських реакцій за участю цих груп і, по-друге, внаслідок зміни питомої ємності на одиницю істинної міжфазної поверхні.

Характерною особливістю процесу хімічної модифікації АВМ вищенаведеними металами є те, що хром і марганець значно зменшують значення дифузійного імпедансу Варбурга (рис. 4.31) у порівнянні з немодифікованим матеріалом. Ураховуючи те, що для всіх зразків спостерігається загальна тенденція до зменшення W при зміні потенціалу у від'ємну ділянку, даний параметр можна пов'язати з дифузійними процесами іонів калію K^+ у матрицю вуглецевого матеріалу.

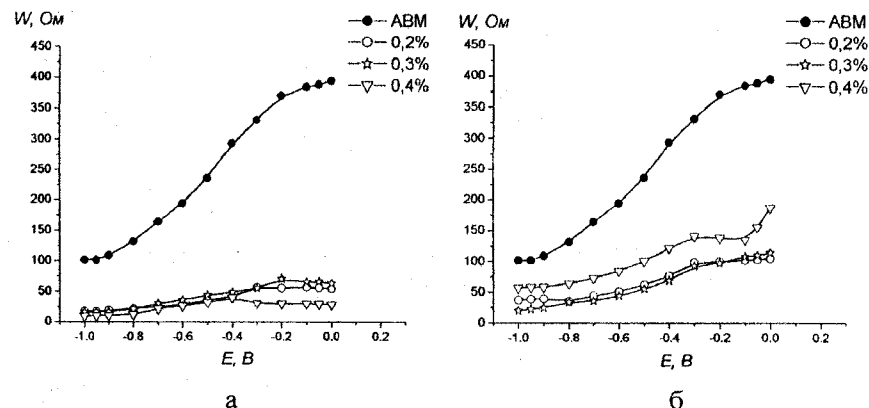


Рис. 4.31. Залежність імпедансу Варбурга від прикладеного потенціалу для активованого вуглецю з різним процентним вмістом хрому (а) й марганцю (б)

Таким чином, методом імпедансної спектроскопії встановлено, що сумарна ємність активованого вуглецю складається з ємності ПЕШ та псевдоємності, вклад якої є незначним. Для електрохімічних процесів, що відбуваються в досліджуваній електрохімічній системі, підібрано еквівалентну схему, яка задовільно пояснює поведінку, що спостерігається як на межі розділу електрод-електроліт, так і в матриці активованого вуглецю.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. McKinnon W.R., Haering R.R. Physical mechanisms of intercalation // *Modern Aspects of Electrochemistry*. – New York, 1983. – №15. – P.235–261.
2. Powell H.M. The structure of molecular compounds. IV. Clatrate compounds // *J. Chem. Soc.* – 1948. – Pt.1. – №1. – P.61–73.
3. Черныш И.П., Карпов И.И., Приходько Г.П., Шай В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений. – К.: Наукова думка, 1990. – 200 с.
4. Долженко Ю.И. Способность к интеркаляции как универсальное свойство рыхлых структур с “гостевой” степенью свободы // *Тезисы докладов II Всесоюзной школы по физике и химии рыхлых и слоистых кристаллических структур*. – Харьков: Харьковский политехнический институт, 1988. – С.36.
5. Shollhorn R. Geometrical and electronic constraiuble in redox intercalation systems // *Proc. NATO Advantige Researche Work*. – Dordrecht (Holland), 1986. – P.323–340.
6. Бродин М.С., Блонский И.В. Экситонные процессы в слоистых кристаллах. – К.: Наукова думка, 1986. – 256 с.
7. Булаевский Л.Н. Сверхпроводимость и электронные свойства слоистых соединений // *Успехи физических наук*. – 1975. – Т.116. – Вып.3. – С.449–483.
8. Herold A., Furdin G., Guerard D. Some aspects of graphite intercalation compounds // *Annales de physique supplements*. – 1986. – Vol.11. – №2. – P.3–11.
9. Dickens P.G., Lawrence S.D., Weller M.T. Lithium insertion into α - UO_3 and U_3O_8 // *Mat. Res. Bull.* – 1985. – Vol.20. – №6. – P.635–641.
10. Мецик М.С. Физика расщепления слюд. – Иркутск: Восточно-сибирское книжное издательство, 1967. – 278 с.
11. Le Thi Q., Besse J.P., Chevalier R. Study of the proton conductor $H(H_2O)_x BiO_2$ // *Mater. Chem. and Phys.* – 1986. – Vol.15. – №2. – P.167–172.
12. Пат. 4040917 США, МКИ С 25 В 1/100. Preparation of intercalated chalcogenides / Whittingham M. S. (СНІА); Inst. of Mater. – №673695; Заявл. 05.04.76; Оpubл. 04.08.77; НКИ 204 / 92. – 9 с.

13. А.с. 845683 СССР, МКИ H01 L 21/265. Способ интеркалирования слоистых полупроводников / Григорчак И.И., Ковалюк З.Д., Товстюк К.Д., Юрценюк С.П. (СССР). – №2873477; Заявл. 23.01.80; Зареестр. 6.06.81; ДСП. – 7 с.
14. Оболенский М.А., Чашка Х.Б., Белецкий В.И. Критические параметры монокристаллов $2H-NbSe_2$, чистых и интеркалированных молекулами TCNQ // Физика низких температур. – 1982. – Т.8. – №2. – С.174–179.
15. Murphy D.W., DiSalvo F.J., Hull G.W. Properties of H_xTaS_2 : Correlation between T_c and electronic instability in layered compounds // The Journal of Chem. Phys. – 1975. – Vol.62. – №3. – P.967–972.
16. Safran S.A. Stage ordering in intercalation compounds // Solid State Physics: Adv. Res. and Appl. – 1987. – Vol.40. – P.246–312.
17. Honders A., Kinderen J.M., Heeren A.H. The thermodynamic and thermoelectric properties of Li_xTiS_2 and Li_xCoO_2 // Solid State Ionics. – 1984. – Vol.14. – №3. – P.205–216.
18. Титов А.Н., Долгошеин А.В., Бдикин И.К., Титова С.Г. Определение величины поляронного сдвига интеркалированных соединений на основе диселенида титана // Физика твердого тела. – 2000. – Т.42. – №9. – С.1567–1569.
19. Friend R.H., Yoffe A.D. Electronic Properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides // Adv. Phys. – 1987. – №1. – P.1–94.
20. Григорчак И.И., Ковалюк З.Д., Каминский В.М., Юрценюк С.П. Новые слоистые интеркалированные полупроводниковые кристаллы // Тезисы докладов III Республиканской конференции молодых ученых химиков. – Таллин, 1979. – С.30.
21. Григорчак И.И., Ковалюк З.Д., Юрценюк С.П. Исследование физических свойств интеркалированных монокристаллов $Ga_xIn_{1-x}Se$ // Тезисы докладов Всесоюзной конференции “Тройные полупроводники и их применение”. – Кишинев: Штиинца, 1979. – С.106.
22. Гварцинели И.Г., Каландарашвили А.Г., Квашия Е.Г. Внедрение цезия в слоистую решетку сурьмы // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1984. – Т.20. – №5. – С.780–782.
23. Файфель Б.А., Грибов Л.А., Дмитриенко А.С., Большаков А.Ф. Электронная структура литиевых интеркалатов графита и нитрида бора // Кристаллография. – 1986. – Т.31. – №5. – С.837–843.
24. Chenite A., Metrot A., Billaud D., Herold A. Electrochemical intercalation of nitromethane solvated F-anion into pyrographite // Synth. Met. – 1983. – Vol.7. – №3–4. – P.201.
25. Брандт А.Б., Авдеев В.В., Ионов С.Г. и др. Исследование электронного энергетического спектра у соединениях внедрения в графит акцепторного типа низких ступеней // ЖЭТФ. – 1986. – Т.91. – №3. – С.1121–1135.
26. Кошкин В.М., Куколь В.В., Мильнер А.П. и др. Кристаллическая структура и некоторые физические свойства интеркалированных кристаллов PbI_2 // Физика твердого тела. – 1977. – Т.19. – №6. – С.1608–1612.
27. Benes L., Votinsky J., Lostak P. et al. Cobaltocene intercalate of the layered $SnSe_2$ // Phys. Status Solidi. – 1983. – Vol.A89. – №1. – P.K1–K4.
28. Bal B., Ganguli S., Bhattacharya M. Intercalation of ferrocene in $CdPS_3$ // Physica. – 1985. – Vol.133 B. – №1. – P.64–70.
29. Bringley J.P., Averill B.A. An aromatic hydrocarbon intercalate: $FeOCl(perylen)$ // Chemical communications. – 1987. – №6. – P.399–400.
30. Hudson M.J., Pani S., Rodrigues-Castellon E. Intercalation of monomers into alpha-tin (IV) hydrogen phosphate and the effects of high pressure on intercalation // Solid State Ionics. – 1989. – Vol.55. – №1–2. – P.73–77.
31. Кошкин В.М., Мильнер А.П., Куколь В.В. и др. Новые интеркалированные кристаллы PbI_2 и BiI_3 // Физика твердого тела. – 1976. – №2. – С.609–611.
32. Кошкин В.М., Ягубский Э.Б., Мильнер А.П., Забродский Ю.Р. Новый тип интеркалированных слоистых соединений // Письма в ЖЭТФ. – 1977. – Т.24. – №3. – С.129–132.
33. Коровин Н.В. Электрохимическая интеркаляция в катодные материалы. Структура интеркалируемых материалов и ее изменение // Электрохимия. – 1998. – Т.34. – №7. – С.741–747.

34. Thomas J.M. Physico-chemical aspects of intercalation phenomena // Proc. NATO Advantige Study Institute. – Dordrecht (Holland), 1984. – P.521–543.
35. Ritter U. Hydrogen intercalation compounds // Z. Phys. Chem. (BRD). – 1987. – Vol.151. – №1–2. – P.51–67.
36. McKinnon W.R., Dahn J.R. Lithium order – disorder transitions in $2\text{H-Li}_x\text{TiS}_2$ // Sol. State Commun. – 1983. – Vol.48. – №1. – P.43–45.
37. Hallak H.A., Lee P.A. Lithium ordering in Li_xTiS_2 : a superlattice structure for $\text{Li}_{0.33}\text{TiS}_2$ // Sol. State Commun. – 1983. – Vol.47. – №6. – P.503–505.
38. Титов А.Н., Биккин Х.М. Фазовая диаграмма Ag_xTiS_2 // Физика твердого тела. – 1991. – Т.33. – №6. – С.1876–1878.
39. Титов А.Н. Фазовая диаграмма и электронные свойства дителлурида титана, интеркалированного серебром // Неорганические материалы. – 1997. – Т.33. – №5. – С.535–538.
40. Григорчак И.И., Ковалюк З.Д., Юрценюк С.П., Фейчук П.И. Исследование процесса интеркаляции в слоистых кристаллах типа $\text{A}_{\text{III}}\text{B}_{\text{VI}}$ // Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов. – М., 1979. – С.171.
41. Григорчак И.И., Ковалюк З.Д., Юрценюк С.П. Получение и свойства интеркалированных слоистых соединений типа $\text{A}_{\text{III}}\text{B}_{\text{VI}}$ // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1981. – Т.17. – №3. – С.412–415.
42. Катрунов К.А., Кошкин В.М., Мильнер А.П., Шевченко С.И. Явление расщепления энергетических зон в интеркалированных диэлектриках // Физика низких температур. – 1978. – Т.4. – №4. – С.531–535.
43. Chen C.J., Greenblat M., Waszczak J.H. Lithium insertion compounds of LiFe_3O_8 , $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$, $\text{Li}_2\text{ZnMn}_3\text{O}_8$ // J. Solid State Chemistry. – 1986. – Vol.64. – №3. – P.240–248.
44. Wang E., Greenblat M. Lithium and sodium insertion reactions of phosphate tungsten bronses // J. Solid State Chemistry. – 1987. – Vol.68. – №1. – P.40–44.
45. Schon J., Adler D., Dresselhaus G. Theory of stading in intercalation compounds // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1988. – Vol.21. – №33. – P.5395–5614.
46. Julien C., Yebka B. Voltage spectroscopy and phase diagram of intercalation in compounds // Proc. NATO ASI Conf. on New trends in intercalation compounds for energy storage. – Sozopol (Bulgaria), 2001. – 35 p.
47. Коровин Н.В. Электрохимическая интеркаляция в электродные материалы. Электродные потенциалы // Электрохимия. – 1998. – Т.34. – №7. – С.748–754.
48. Padula A., Patriarca M., Scrosati B. Intercalation electrodes in copper solid state cells // Solid State Ionics. – 1983. – Vol.8. – №4. – P.305–310.
49. Metrot A., Tihli M. Relations between charge, potential and Fermi – level during electrochemical intercalation of H_2SO_4 into pyrographite: a two capacitance interfacial model // Synt. Met. – 1985. – Vol.12. – №1–2. – P.517–523.
50. Thackeray M.M., David W.I.F., Bruce P.G., Goodenough J.B. Lithium insertion into manganese spinels // Mat. Res. Bull. – 1983. – Vol.18. – №4. – P.461–472.
51. Укше Е.А., Букун Н.Г., Укше А.Е. Свойства электродов на основе интеркалированных соединений Ag_xTiS_2 // Электрохимия. – 1984. – Т.20. – №9. – С.1246–1250.
52. Bouwmeester H.J.M. The thermodynamic and kinetic properties of silver intercalated niobium disulphide // Solid State Ionics. – 1985. – Vol.16. – №21–22. – P.163–169.
53. Feldman J.L., Elam W.T., Ehrlich A.C. Polarized X-ray absorption studies of graphite intercalated-bromine compounds // Phys. Rev. B: Condens. Mater. – 1986. – Vol.33. – №12. – P.7961–7982.
54. Chen Z.M., Karim O.A., Pittitt O.M. The free energy of intercalation. Structure of graphite intercalated compounds // Proc. Int. Meet. on Phys. Chem. and Biophys. – Amsterdam (Holland), 1990. – P.103–106.
55. Julien C. Lithium intercalation compounds: the relibility of the rigid-band model // Proc. NATO ASI Conf. on New trends in intercalation compounds for energy storage. – Sozopol (Bulgaria), 2001. – 19 p.
56. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Миронюк І.Ф. та ін. Вплив технологічних режимів синтезу діоксиду титану на термодинаміку та кінетику електрохімічної інтеркаляції літію //

- Металлофизика и новейшие технологии. – 2004. – №8. – С.1081–1088.
57. McKinnon W.R., Selwyn L.S. Ionic and electronic contribution to the Li chemical potential in $\text{Li}_x\text{Ru}_z\text{Me}_{6-z}\text{Se}$ // *Phys. Rev. B: Condens. Mater.* – 1987. – Vol.35. – №13. – P.7275–7278.
 58. Укше Е.А. Процессы электрохимической инжекции в твердые электроды // Труды Всесоюзного симпозиума “Двойной слой и адсорбция на твердых электродах”. – Тарту (Эстония), 1985. – С.331–333.
 59. Inoue M., Koyano M., Negishi H., Ueda Y. Electronic properties of intercalation compounds Fe_xTiS_2 // *J. Physical Society of Japan.* – 1986. – Vol.55. – №4. – P.1400–1402.
 60. Randzio S.L., Boerio-Geates J. Nonisothermal calorimetric studies of pyridine intercalation in CdPS_3 // *J. Phys. Chem.* – 1987. – Vol.91. – №8. – P.2201–2206.
 61. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Charge transfer mechanism in acceptor GIGs // *Synth. Metals.* – 1985. – Vol.12. – №1–2. – P.72–84.
 62. Першин В.Л., Оверчук Е.И. Теоретические исследования электронной структуры интеркалированного соединения графит+ LiNH_2 методом MNDO // *Журнал структурной химии.* – 1991. – Т.32. – №2. – С.12–16.
 63. Silbernagel B.G., Whittingham M.S. An NMR study of the alkali metal intercalation phase Li_xTiS_2 : relation to structure, thermodynamics and ionicity // *J. Chem. Phys.* – 1976. – Vol.64. – №9. – P.3670–3683.
 64. Bernard L., Glaunsinger N., Colombet P. Magnetic investigation of the intercalation compounds Li_xTiS_2 // *Solid State Ionics.* – 1985. – Vol.17. – №1. – P.81–89.
 65. Баринский Р.А., Шевченко Е.П., Куликова И.М. и др. Рентгеноспектральное исследование электронного строения титана в соединениях внедрения M_xTiS_2 // Доклады АН СССР. – 1984. – Т.274. – №6. – С.1381–1384.
 66. Lang M., Philipp A., Seeger K. Galvanomagnetic properties of AsF_5 -intercalated graphite // *J. Mater. Sci.* – 1997. – Vol.22. – №1. – P.223–232.
 67. Herold A., Furdin G., Guerard D. et al. New biintercalation compounds // *Synth. Met.* – 1985. – Vol.12. – №1–2. – P.11–17.
 68. Pernot P., Vangelisti R. Structural and transport studies for ternary graphite intercalated phases (CoCl_2 , AlCl_3) // *Z. Naturforsch. B.* – 1989. – Vol.44. – №7. – P.761–766.
 69. Enoki T., Miyajima S., Sano M., Inokushi H. Hydrogen-alkali-graphite ternary intercalation compounds // *J. Mater. Res.* – 1990. – Vol.5. – №2. – P.435–466.
 70. Doll G.L., Eklund P.C. In situ optical and structural studies of H_2 chemisorption in C_8K // *J. Mater. Res.* – 1987. – Vol.2. – №5. – P.638–644.
 71. Schlögl R., Geiser V., Oelhafen P., Geviterodt H.-J. Photoemission from C_8Rb and $\text{C}_4\text{RbTi}_{11.5}$. Effects of temarization in donor graphite intercalates // *Phys. Rev. B.* – 1987. – Vol.35. – №12. – P.6414–6422.
 72. Qunton M.F., Legrand A.P. Structure of the intercalated layer in graphite-potassium-tetrahydrofuran compounds // *Synth. Met.* – 1986. – Vol.14. – №3. – P.179–188.
 73. Worrel W.L. Alkali metal intercalation in ternary and multinary compounds // *Nuovo Cim.* – 1983. – Vol.D20. – №6. – P.1983–1987.
 74. Голубь А.С., Новиков Ю.Н., Вольпин М.Е. Соединения внедрения TiS_2 с литием и переходными металлами $\text{Li}_x\text{M}_y\text{TiS}_2$ ($\text{M} = \text{Ti, Fe, Ni}$) // Известия АН СССР. Серия химическая. – 1987. – №3. – С.478–483.
 75. Colombet P., Danot M., Rouxel J., Glaunsinger W.S. Investigation of intercalated compounds of titanium disulphide europian-ammonium // *J. Less. Common Metals.* – 1989. – Vol.156. – №1–2. – P.413–421.
 76. Dahn J.R., McKinnon W.R., Jui C.H. Interpreting compounds with two intercalated species as pseudoternary systems // *Synth. Met.* – 1985. – Vol.11. – №4–5. – P.177–182.
 77. Первов В.С., Кедринский И.В., Махонин Е.В. Принципы подбора катодных материалов для циклируемых литиевых батарей // Неорганические материалы. – 1997. – Т.33. – №9. – С.1031–1040.
 78. Wilson J.A., Yoffe A.D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical and structural properties // *Adv. Phys.* – 1969. – V.18. – P.193–335.
 79. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. – М.: Атомиздат, 1980. – 240 с.

80. Горощенко Я.Г. Химия титана. – К.: Наукова думка, 1970. – Т.1. – 416 с.
81. Fahmi A., Minot C., Silvi B., Cause M. Theoretical analysis of the structure of titanium dioxide crystals // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V.47. – №18. – P.11717–11724.
82. Burdett J.K., Hughbands T., Miller G.J. et al. Structural-electronic relationship of the rutile and anatase polymorphs on titanium dioxide at 15 and 295 K // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1987. – V.109. – №17. – P.3639–3646.
83. Cristine N., Joachim R. Application of the NDDO method to transition metal compounds // *Theor. Chim. Acta.* – 1984. – Vol.65. – №2. – P.99–108.
84. Akiyama K., Toyama N., Muraoka K. Configurational Observation of Titanium Oxide Pigment Particles // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – V.81. – №4. – P.1071–1144.
85. Tsevis A., Spanos N., Koutsoukos P. et al. Preparation and Characterization of Anatase Powders // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1998. – V.94. – №2. – P.295–300.
86. Yanagida S., Kitamura T., Kohmoto M. Electron Transport in Nano-Structured TiO_2 Electrodes for Improvement of Dye-sensitized Solar Cells // *Electrochemistry.* – 2002. – V.70. – №3. – P.399–401.
87. Константинова Е.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.Г. и др. Микроволновая фотопроводимость в нанокристаллическом пористом оксиде титана при импульсном лазерном возбуждении // *ФТП.* – 2002. – Т.36. – №3. – С.338–343.
88. Nishimura S., Abrams N., Bradley A. et al. Standing Wave Enhancement of Red Absorbance and Photocurrent in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Photoelectrodes Coupled to Photonic Crystals // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V.125. – P.6306–6310.
89. Зобенкова В.А., Чуриков А.В. Интеркаляция лития в диоксид титана: Исследование электрохимическими и фотоэлектрохимическими методами // *Электрохимическая Энергетика.* – 2004. – Т.4. – №1. – С.29–35.
90. 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. – №648. – Вип.12(35). – С.242–245.
91. Миронюк І.Ф., Лобанов В.В., Остафійчук Б.К. та ін. Интеркаляція літію в TiO_2 : енергетичний рельєф, вплив на електронну структуру та особливості термодинаміки процесу // *Вісник Прикарпатського університету. Серія: Математика. Фізика.* – 2000. – Вип.1. – С.148–159.
92. 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. – Вып.3. – С.428–432.
93. Мельников Б.И., Солонуха А.В., Шапа Н.Н. Получение ультрамикродисперсных частиц диоксида титана эмульсионным способом // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2000. – №3. – С.19–21.
94. Львов А.Л. Литиевые химические источники тока // *Соросовский образовательный журнал.* – 2001. – Т.7. – №3. – С.45–51.
95. Скундин А.М., Ефимов О.Н., Ярмоленко О.В. Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов // *Успехи химии.* – 2002. – Т.71. – №4. – С.378–398.
96. Дмитриева Л.В., Воротилова Л.С., Подкорытов И.С., Шеляпина М.Е. Сравнение параметров ЯМР ядер ^{47}Ti , ^{49}Ti в рутиле и анатазе // *ФТТ.* – 1999. – Т.41. – №7. – С.1204–1206.
97. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В.Самсонова. – М.: Металлургия. – 1978. – 472 с.
98. Очерки кристаллохимии: Пер. с польск. / Под ред. проф. В.А.Фринк-Каменецкого. – Л.: Химия, 1974. – 496 с.
99. Миронюк І.Ф., Яремчук Б.М., Гергель Т.В., Мандзюк В.І. Законірності росту частинок пірогенного кремнезему за умов турбулентності реакційного середовища // *ФХТТ.* – 2006. – Т.7. – №4. – С.731–740.
100. Li W., Ni C., Lin H. et al. Size Dependence of Thermal Stability of TiO_2 Nanoparticles // *J. of Applied Physics.* – 2004. – V.96. – №11. – P.6663–6668.
101. Rulison A.J., Miquel P.F., Katz J.L. Titania and Silica powders produced in a counter flow diffusion flame // *J. Mater. Res.* – 1996. – V.11. – №12. – P.3083–3089.
102. Горелик В.С. Комбинационное рассеяние света // *Соросовский образовательный журнал.* – 1997. – №6. – С.91–96.

103. Zhang W.F., He Y.L., Zhang M.S. et al. Raman Scattering Study on Anatase TiO_2 Nanocrystals // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2000. – V.33. – P.912–916.
104. Melendres C.A., Narayanasamy A., Maroni V.A., Siegel R.W. Raman Spectroscopy of Nanophase TiO_2 // *J. of Materials Research.* – 1989. – V.4. – №5. – P.1246–1250.
105. Tseng Y.H., Kuo C.S., Huang C.H. et al. Visible-Light-Responsive Nano- TiO_2 With Mixed Crystal Lattice and Its Photocatalytic Activity // *Nanotechnology.* – 2006. – №17. – P.2490–2497.
106. Dhage S.R., Gaikwad S.P., Ravi V. Synthesis of Nanocrystalline TiO_2 by Tartarate Gel Method // *Bull. Mater. Sci.* – 2004. – V.27. – №6. – P.487–489.
107. Bersani D., Antonioli G., Lottici P.P., Lopez T. Raman Study of Nanosized Titania Prepared by Sol-Gel Route // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1998. – №234. – P.175–181.
108. Parker J.C., Siegel R.W. Optical Determination of the Oxygen Stoichiometry of Nanophase Metal-Oxide Materials // *Nanostructured Materials.* – 1992. – V.1. – P.53–57.
109. Valeeva A.A., Rempel A.A., Gusev A.I. Ordering of Cubic Titanium Monoxide into Monoclinic Ti_2O_3 // *Inorganic Materials.* – 2001. – V.37. – №6. – P.603–612.
110. M.V. Koudriachova and S.W. de Leeuw. Orthorhombic distortion on Li intercalation in anatase // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V.69. art n. 054106. – P.6.
111. M.V. Koudriachova, N.M. Harrison and S.W. de Leeuw. Density-Functional Simulations of Lithium Intercalation in Rutile // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V.65. art n. 235423. – P.12.
112. Siegel R.W. Characterization of Nanoparticles and Nanophase Materials // *Aerosol Methods and Advanced Techniques for Nanoparticle Science and Nanopowder Technology. Proceedings European Science Foundation Explorative Workshop.* – Duisburg (Germany), 1993. – 15 p.
113. Шпак А.П., Куницький Ю.А., Прокопенко В.А., Смик С.Ю. Процеси самоорганізації в матеріалах різної природи: Навчальний посібник. – К., 2004. – 113 с.
114. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. – М.: Изд-во АН СССР, 1947. – 346 с.
115. Шубников А.В. Кварц и его применение. – М.: Изд-во АН СССР, 1940. – 194 с.
116. Минералы. Справочник. – М.: Наука, 1965. – Т.П. – Вып.2. – Простые окислы. – 341 с.
117. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. – М.: Мир, 1986. – Т.3. – 564 с.
118. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. – К.: Наукова думка, 1992. – 248 с.
119. Dewar M.J.S., Thiel W. Ground states of molecules. 38. MNDO method. Approximation and parameters // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1977. – Vol.99. – №10. – P.4899–4907.
120. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. – М.: Наука, 1978. – 256 с.
121. МIRONЮК І.Ф., ОСТАФІЙЧУК Б.К., ГРИГОРЧАК І.І. та ін. Електронна структура й властивості диоксиду титану, інтеркальованого металевим літієм // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2001. – Т.2. – №2. – С.493–499.
122. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. – М.: Атомиздат, 1980. – 240 с.
123. Остафійчук Б.К., МIRONЮК І.Ф., ГРИГОРЧАК І.І. и др. Диоксид титана, интеркалированный литием: термодинамические и рентгеноспектральные исследования // *Труды Харьковской научной ассамблеи 2003, ISTFE-15, 15-го Международного симпозиума “Тонкие пленки в оптике и электронике”.* – 2003. – С.275–278.
124. ІЛЬНИЦЬКИЙ Р.В., МАНДЗЮК В.І., ЧЕЛЯДИН В.Л. Електрохімічна інтеркаляція літію в карботитаногель // *III Міжнародна науково-технічна конференція (9–11 червня 2004 р., м. Київ).*
125. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Гасюк І.М., ІЛЬНИЦЬКИЙ Р.В. Рентгенівські $K_{\beta_{25}}$ емісійні смуги Ti від нанокристалічного діоксиду титану, інтеркальованого іонами літію // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2004. – Т.5. – №2. – С.99–108.
126. Бритов И.А., Румш М.А. Исследование энергетической структуры валентной зоны в оксидах титана и ванадия по эмиссионным рентгеновским полосам // *Электронная структура переходных металлов и их сплавов.* – К.: АН УССР, 1968. – С.75–87.

127. M.V. Koudriachova, N.M. Harrison, S.W. de Leeuw. Effect of Diffusion on Lithium Intercalation in Titanium Dioxide // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – Vol.86. – №7. – P.1275–1278.
128. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / Под ред. В.А.Франк-Каменецкого. – Л.: Недра, 1975. – 400 с.
129. Aydinol M.K., Kohan A.F., Ceder G. Ab initio study lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides // *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol.56. – №3. – P.1354–1365.
130. Химические применения мессбауэровской спектроскопии / Под ред. В.И.Гольданского. – М.: Мир, 1970. – 503 с.
131. Chambers S.A., Kim Y.J., Osterwalder J. et al. MBE Growth and Properties of Fe- Cr- and Mn-doped TiO_2 // *Nanoscale Science and Technology Workshop University of Washington-Seattle.* – 2003. – P.18.
132. Misook Kang, Suk-Jin Choung, Jong Yul Park. Photocatalytic performance of nanometer-sized $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ particle synthesized by hydrothermal method // *Catalysis Today.* – 2003. – Vol.87. – P.87–97.
133. Sijakovic-Vujici'c N., Goti'c M., Musi'c S. et al. Synthesis and Microstructural Properties of Fe- TiO_2 Nanocrystalline Particles Obtained by a Modified Sol-Gel Method // *J. of Sol-Gel Science and Technology.* – 2004. – Vol.30. – P.5–19.
134. Yu-Hong Zhang, Armin Reller. Nanocrystalline iron-doped mesoporous titania and its phase transition // *J. Mater. Chem.* – 2001. – Vol.11. – P.2537–2541.
135. Суздалев И.П. Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
136. Kwon C.W., Hwang S.J., Poquet A. et al. Nanocrystalline materials for Lithium batteries // *New trends in intercalation compounds for energy storage.* Kluwer Academic Publishers. – 2002. – P.439–446.
137. Рычагов А.Ю., Уриссон Н.А., Вольфович Ю.М. Электрохимические характеристики и свойства поверхности активированных углеродных электродов двойнослойного конденсатора // *Электрохимия.* – 2001. – Т.37. – №11. – С.1348–1356.
138. Ohzuku T., Takehara Z., Yoshizawa S. Studies on the effect of coated Li_2CO_3 on lithium electrode // *Electrochim. Acta.* – 1979. – Vol.24. – P.219.

139. Миначев Х.М., Харламов В.В. Окислительно-восстановительный катализ на цеолитах. – М.: Наука, 1990. – 148 с.
140. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. – М.: Химия, 1992. – 265 с.
141. Kokotailo G.T., Lawton S.L., Olson D.H., Meier W.M. Structure of synthetic zeolite ZSM-5 // *Nature.* – 1978. – Vol.272. – P.437–438.
142. Baur W.H. On the cation and water positions in faujasite // *Am. Mineral.* – 1964. – Vol.49. – P.697–704.
143. Пат. №5 C01B33/34, 10223 А Україна. Спосіб одержання цеоліту TS-1 / В.В.Брей, К.М.Хоменко, І.Ф.Миронюк, Ю.І.Горніков, О.О.Чуйко (Україна). Заявл. 26.01.95; Опубл. 25.12.96. Бюл. №4. – 5 с.
144. Nagelberg A.S., Worrell W.L. Alkali metal intercalated transition metal disulfides: a thermodynamic model // *J. Solid State Chem.* – 1981. – Vol.38. – №3. – P.321–334.
145. Mien C., Yebka B. Voltage spectroscopy and phase diagram of intercalation in compounds // *Proc. NATO ASI Conf. on New trends in intercalation compounds for energy storage.* – Sozopol (Bulgaria), 2001. – P.35.
146. Lützenkirchen-Hecht D., Wagemaker M., Keil P., A. van Well. Li intercalation in anatase TiO_2 : An EXAFS study // *Hasylab Annual Report.* – 2000. – P.74.
147. Миронюк І.Ф., Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М. та ін. Електрохімічна інтеркаляція іонами літію синтетичного силікату магнію // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2005. – Т.6. – №2. – С.253–269.
148. Aydinol M.K., Kohan A.F., Ceder G. Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides // *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol.56. – №3. – P.1354–1365.
149. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкін В.В. Электрохимический импеданс. – М.: Наука, 1991. – 331 с.
150. Бахматюк Б.П., Григорчак І.І., Заслонкін А.В. та ін. Імпеданс шаруватого монокристалічного дисульфіді титану, інтеркальованого літієм // *Науковий вісник Чернівецького ун-ту. Фізика. Електроніка.* – 2000. – Вип.86. – С.81–83.
151. Naraayanan S.R., Shen D.H., Urampudi S. et al. Electrochemical impedance spectroscopy of lithium-titanium disulfide rechargeable cells // *J. Electrochem. Soc.* – 1993. – Vol.140. – №7. – P.1813–1842.

152. Мандзюк В.І. Інтеркаляція іонів літію в кремнезем та цеоліти: Автореф. дис. ... канд. ф.-м. наук: 01.04.24 / Прикарпатський національний університет. – Івано-Франківськ, 2005. – 20 с.
153. Ільницький Р., Мандзюк В. Особливості процесу інтеркаляції літію в цеолітові структури // Збірник тез Всеукраїнської конференції молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “ЕВРІКА-2002” (Львів, 22 травня 2002 р.). – Львів: Львівський національний університет ім. І.Франка, 2002. – С.21–22.
154. Гальванічний елемент: Пат. №54904 А (Україна), H01M4/10, H01M4/36 / В.В.Брей, І.М.Будзуляк, І.І.Григорчак, Р.В.Ільницький, В.І.Мандзюк, І.Ф.Миронюк, Б.К.Остафійчук, К.М.Хоменко (Україна). – №2002053756; Заявл. 07.05.2002; Опубл. 17.03.2003. Бюл. №3–4. – 192 с.
155. Львов А.Л. Литиевые химические источники тока // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т.7. – №3. – С.45–51.
156. Mogyorosi K., Dekany I., Fendler J.H. Preparation and Characterization of Clay Mineral Intercalated Titanium Dioxide Nanoparticles // *Langmuir*. – 2003. – Vol.19. – P.2938–2946.
157. Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии: Пер. с польск. / Под ред. проф. В.А.Франк-Каменецкого. – Л.: Химия, 1974. – 496 с.
158. Либау Ф. Структурная химия силикатов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 412 с.
159. Юхневич Г.В. Инфраструктурная спектроскопия воды. – М.: Наука, 1973. – 208 с.
160. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. – К.: Наукова думка, 1992. – 247 с.
161. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1978. – 384 с.
162. Миронюк І.Ф., Поважняк М.О., Челядин В.Л. Нові аспекти термічної дегідратації гідроксиду магнію // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т.5. – №3. – С.533–539.
163. Rodriguez-Carvajal. Fullprof: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis // Abstracts of the satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr. – Toulouse (France), 1990. – 127 p.

164. Aydinol M.K., Kohan A.F., Ceder G. Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides // *Phys. Rev. B*. – 1997. – Vol.56. – №3. – P.1354–1365.
165. Obrovac M.N., Mao O., Dahn J.R. Structure and electrochemistry of LiMO_2 ($M = \text{Ti, Mn, Fe, Co, Ni}$) prepared by mechanochemical synthesis // *Solid State Ionics*. – 1998. – Vol.112. – P.9–19.
166. J.Wu Eric, D.Tepesch Patrick and Ceder Gerbrand. Size and charge effects on the structural stability of LiMO_2 ($M = \text{transition metal}$) compounds // *Phil. Mag. B*. – 1998. – Vol.77. – №4. – P.1039–1047.
167. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors / Kluwer academic New-York, 1999. – 698 p.
168. Endo M., Takeda T., Kim Y.I. et al. High Power Electric Double Layer Capacitor from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Carbon // *Carbon Science*. – 2001. – Vol.1. – №3. – P.117–128.
169. Conway B.E. Kinetic and ohmic polarization limitations to supercapacitor power output and performance // *Proc. Int. Sem. On double layer capacitor and similar energy storage devices*. – Deerfield Beach (USA), 1993. – P.28.
170. Гуревич Ю.Я. Твёрдые электролиты. – М.: Наука, 1986. – 174 с.
171. Введение в молекулярную электронику / Под ред. Н.С.Лидоренко. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 320 с.
172. Далахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1967. – 351 с.
173. Kotz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors // *Electrochimica Acta*. – 1999. – Vol.45. – №15–16. – P.2483–2498.
174. Вольфович Ю.М., Сердюк Т.М. Электрохимические конденсаторы // *Электрохимия*. – 2002. – Т.38. – №39. – С.1043–1068.
175. Рычагов А.Ю., Уриссон Н.А., Вольфович Ю.М. Электрохимические характеристики и свойства поверхности активированных углеродных электродов двойнослойного конденсатора // *Электрохимия*. – 2001. – Т.37. – №11. – С.1348–1356.
176. Григорчак І.І. Молекулярні накопичувачі енергії: основні засади та новітні напрямки технологій // Вісник Прикарпатського університету. Серія: Математика. Фізика. Хімія. – 2000. – Вип.І. – С.5–18.

177. Нисино А., Есида А., Танахаси И. и др. Плоские конденсаторы с двойным электрическим слоем с поляризуемыми электродами из активированного углеродного волокна: Пер. с японск. // National Technical Report. – 1983. – Vol.31. – №3. – С.318–330.
178. Лісовський Р.П., Будзуляк І.М., Григорчак І.І. й ін. Власності суперконденсаторів на основі активованого вуглецю, інтеркальованого хромом // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т.5. – №4. – С.833–835.
179. Мерена Р.І., Будзуляк І.М., Григорчак І.І. й ін. Дослідження електрохімічних конденсаторів, сформованих на основі активованого вуглецю, модифікованого високотемпературною обробкою // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т.5. – №4. – С.836–839.
180. Немошкаленко В.В. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов. – К.: Наукова думка, 1972. – С.318.
181. Будзуляк І.М., Остафійчук Б.К., Мерена Р.І. и др. Модификация свойств активированного углерода, используемого в конденсаторостроении // Электрохимическая энергетика. – 2006. – Т.6. – №2. – С.97–101.
182. Будзуляк І.М., Ковалюк З.Д., Орлецький В.Б. Дослідження впливу інжекції калію на властивості активованого вуглецю // Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка. – 2001. – Вип.102. – С.76–77.
183. Мерена Р.І., Лисовский Р.П. Влияние высокотемпературной обработки активированного углерода на свойства электрохимических конденсаторов, созданных на его основе // IV International Conference NEET'2005. – Zakopane (Poland). – 2005. – С.106.
184. Мирзоев Ф.Х., Панченко В.Я., Шелёпин Л.А. Лазерное управление процессами в твёрдом теле // УФН. – 1996. – Т.166. – №1. – С.3–32.
185. Двуреченский А.В., Качурин Г.А., Нидаев Н.Н., Смирнов Л.С. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. – М.: Наука, 1982. – 256 с.
186. Будзуляк І.М., Григорчак І.І., Остафійчук Б.К., Яблонь Л.С. Получение, свойства и возможности применения в нанoeлектронике лазерных интеркалатов // ЖТФ. – 2002. – Т.72. – Вып.6. – С.41–43.

187. Беркешук М.В., Будзуляк І.М., Соловко Я.Т., Попович Д.І. Перераспределение примесей в активированном углероде, обусловленное лазерным воздействием // Электрохимическая энергетика. – 2006. – Т.6. – №2. – С.92–96.
188. Методы анализа поверхностей / Под ред. А.Зандерны. – М.: Мир, 1979. – 582 с.
189. Патент №45576А. Україна МКП7 H01G2/00, H01G4/00, H01G5/00, H01C7/00. Молекулярний накопичувач енергії / І.М.Будзуляк, І.І.Григорчак, І.Ф.Миронюк, Б.К.Остафійчук. Заявл. 23.01.2001; Опубл. 15.04.2002. Бюл. №4.
190. Пат. 4597028 США, МКИ4 H 01 G1/01. А.Есида, А.Нисино, И.Танахаси, Я.Такеути, Хираката (Япония); Мацусита электрик индастриал. – №638656; Заявл. 07.08.84; Опубл. 24.06.86; НКІ 361/305. (пер. с англ. №213958). – 38 с.
191. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical Methods // Fundamental and Application. – New York: Wiley, 2005. – 856 p.
192. P. Kurzweil ac Impedance Spectroscopy a powerful Tool For The Characterization of materials and Electrochemical Power Sources // The 14 th Int. Sem. On Double Layer Capacitors, Deerfield Beach, Florida (USA), Desember 6–8, 2004. – P.8–32.
193. Conway B.E. Electrochemical capacitors Their Nature, Function and Applications // Electrochemistry Encyclopedia (<http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/>).
194. Conway B.E., Pell W. // Proc. The 7 th international seminar on double layer capacitors and similar energy storage devices. Deerfield Beach, Florida (USA). – 1977. – Vol.7. – P.82–87.

ЗМІСТ

Передмова	3
Розділ I. Фізико-хімічні основи інтеркаляційних процесів у низькорозмірних та нанодисперсних матеріалах	5
§ 1.1. Основні поняття і терміни	5
§ 1.2. Методи інтеркалювання	11
§ 1.3. Структурні аспекти інтеркалювання	17
§ 1.4. Фазові перетворення, зумовлені процесами інтеркаляції	27
§ 1.5. Зарядовий стан “гостьової” підсистеми	30
§ 1.6. Біінтеркаляція і коінтеркаляція	31
Розділ II. Моделювання та експериментальне обґрунтування процесів інтеркаляції літію в нанодисперсні оксиди Si і Ti	36
§ 2.1. Концептуальні підходи до вибору кристалічних матриць, придатних до інтеркалювання літієм	36
§ 2.2. Моделювання процесу літієвої інтеркаляції діоксиду титану різноструктурної модифікації	38
§ 2.3. Структурна модифікація пірогенного TiO_2 електрохімічною інтеркаляцією літію	45
§ 2.4. Особливості процесу інтеркаляції літію в кристалічні модифікації діоксиду кремнію	65
§ 2.5. Електрохімічна літієва інтеркаляція нанодисперсного діоксиду титану	75
§ 2.6. Електронна структура інтеркальованого літієм нанодисперсного діоксиду титану	82
§ 2.7. Структура та електрохімічні властивості нанодисперсного діоксиду титану, легovanого залізом	89
§ 2.8. Термічна й лазерна модифікація нанодисперсного діоксиду титану та її вплив на літієву інтеркаляцію	99
Розділ III. Перспективи використання низькорозмірних матеріалів в електрохімічних системах генерування електричної енергії	111
§ 3.1. Катодні матеріали на основі синтетичних цеолітів	111
§ 3.2. Кінетика процесу електрохімічної інтеркаляції цеолітів іонами літію	121
§ 3.3. Синтетичний силікат магнію	128

Розділ IV. Електрохімічні системи накопичення електричної енергії на основі нанопористого вуглецю	141
§ 4.1. Механізми накопичення електричної енергії в конденсаторах із подвійним електричним шаром	141
§ 4.2. Методи отримання активованого вуглецю для суперконденсаторів із сировини рослинного походження	151
§ 4.3. Модифікація нанопористого вуглецю шляхом його термічної доактивації	156
§ 4.4. Вплив легування K, Mn і Cr на властивості активованого вуглецю	160
§ 4.5. Вплив лазерного опромінення на стан і поведінку легуючих домішок в активованому вуглеці	167
§ 4.6. Імпедансна спектроскопія електрохімічних конденсаторів	174
Список використаних джерел	181

УДК 536:669

ББК 34.2

073

НАНОМАТЕРІАЛИ В ПРИСТРОЯХ ГЕНЕРУВАННЯ І НАКОПИЧЕННЯ
ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ / Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Григорчак І.І.,
Миронюк І.Ф. / Івано-Франківськ: Видавничо-дизайнерський відділ ЦІТ
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
2007. – 200 с.

Головний редактор – Василь ГОЛОВЧАК
Літературний редактор – Олександра ЛЕНІВ
Комп'ютерна правка і верстка – Віра ЯРЕМКО
Коректор – Віта ТИМКІВ

Здано до набору 3.10.2007 р. Підп. до друку 5.12.2007 р.

Формат 60x84/16. Папір офсетний.

Гарнітура "Times New Roman". Ум. друк. арк. 11,7.

Тираж 250 прим. Зам. 163.

НБ ПНУС



723765

ISBN 978-966-640-216-8

Видавничо-дизайнерський відділ ЦІТ
Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника.

76000, м. Івано-Франківськ, вул. Бандери, 1.

Тел. 71-56-22

E-mail: vdvscit@pu.if.ua

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру
від 12.12.2006. Серія ДК 2718