

С. А. Войтович¹, І. І. Григорчак¹, М. В. Матвіїв², М. М. Міцов³

Нові одно-та дублетно-матричні структури з нанообмеженою «гостьовою» геометрією для Mg⁺⁺-інтеркаляційного струмоутворення

¹Національний університет „Львівська політехніка”, 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12 e-mail : Ivangu@rambler.ru

²Львівський національний університет ім. Івана Франка, 79000, м. Львів, вул. Університетська, 1

³Концерн “Гефра”, 95201 Братислава, Словаччина, Станічна 502

Синтезовано дублетноматричні ієрархічні структури – мезопористий вуглець- нанодисперсний шаруватий Bi₂Se₃, проведено інтеркаляцію магнію в наноструктури з одноматричною та дублетноматричною ізоляцією конфігурації, праналізовано залежність зміни вільної енергії Гіббса реакції, диференціальної ємності від ступеня інтеркаляції магнієм побудовано електричну еквівалентну схему цього процесу та проаналізовано взаємодію гість-господар в таких системах

Ключові слова: цеоліт; селенід вісмута; інтеркалатні наноструктури; магнієва інтеркаляція.

Стаття постуила до редакції 14.07.2007; прийнята до друку 15.02.2008

Вступ

Сьогоднішній вражаючий прогрес в галузі електроніки та інформаційних технологій яскраво вирізняє ті проблеми, які стосуються забезпечення їх ефективного автономного енергоживлення. Використовувані для цієї мети гальванічні елементи з літєвим анодом [1] та літій-іонні акумулятори [2] не можуть у повній мірі задовільнити всезростаючі вимоги до питомих енерго-потужнісних характеристик. Більше того, застосування літію спряжене з проблемами високоємнісного топохімізму інтеркаляційних струмоутворюючих процесів [3] та його дороговизни.

Обидва названі недоліки загалом можна усунути заміною однозарядних катіонів літію в інтеркаляційних струмоутворюючих процесах на практично ім еквірозмірні, але двохзарядні катіони. Насамперед це катіони магнію Mg⁺⁺. Останнє дає змогу при вдвічі меншому «гостьовому» навантаженні на структуру катоду забезпечувати туж саму ємність, що і при Li⁺-інтеркаляційному струмоутворенні. При цьому дешевизна магнію і нетоксичність його солей робить таку можливість надзвичайно актуальною. Цикл робіт [4 – 8], присвячених цьому питанню, показав способи вирішення проблеми стабільної роботи магнієвого аноду в апротонних розчинах електроліту, проте не дав чіткої відповіді на запитання які катодні матеріали зможуть забезпечити питому ємність зрівняну з літєвими системами. Досліджені на

сьогоднішній день для цієї мети матеріали „господарі” забезпечують значення питомої ємності 140mAh/g при розряді до напруги 1,0 В, що є помітно меншим від відповідної величини для джерел живлення з літєвим анодом. Тому проблема пошуку нових катодних матеріалів для Mg⁺⁺-інтеркаляційного струмоутворення задля підвищення питомих характеристик постає нині з особливою гостротою. Задачі вирішення цієї проблеми в певній мірі і присвячена дана робота.

I. Концептуальні положення та методика експерименту

Перший підхід до вирішення зазначеної проблеми заснований на мінімізації впливу ентропійної та ентальпійної (в частині енергії взаємодії «гість-господар» та енергії, необхідної для розсування шарів) складових зміни вільної енергії Гіббса як функції концентрації впровадженого гостьового компоненту – ΔG(x) реакції інтеркаляції – відповідно I, III та IV доданків рівняння [9]:

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

де : x – кількість впроваджених атомів магнію, що припадає на одну базову структурну одиницю матеріалу-«господаря», μ_i(x) – хімічний потенціал

впровадженого атома магнію в матриці-«господарі», μ_0 – хімічний потенціал магнію в металевому магнієвому аноді, k – стала Больцмана; N – число найближчих сусідніх місць; ω – енергія взаємодії впроваджених «гостьових» компонентів; E_F – положення рівня Фермі; C – відстань між шарами; L – коефіцієнт, що визначається потенціальною функцією Леннарда-Джонса, E_0 – енергія взаємодії «гість-господар». Зрозуміло, цього можна досягнути, вибравши у якості «господаря» матеріал з геометрично більшими «гостьовими» позиціями, вистеленими слабополяризованими атомами. Цим вимогам в певній мірі задовільняє цеоліт загальної формули $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}]$ з $n < 27$. Різному значенню відношення $\kappa = \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ відповідають різні структури. При $\kappa = 13$ маємо цеоліт ZSM – 5 [10] (рис.1) з розмірами вікон $\sim 6 \text{ \AA}$, побудованих із 10 зв'язаних один з одним тетрадрів (Al,Si)O₄.

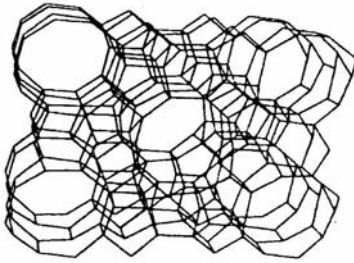


Рис. 1. Фрагмент структури цеоліту ZSM – 5

За другим підходом зменшення падіння $\Delta G(x)$ з ростом x можна добитися цілеспрямованим керуванням впливом II і III членів рівняння (1) за рахунок відповідної зміни електронної будови системи «господар-гість». В першому випадку збільшення розрядної ємності (ступеня максимального «гостьового» навантаження) можна досягнути, реалізувавши ситуацію, при якій кулонівське відштовхування змінилося б на притягання між гостьовими компонентами. Для з'ясування умови появи такої можливості розглянемо модельний гамільтоніан системи у вигляді:

$$H = H_0 + H_{\text{int}} + H_{h-g}, \quad (2)$$

де:

$$H_0 = \sum_{\alpha, \kappa, \sigma} E_{\alpha, \kappa, \sigma} \hat{C}_{\alpha, \kappa, \sigma}^+ C_{\alpha, \kappa, \sigma} \quad (3)$$

гамільтоніан матеріалу- «господаря» (тут α нумерує валентну зону і зону провідності);

$$H_{\text{int}} = E_1 \sum_{\sigma} (a_{\sigma}^+ a_{\sigma} + b_{\sigma}^+ b_{\sigma}) + U(n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} + n_{b\uparrow} n_{b\downarrow}) - \frac{1}{2} \Gamma (n_{a\uparrow} n_{b\uparrow} + n_{a\downarrow} n_{b\downarrow}) + I \sum_{\sigma} (a_{\sigma}^+ b_{\sigma} + h.e) + W \sum_{\sigma, \zeta} (n_{a\sigma} n_{b\zeta}) - W \sum_{\sigma} (n_{ba} + n_{bc}) + W_{\text{іон}} \quad (4)$$

гамільтоніан «гостьової» підсистеми, вибраний у вигляді еквівалентному гамільтоніану Гайтлера-Лондона [11];

$$H_{h-g} = \sum_{\alpha, \kappa, \sigma} (V_{\alpha, \kappa} a_{\sigma}^+ C_{\alpha, \kappa, \sigma} + h.e) + \sum_{\alpha, \kappa, \sigma} (\tilde{V}_{\alpha, \kappa} b_{\sigma}^+ C_{\alpha, \kappa, \sigma} + h.e) \quad (5)$$

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

$\hat{V}_{\alpha, \kappa} = V_{\alpha, \kappa} \exp(i\vec{k}\vec{d}_z)$, $\varphi_{\text{ат}}(\vec{r} - \vec{R}_1)$ – атомарна хвильова функція, $\psi_{\sigma, \kappa}$ – функція Блоха описує взаємодію «гостьового» компоненту з носіями заряду матриці.

Взаємодія між двома впровадженими гостьовими компонентами (в одну, або сусідні «гостьові» позиції) призводить до розщеплення їхньої гібридизованої орбіталі на зв'язуючу і 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 електронних станів. Тоді, вводячи нові оператори:

$$\begin{aligned} \hat{A}_{\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{\sigma} + b_{\sigma}) ; \\ \hat{A}_{\sigma}^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{\sigma}^+ + b_{\sigma}^+) ; \\ \hat{B}_{\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{\sigma} - b_{\sigma}) ; \\ \hat{B}_{\sigma}^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{\sigma}^+ - b_{\sigma}^+) ; \end{aligned} \quad (6)$$

в апроксимації Хартрі-Фока для модифікованого гамільтоніану

$$\tilde{H} = H_0 + \tilde{H}_{\text{int}} + \tilde{H}_{h-g} \quad (7)$$

отримуємо:

$$\tilde{E}_1 = E_1 - W - |I| + M_1 ; \tilde{E}_1 = E_1 - W + |I| + M_2, \quad (8)$$

де:

$$M_1 = \sum_{\sigma, \kappa} \frac{|V_{\alpha, \kappa}|^2 \cos^2 \frac{\vec{k}\vec{d}_z}{2}}{\omega - E_{\alpha, \kappa}} ; M_2 = \sum_{\sigma, \kappa} \frac{|V_{\alpha, \kappa}|^2 \sin^2 \frac{\vec{k}\vec{d}_z}{2}}{\omega - E_{\alpha, \kappa}} ; \quad (9)$$

Звідси знаходимо умову притягання між впровадженими гостьовими компонентами з утворенням зв'язаного стану:

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

або:

$$E_F > E_1 - W - |I| + M_1 + T \ln \frac{W}{E_c - E_1 + |I| - M_1} \quad (10)$$

Із (10) чітко видно, що і при ненульовій температурі можливе притягання впроваджених гостьових компонентів, причому без участі фононів. Таке притягання відображає бажану природу фазового переходу I роду, а її реалізації, як видно, можна сприяти керуванням положення рівня Фермі E_F .

У другому випадку (III член) контрольована зміна як власного, так і домішкового енергетичного спектру дасть змогу «конструювати» вигляд розрядної кривої за допомогою зміни положення рівня Фермі. Як один з можливих ефективних методів досягнення цієї мети є поміщення системи «господар –гість» у кристалічне поле «субгосподаря» і формування таким чином фракталізованого інтеркалатного комплексу з

дублетно-матричною ізоляцією «субгосподар<господар-гість>» (рис. 2 б,в)

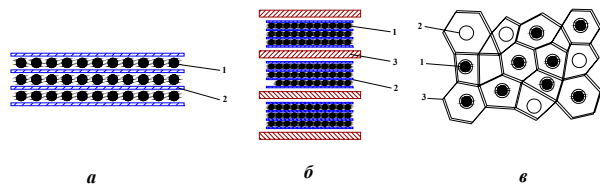


Рис. 2. Інтеркалатні наноструктури з одноматричною (а) та дублетноматричною ізоляцією конфігурації «Layer-in-Layer» (б) та «Nanotube-in-Chanel»(в). 1 – гостьовий компонент, 2 – структурні елементи „господаря”, 3 - структурні елементи „субгосподаря”

Виходячи з цього, за першим підходом в експериментах застосовувався цеоліт ZSM – 5 з питомою поверхня 400 м²/г та вільним об'ємом 0,32 см³/см³.

За другим синтез дублетноматричної ієрархічної структури «мезопористий вуглець – нанодисперсний шаруватий Bi₂Se₃» проводився наступним чином. В якості матеріалу – „субгосподаря” використовувалося активоване вугілля з бімодальною пористою структурою. Діаметр мікропор знаходився в межах 0,6 ÷ 1,6 нм, а їхній об'єм складав 0,3 ÷ 0,6 см³/г; розмір мезопор 20 ÷ 42 нм, об'єм - 0,2 ÷ 0,4 см³/г. Його питома ємність в катодній області, що включала ємність подвійного електричного шару та фарадеевську псевдоємність не перевищувала 20 мАгод/г. Такий вуглецевий матеріал просочувався розчином BiCl₃ та Na₂SO₃ в етиленгліколі до якого згідно реакції (11) в стехіометричні кількості додали порошкового Se. Реагенти помістили в сталевий автоклав, що був заповнений етиленгліколем до 90% його загального об'єму і герметично закрили.

$2 Bi^{3+} + 3 Se + 3 SO_3^{2-} + 6 OH^- \rightarrow Bi_2Se_3 + 3 SO_4^{2-} + 3 H_2O$ (11)
Синтез тривав при 160⁰С протягом 90 год відповідно, з наступним охолодженням в режимі виключеної печі. Після закінчення процесу одержаний матеріал для його очищення почергово відмити етиловим спиртом і дистильованою водою і висушено при 80⁰С до постійної маси.

Для електрохімічних досліджень формувалися електроди площею 0,5 см² на нікелевій підкладці. Склад електроду визначався співвідношенням активний матеріал: струмопровідна добавка (ацетиленова сажа) : зв'язуючий агент як 85% : 10% : 5%. Маса активного матеріалу не перевищувала 3 мг. Термодинамічні та кінетичні закономірності магнієвої інтеркаляції досліджувалися в трьохелектродній електрохімічній комірниці з 0,55-молярним розчином Mg(ClO₄)₂ в пропіленкарбонаті та хлор-срібним електродом порівняння із застосуванням методу імпедансної спектроскопії в діапазоні частот 10⁻³ ÷ 10⁶ Гц за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” фірми “ECO CHEMIE” (Голандія), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES.

II. Результати та їх обговорення

Як видно з рис.3, на концентраційній x – осі гостьового навантаження наявні інтервали незалежності зміни вільної енергії Гіббса (ΔG(x)) реакції впровадження Mg⁺⁺, для яких похідні dX/d(ΔG) прямують до безмежності (рис.4), що вказує на фазові переходи першого роду, тобто на існування в зазначених інтервалах двофазних областей. Для цеолітової структури це 0,0144 < x ≤ 0,065 , 0,106 < x ≤ 0,140 та 0,140 < x ≤ 0,188, а для дублетно-матричної структури 0,571 < x ≤ 3,92 та 3,94 < x ≤ 6,23. Околиці точок мінімумів x ≈ 4 (C<Mg_xBi₂Se₃>), x ≈ 0,086 та x ≈ 0,14 (Mg_xZSM) на концентраційних залежностях диференціальної ємності (рис. 4) найчастіше пов'язуються з упорядкуванням гостьової підсистеми [12]. В концентраційному інтервалі “гостьового” навантаження 0,009 < x ≤ 0,07 та 0,1 < x ≤ 0,17 для Mg_xZSM та 0,68 < x ≤ 7,25 для C<Bi₂Se₃> утворюється ряд нестехіометричних сполук інтеркалювання C<Mg_xBi₂Se₃> : відповідні хронопотенціограми для кожного вимірюного значення x представляли собою паралельні прямі до часової осі, зміщені по осі ординат пропорційно до кількості пропущеної електрики [13, 14].

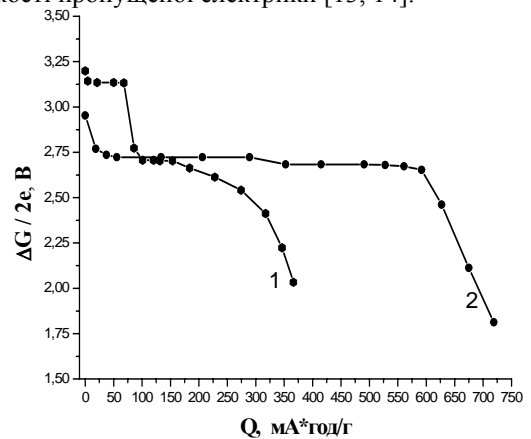


Рис. 3. Залежність зміни вільної енергії Гіббса реакції інтеркаляції магнієм цеоліту ZSM-5 (1) та дублетно-матричної C<Bi₂Se₃> (2) від ступеня гостьового навантаження

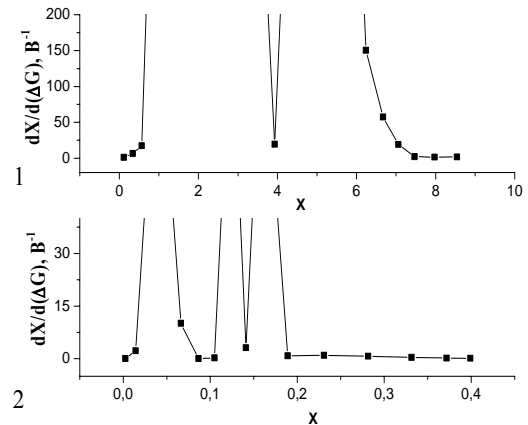


Рис. 4. Залежність диференціальної ємності реакції інтеркаляції магнієм дублетно-матричної C<Bi₂Se₃> (1) та цеоліту ZSM-5 (2) від ступеня гостьового навантаження

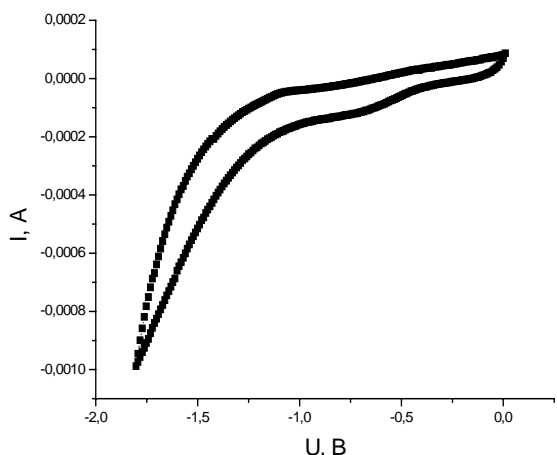


Рис. 5. Потенціодинамічна крива реакції інтеркаляції магнію цеоліту ZSM-5, отримана при швидкості розгортки потенціалу 10 мВ/сек

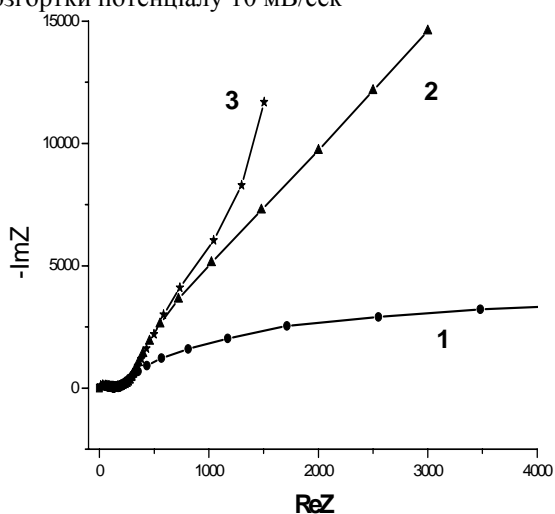


Рис. 6. Діаграми Найквіста для Mg_xZSM при $x = 0,112$ (1); $0,224$ (2) та $0,448$ (3)

Інтеркаляційний характер струмоутворюючої реакції в цеоліті ZSM-5 добре прослідковується на потенціодинамічних кривих (рис.5), виміряних навіть при досить високій швидкості розгортки потенціалу 10 мВ/сек. При цьому діаграми Найквіста мають вигляд, характерний для кінетично-дифузійного контролю (рис. 6). Видно, що при ступенях гостьового навантаження $x = 0,112$ (1) та $x = 0,224$ (2) діаграми Найквіста представляють собою незавершені півкола, які простягаються у низькочастотну область. При подальшому збільшенні ступеня гостьового навантаження (діаграма 3) низькочастотне півколо зменшується і імпедансна поведінка стає все більш подібною до імпедансної поведінки, якій відповідає вітка напівнеобмеженого елемента Варбурга, яка у низькочастотній границі має тенденцію до трансформації у ємнісну вітку. Загалом цього і слід було очікувати із-за росту заповненості гостьових позицій. Моделювання отриманих імпедансних залежностей за допомогою комп'ютерної програми ZView-2 дало змогу побудувати електричну еквівалентну схему (рис.7).

Опір R_s це послідовний еквівалентний опір, який включає в себе опір електроліту, опір підвідних

провідників та контактів. Серія послідовно включених ланок $R1||C1$ і $R2||C2$ моделює перенесення заряду відповідно через межу розділу електроліт || цеоліт і через міжзернені бар'єри. Ланка $R_{ss} || C_{ss} || W$ відповідає за перенесення заряду через цеоліт. Опір R_{ss} ілюструє перенесення власних носіїв в об'ємі електроду, а наявність дифузійного імпедансу Варбурга (W) зумовлена концентраційною поляризацією системи при впровадженні магнію. Їмність матриці C_{ss} роблять внесок ємність області просторового заряду в шарі цеоліту і геометрична ємність цього шару. Елемент постійної фази CPE моделює пористість структури електроду [15].

Для процесу Mg^{++} -інтеркаляційного струмоутворення в $C<Mg_xBi_2Se_3>$ катодна вітка потенціодинамічної кривої має вигляд аналогічний як для цеолітової матриці ZSM-5 (що зображена на рис. 5), але потенціал різкого зростання катодного струму зсунутий у від'ємну область на 0,4 В. Останнє може вказувати на дещо гіршу кінетику. Діаграми Найквіста мають дещо інший характер. На початкових стадіях впровадження імпедансна поведінка добре описується відомою модифікованою схемою Рендлса-Ершлера [16], яка вказує на те, що дифузійні процеси в даній матриці підпорядковуються неідеальному закону Фіка. При граничних ступенях інтеркалювання імпедансна поведінка може бути описана практично ідеальним законом Фіка.

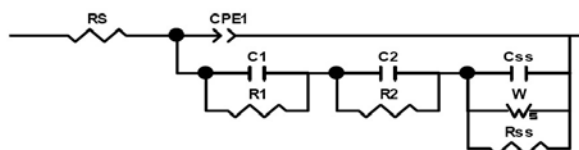


Рис. 7. Модельна еквівалентна схема для кінцевих стадій магнієвої інтеркаляції цеоліту ZSM

Таблиця. 1

Електрохімічні еквіваленти найбільш поширених катодних матеріалів в літєвих джерелах струму

Матеріал –“господар”	Питома ємність, мА·год/г
V_2O_5	150
MnO_2	310
CF_x	860

Для порівняння, в таблиці 1 наведено дані [17] по теоретично можливій питомій ємності катодних матеріалів, використовуваних нині в літєвих джерелах струму. Видно, що отримані результати засвідчують перспективність запропонованого підходу до створення джерел струму нового покоління.

Висновки

Доведена можливість інтеркалювання цеоліту ZSM-5 та дублетно-матричної системи $C<Bi_2Se_3>$ катіонами Mg^{++} . Відповідна струмоутворююча реакція супроводжується утворенням нестехіометричних

однофазних станів, що чергуються з двофазними станами. Діаграми Найквіста як для $MgxZSM$ і для $C<Bi_2Se_3>$ мають вигляд характерний для кінетично-дифузійного контролю. Вперше показано, що використання цеолітових та дублетноматричних структур з нанообмеженою гостьовою геометрією

для Mg^{++} -інтеркаляційного струмоутворення забезпечує зростання питомої ємності до 370 мАгод/гр в першому випадку та понад 720 мАгод/гр в другому порівняно з відомими нині катодними матеріалами для джерел з магнієвим анодом.

- [1] Скундин А. М., Ефремов О. Н., Ярмоленко О. В. Современное состояние и перспективы развития исследованной литиевых аккумуляторов // *Успехи химии*. **71**(4), сс. 378-397 (2002).
- [2] Kanevskii L. S. and Dubasova V. S. Degradation of Lithium-Ion Batteries and How to Fight It: A Review // *Russian Journal of Electrochemistry*. **41**(1), pp. 1-16 (2005).
- [3] Brandt K. A critical review of rechargeable lithium battery technology // Proc. 12 - th International seminar on primary and secondary battery technology and application. - Deerfield Beach (USA) (1995).
- [4] Gregory T., Hoffman R. & Winterton R. Nonaqueous electrochemistry of magnesium. Application to energy storage. *J. Electrochem. Soc.* **137**, pp. 775-780 (1990).
- [5] Aurbach D., Lu Z., Schechter A., Gofer Y., Gizbar H., Turgeman R., Cohen Y., Moshkovich M. and Levi E. // *Nature*, **407**, 724 (2000).
- [6] Levi M. D., Gizbar H., Lancry E., Gofer Y., Levi E., Aurbach D. // *Journal of Electroanalytical Chemistry* **569** pp. 211-223 (2004).
- [7] Novak P., Tuhof R. & Haas O. Magnesium insertion electrodes of rechargeable onaqueous batteries. A competitive alternative to lithium // *Electrochim. Acta* **45**, pp. 351-367 (1999).
- [8] Zhan-Liang Tao, Li-Na Xu, Xing-Long Gou, Jun Chen and Hua-Tang Yuan // *Chem. Commun.* pp. 2080-2081 (2004).
- [9] Nagelberg A. S., Worrell W. L. Alkali metal intercalated transition metal disulfides: a thermodynamic model // *J. Sol. State Chem.* **38**(3), pp. 321-334 (1981).
- [10] Tanabe K., Hoiderich W. F. Industrial application of solid acid – base catalust. // *Appl. Catal.* **181**, pp. 399-434 (1999).
- [11] Давидов А. С. Квантовая механика. М., Наука, (1974).
- [12] McKinnon W. R., Haering R. R. Physical mechanisms of intercalation // *Modern Aspects of Electrochemistry*. New York. **15**, pp. 235-261 (1983).
- [13] Thompson A. G. Electrochemical studies of lithium intercalation in titanium and tantalum dichalcogenides // *Phys. B + C*. **99B**. (1-4), pp. 100-105 (1980).
- [14] Резникова Л.А., Александрова Д.П., Кабанов Б.Н. Исследование методом импеданса процессов, проходящих на цинковом электроде при его стационарном потенциале в щелочных растворах // *Электрохимия*. **16**(5), с. 576 (1980).
- [15] А.Ю. Рычагов, Н.А. Уриссон, Ю.М. Вольфович. Электрохимические характеристики и свойства поверхности активированных углеродных электродов двойнослойного конденсатора // *Электрохимия*, **37** (11), сс. 1348-1356 (2001).
- [16] Электрохимический импеданс / З.Б. Стойнов, Б.М.Графов, Б.С. Саввова-Стойнова, В.В. Елкин. - М.: Наука, – 336 с. (1991).
- [17] Modern battery technology / Ed. Tuck C. D. S. - New - York: Ellis Horwook, - 579 p. (1991).

S.A. Voynarovych, I.I. Grygorchak, M.V. Matviiv, M.M. Mitsov

New One- and Doublet of Patterns of Arrays With the Nanorestriction «Guest» Geometry for Mg^{++} -Intercalation of Current Formation

It is synthesized doublet matrix hierarchical structures – mesoporous carbon - nanodisperse stratified Bi_2Se_3 , Intercalation of magnesium is conducted in nanostructure with a the same thingmatrix and by the doublet matrix isolation of configuration, analyse dependence of change of free energy of Gibbs of reaction, differential capacity on the degree of ntercalation by magnesium of thribble electric equivalent chart of this process and co-operation is analysed guest-owner in such systems