

І.І. Григорчак

До питання про природу та механізми процесу інтеркалювання

Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, Україна

Запропонований підхід до описання процесу інтеркалювання з позицій узагальненої теорії масопереносу. Виділені специфічні особливості, які відрізняють інтеркаляцію від подібних явищ. Методами імпедансної спектроскопії визначено характер зміни дифузійного опору та опору стадії перенесення заряду при впровадженні катіонів літію і магнію в халькогеніди індію і галію. Для цих же матеріалів-“господарів” виявлено явища затримки початку входження KNO_2 і NaNO_2 і стадійного впорядкування останнього при термічно експозиційному способі проведення процесу.

Ключові слова: інтеркаляція, гостьовий компонент, матеріал – господар, стадійне впорядкування, імпедансна спектроскопія, масопередача.

Стаття постуила до редакції 27.01.2003; прийнята до друку 23.08.2003.

Велика зацікавленість явищем інтеркаляції зумовила бурхливе розгортання теоретичних і експериментальних досліджень як у фундаментальному, так і в прикладному аспектах [1,2]. Аналізуючи досягнуті результати, можна зазначити, що спроби побудови узагальненого механізму процесу інтеркалювання не можна вважати, поки що, успішними. Побудовані моделі в цьому контексті неповні, розрізнені, а в деяких випадках – і суперечливі. З метою подолання в певній мірі існуючих проблем у даній роботі пропонується розглядати процес інтеркаляції з найзагальніших уявлень.

Будемо виходити з вебстерівського визначення: “інтеркаляція – це поміщення або впровадження чого-небудь між чим-небудь іншим” [3]. Воно дозволяє вирізнити уявлення, які справедливі для всіх типів матриць-„господарів” і гостьових компонентів незалежно від способів проведення процесу. Слідуючи за таким означенням, виникає, в першу чергу, необхідність аналізу спільності і відмінності між інтеркалюванням і добре відомим явищем адсорбції, так як деякі автори ототожнюють ці поняття. З методологічної точки зору це має важливе значення, так як дасть відповідь про можливість застосування її математичного апарату до опису явища інтеркаляції. Згідно [4] адсорбцію визначають як концентрування речовини на поверхні або в об’ємі мікропор твердого тіла. При цьому з термодинамічної точки зору вона є самовільним процесом, що виключає із строгого розгляду звиклим адсорбційним математичним апаратом такі види інтеркаляції як електрохімічна, іонно-променева та лазерно-стимульована. Більше того, навіть рівноважна інтеркаляція можлива, коли розміри

гостьових часток суттєво вищі від початкових розмірів гостьових позицій, в той час як об’ємне заповнення мікропор (включаючи і в набрякаючих матрицях) відбувається при наступному співвідношенні між ефективними розмірами мікропор адсорбента d_m і частинок адсорбтива d_{ads} [5]:

$$d_{ads} \leq d_m \quad (1)$$

З позицій теорії масопереносу результат явища інтеркалювання полягає в перенесенні речовини з однієї фази в тверду фазу під дією рушійної сили F , яка визначається градієнтом певного потенціалу. Природньо, перенесенню маси чиниться опір R , який визначається [4] як відношення рушійної сили до масового потоку J , під яким розуміють швидкість переносу через одиничну площу. Тоді рівняння масопередачі буде мати вигляд:

$$J = F/R \quad (2)$$

Феноменологічне рівняння (2) справедливе для усіх видів перенесення маси, включаючи інтеркаляцію і адсорбцію. Різниця між останніми полягає у фізичній природі R і F . Якщо у випадку адсорбції в якості потенціалу достатньо взяти концентрацію, а для матриць, які набрякають, додатково і напругу (S), то при інтеркаляції, загалом, він повинен являти собою активність, або хімічний потенціал (μ), а при стимульованій інтеркаляції до рушійної сили необхідно ввести зовнішню складову – електричну чи механічну. Крім того, у виразі для R повинні бути присутні специфічні інтеркаляційні члени, пов’язані з випадками його просторово-часової негладкості, зумовленої індукованим інтеркалянтном “самоформуванням” гостьових степеней вільності (коли розміри інтеркалюючої частинки більші від відстані між шарами), а також з

опором, викликаним дією зовнішніх сил. В результаті, рівняння масопередачі (2) для інтеркаляції можна переписати у вигляді:

$$\mathbf{J} = (-R_a)^{-1} * \text{grad}\mu + (R_s)^{-1} * \text{grad}S + (R_e)^{-1} * F_e \quad (3)$$

В правій частині рівняння (3) представлена сума трьох потоків, зумовлених трьома складовими рушійної сили, а R_a , R_s і R_e - опори кожному потоку, відповідно. З цього слідує, що адсорбційний механізм може бути описаний як частковий випадок інтеркаляційного. Таким чином феномен інтеркаляції з позицій узагальненої теорії масопереносу можна означити як процес впровадження гостьового компонента в готові, чи такі, які формуються в ході процесу, гостьові позиції, що володіють дальнім порядком, з наступним всеможливим спектром фізико-хімічних взаємодій в системі "господар-гість"; в залежності від величини та знаку ентальпійного вкладу в градієнти потенціалів, фізичної природи і просторово-часової гладкості опору масопереносу та рухливості гостьової підсистеми, продукти процесу масопередачі можуть представлятися у вигляді часткових випадків як власне інтеркалати, періодично упорядковані адсорбати, клатрати.

При розгляді інтеркаляції уздовж певної кристалграфічної осі рівняння (3) елементарними перетвореннями може бути приведене до вигляду:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = A \left\{ k_a \frac{\partial \mu}{\partial x} + k_s \frac{\partial S}{\partial x} + k_e F_e \right\}, \quad (4)$$

де C – концентрація гостьового компонента у твердій фазі; A – постійна, яка характеризує умови проведення процесу; k_a , k_s і k_e – коефіцієнти міжфазної передачі. Зрозуміло, що для встановлення природи та механізму інтеркаляції необхідно, в першу чергу, з'ясувати яке фізичне навантаження несуть коефіцієнти міжфазної передачі, так як вони містять інформацію про специфічну особливість власне інтеркаляційного процесу. Для його дослідження при певному виді інтеркаляції використовувалися відповідні експериментальні методики.

1. Електрохімічна інтеркаляція в гальванічному елементі.

В цьому випадку коефіцієнт міжфазної передачі в основному визначатиметься опором стадії переносу заряду та дифузійним опором, перший з яких, зокрема, буде вказувати на принципову можливість процесу взагалі. Обидва параметри були визначені як функції ступеню гостьового навантаження методом імпедансної спектроскопії за допомогою частотно-амплітудного аналізатора FRA-2 (Голландія). Результати досліджень впровадження однозарядних катіонів літію наведені на рис. 1-2.

При інтеркаляції квазидвовимірних напівпровідникових кристалів двозарядними катіонами Mg^{++} опір стадії перенесення заряду зростає більше, ніж на порядок порівняно з Li^+ - впровадженням. При цьому переміщення інтеркалянта уже не можна описати у вигляді лінійної напівнескінченої дифузії модель Рандлеса-

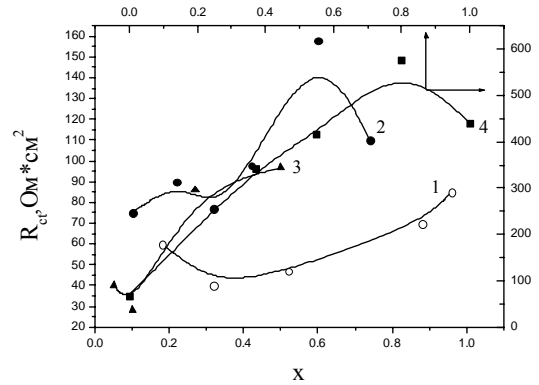


Рис. 1. Залежність опору стадії переносу заряду при літєвій інтеркаляції TiS_2 (1), $InSe$ (2), Bi_2Te_3 (3), TiO_2 (4) від ступеня гостьового навантаження.

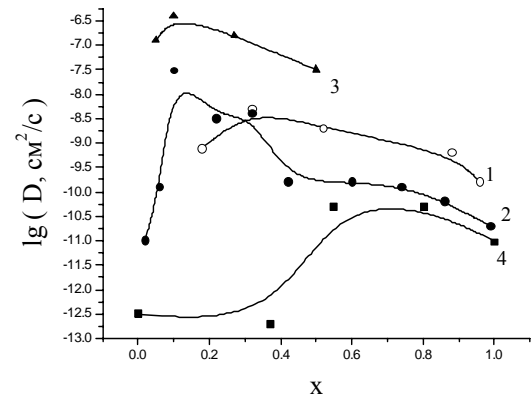


Рис. 2. Коефіцієнти дифузії літія в TiS_2 (1), $InSe$ (2), Bi_2Te_3 (3), TiO_2 (4) як функції його концентрації.

Ершлера, як це мало місце при літєвому інтеркалюванні, але необхідно розглядати дифузію в шарі кінцевої товщини, або ж модель двостадійної гетерогенної реакції з адсорбцією проміжного продукту. Відповідні еквівалентні схеми показані на рис. 3, де R_E – опір електроліту, R_{ct} – опір стадії переносу заряду, W – імпеданс Варбуга, BW – кінцевий імпеданс Варбурга, $R_s = R_{ct} + ReW$, C_{DL} – ємність подвійного електричного шару і C_2 описує накопичення адсорбованої маси. Як видно, механізми процесів інтеркалювання визначаються попарною індивідуальністю "господар-гість".

2. Інтеркаляція нелінійними діелектриками.

Даний процес відповідає самовільному впровадженню молекул KNO_2 і $NaNO_2$ в моноселеніди індію і галію з розплаву при постійній температурі, що супроводжується суттєвим розширенням кристалічної ґратки, яке будемо характеризувати відношенням розміру зразка уздовж

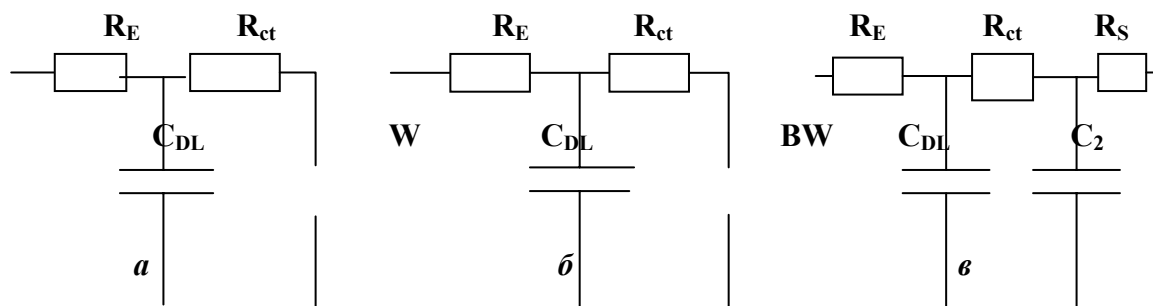


Рис. 3. Еквівалентні схеми для моделювання процесів електрохімічної інтеркаляції катіонами Li^+ моноселенідів індію і галію (а), Mg^{++} монокристалів GaSe (б) та InSe (в).

Таблиця.

Кінетичні параметри процесу інтеркалювання InSe та GaSe нітритом натрію і калію

InSe<NaNO ₂ >			InSe<KNO ₂ >			GaSe< NaNO ₂ >		
Тривалість, хвилини	q мг/хв	η	Тривалість, секунди	q мг/сек	η	Тривалість, хвилини	q мг/хв	η
15	0,6	0	9	0	1	5	0	1
30	0,06	1,1	15	0,33	2,5	8	23,7	7
70	0,025	1,31	19	0,25	3,9			
100	0,06	1,97	22	1,5	7,14			
130	0,06	2,10	28	1,75	12,1			
160	0,17	3,08						
190	0,07	3,21						
220	0,14	3,99						
250	0,014	4,12						
300	0,18	8,65						

кристалографічної осі С під час впровадження (I_i) до початкового (I_0) - $\eta = I_i / I_0$. В цьому випадку величину і зміну в часі швидкості накопичення інтеркальованої маси в зразках - $q = \Delta m / \Delta t$ – будуть визначати k_a і k_s . В таблиці наводяться результати вимірів, з яких можна зробити висновок про стадійне впорядкування у сполуках інтеркалювання InSe<NaNO₂> і відзначити “підготовку” матриць InSe і GaSe для впровадження, відповідно, нітриту калію

та нітриту натрію. Інтеркаляція моноселеніду галію KNO₂ є практично миттєвим екзотермічним процесом, який завершується повним руйнуванням зразків.

Григорчак І.І. – кандидат фізико-математичних наук, с.н.с.

- [1] R.H. Friend, A.D. Yoffe. Electronic Properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides // *Adv. Phys.*, **1**, pp. 1-94 (1987).
- [2] V.M. Koshkin, Y.N. Dmitriev. Chemistry and physics of compounds with loose crystal structure // *Chemistry Review*, **19**, pp. 1-138 (1994).
- [3] W.R. McKinnon, R.R. Haering. Physical mechanisms of intercalation // *Modern Aspects of Electrochemistry*, **15**, pp. 235-261, (1983).
- [4] Т. Шервуд, Р. Пигфорд, Ч. Уилки. *Массопередача*. Химия, М. 690 с. (1982).
- [5] Н.В. Кельцев. *Основы адсорбционной техники*. Химия, М. 372 с. (1976).

I.I. Grigorchak

To a Problem on the Nature and Mechanisms of Intercalation Process

National University "Lvivska Politechnika", 12, Bandery Str., Lviv, Ukraine

The approach to the description of intercalation process from stands of the generalized theory to mass carry is offered. The specific features, which one distinguish intercalation from similar phenomena is marked. The nature of change of diffuse resistance and resistance to stage of a charge transferring at an interstition of lithium and magnesium cations into indium and gallium halcogens are determined by the method of impedance spectroscopy. For the same "hosts" - materials phenomena of delay began entering KNO_2 and $NaNO_2$ and stage reduction of the last at a thermally exposition way of realization of process are detected.