

УДК 541.136.2

Д.В. Матулка, І.І. Григорчак, Б.А. Лукіянець
Національний університет „Львівська політехніка”,
м. Львів, Україна

Li⁺ - ІНТЕРКАЛЯЦІЙНЕ СТРУМОУТВОРЕННЯ У СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ АНСАМБЛЯХ ІЄРАРХІЧНОЇ АРХІТЕКТУРИ

Синтезовано дублетноматричну ієрархічну структуру конфігурації <молекулярно-граткова матриця МСМ-41<гідрохінон>>. Її застосування в катодному процесі Li⁺ - інтеркаляційного струмоутворення показало суттєве підвищення зміни вільної енергії Гіббса реакції, покращення структури розрядної кривої та практичну сталість коефіцієнта дифузії впродовж всього процесу розряду.

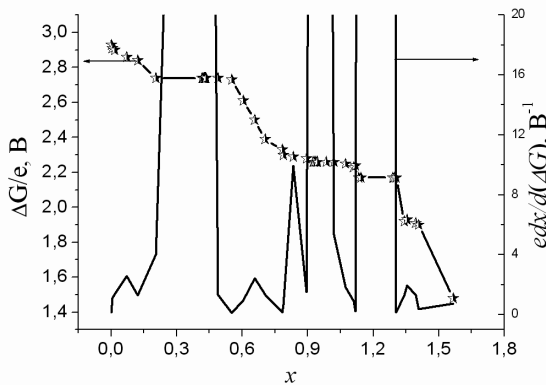


Рисунок 1 - Зміна енергії Гіббса процесу літєвої інтеркаляції МСМ-41<гідрохінон> (точки) та відповідна диференціальна ємність як функції ступеня гостьового навантаження

На рис. 1 наведена зміна енергії Гіббса процесу літєвої інтеркаляції як функція тривалості гальваностатичного розряду для супрамолекулярного ансамблю ієрархічної архітектури МСМ-41<гідрохінон>. На концентраційній осі гостьового навантаження (x) наявні інтервали незалежності зміни вільної енергії Гіббса ($\Delta G(x)$) реакції впровадження Li^+ , для яких похідні $\partial x/\partial(\Delta G)$ прямують до безмежності, що вказує на фазові переходи першого роду, тобто на існування в зазначених інтервалах двохфазних областей.

З метою з'ясування кінетичних параметрів струмоутворення в синтезованих дублетноматричних структурах були побудовані діаграми Найквіста (рис. 2) – залежність уявної частини комплексного імпедансу від його дійсної складової. Їхній вигляд при різних значеннях ступеня „гостьового” навантаження МСМ-41<гідрохінон<Li_x>> показаний на

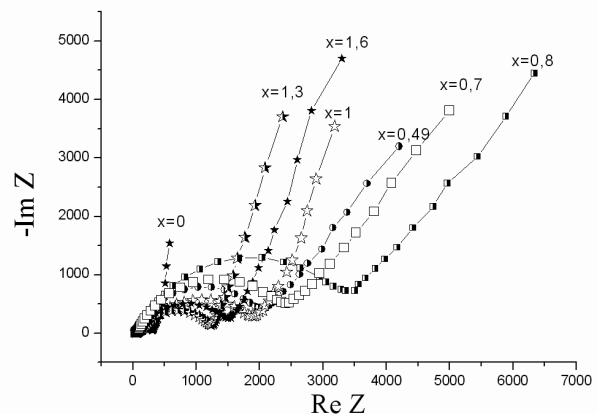


рис. 2. Бачимо, що при $0 < x < 1$ лімітуючими є процеси перенесення заряду з електроліту в

Рисунок 2 - Діаграми Найквіста для МСМ-41<гідрохінон<Li_x>>

дублетноматричну структуру та дифузійні процеси в ній, оскільки діаграми Найквіста дуже близькі до тих, які відображаються моделлю Рендлса-Ершлера. При $x > 1$ нахил низькочастотних віток стає більшим від 45° і залишається практично сталим. Водночас немонотонність зміни довжини хорди високочастотної дуги вказує на прояв механізмів перенесення заряду через потенціальний бар'єр “проміжний господар /субгосподар”.

Кінетика процесів інтеркаляційного струмоутворення вивчалася методом імпедансної спектроскопії.

Отримані діаграми промодельовались еквівалентною електричною схемою. Перевірка адекватності побудованої моделі пакету експериментальних даних показала добрі результати: коефіцієнт Крамерса-Кроніга не перевищував $3 \cdot 10^{-5}$, різниці частотні залежності першого порядку мали повністю випадковий характер.

З метою з'ясування механізму досліджуваних струмоутворюючих процесів був проведений комплексний аналіз температурних залежностей їхніх термодинамічних і кінетичних параметрів. Це дало змогу визначити зміну ентропії процесу струмоутворення $\Delta S(x, T)$ як функції температури та ступеня „гостьового навантаження”. Загалом, ентропія розчинення літію, як видно, є немонотонною (осцилюючою) функцією як ступеня інтеркаляції, так і температури.

Для пояснення отриманих результатів пропонується теоретична модель.