ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 14, № 1 (2013) С. 190-196

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 14, № 1 (2013) P. 190-196

УДК 541.136.2

ISSN 1729-4428

Т.М. Біщанюк[1], Р.Я. Швець[1], І.І. Григорчак[1], С.І. Будзуляк[2], Л.С. Яблонь[2], І.А. Климишин[3]

Термодинамічні і кінетичні особливості Li^+- інтеркаляційного струмоутворення у супрамолекулярних ансамблях ієрархічної архітектури на базі МСМ-41 і розширеного графіту з карбамідним кавітандом

[1]Національний університет «Львівська політехніка», 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12,
[2]Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України, 03028, Київ-28, пр. Науки, 41
[3]ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», 76025, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57

Синтезовані дублетноматричні ієрархічні структури конфігурації <молекулярно-граткова матриця МСМ-41<$CS(NH_2)_2$> та G<$CS(NH_2)_2$>. Їх застосування в катодному процесі Li^+-інтеркаляційного струмоутворення показало суттєве підвищення зміни вільної енергії Гіббса реакції, покращення структури розрядної кривої порівняно з вихідною кремнеземовою матрицею, чи розширеним графітом.

Ключові слова: молекулярно-граткові структури; інтеркаляція, енергія Гіббса, супрамолекулярні ансамблі, молекулярне розпізнавання.

Стаття поступила до редакції 23.09.2012; прийнята до друку 15.12.2012.

Вступ

Сьогоднішні інтенсивні дослідження в області нетрадиційної енергетики, вражаючі успіхи наноелектроніки і спінтроніки з особливою гостротою вирізнили глибинні проблеми, які лежать в основі принципових суперечностей між всезростаючими потребами новітніх схемотехнічних рішень та можливостями сучасних традиційних технологій автономних пристроїв генерування, перетворення і накопичення енергії. Наявні на сьогодні основні електрохімічні системи були розроблені більш як століття тому, а досягнутий прогрес з того часу може бути віднесений хіба що до започаткування технології так званих конденсаторів з подвійним електричним шаром (суперконденсаторів) (1953 р.) та джерел живлення з літієвим анодом (1959 р.). Власне, останні, принцип роботи яких заснований на інтеркаляційному механізмі струмоутворюючих реакцій, покликані за ідеєю забезпечувати високі енергоємнісні показники одиниці маси та об'єму речовини. Однак успіхи, досягнуті на цьому шляху, не були вражаючими: отримані значення питомої ємності та енергії ще далекі від теоретично можливих щодо електрохімічного еквіваленту літію [1 - 2]. Стало зрозуміло, що прогресу в суттєвому підвищенні енерговіддачі одиниці маси і об'єму речовини можна добитися не лише екстенсивним розширенням кола нових катодних матеріалів, а докорінним переглядом концептуальних підходів.

Перші кроки в цьому напрямку були зроблені завдяки нанотехнологіям. Перехід до нанорозмірності зарядонакопичувальних і енергогенеруючих часток дозволив хоч і не дуже сильно, але все ж таки покращити у принциповому відношенні ефективність інтеркаляційного струмоутворення. Так, застосування нанодисперсного FeS_2 в джерелах з літієвим анодом дозволило підвищити питому ємність майже на 20 % у порівнянні з крупнокристалізованим гомологом [3]. Нанорозмірний α-Fe_2O_3 на відміну від добре макроструктурованих α-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3 і α-Fe_3O_4, демонструє високу зворотну ємність (200 мА*год/г) і добру циклювальну здатність в діапазоні потенціалів 1,5 - 4,0 В відносно Li^+/Li – електроду порівняння [4].

Причину покращення зазначених параметрів для неметалічних нанокристалічних фаз здатна пояснити концепція «electrochemical grafting» [3, 4]. Її суть полягає в тому, що при переході до нанокристалічного стану в забороненій зоні матеріалу збільшується відносна густина станів, які за своїм походженням є поверхневими станами.

Незважаючи на доволі значну кількість

досліджень щодо застосування наноструктурованих об'єктів для підвищення питомої ємності поки що повною мірою поставленої мети не досягнуто [5 - 8]. І лише нещодавно [9] нам вдалося досягнути практично теоретичної межі питомої ємності катодного процесу (~ 3200 мА*год/г) за рахунок максималізації впливу домішкової енергетичної топології у спеціально синтезованому дефектному нано-TiO_2. Однак і в цьому разі залишилися для вирішення наступні дві проблеми:

- підвищення розрядної напруги;
- покращення структури розрядної кривої.

Власне, пошуку нових можливих підходів до принципового вирішення зазначених проблем і присвячена дана робота.

I. Концептуальні положення і методика експерименту

Найбільш ймовірно, що успіху в досягненні поставленої мети можна добитися шляхом формування частинок катодного матеріалу ієрархічної архітектури <субгосподар <господар для літію>>, а також застосуванням в процесах електрогенерування третього основного виду організації речовин – клатратного (або супрамолекулярного) з огляду на його структурно-енергетичні особливості [10]. Це може призвести не тільки до принципово нових закономірностей міжфазного перенесення заряду, але і високоефективного фарадеївського накопичення енергії.

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

Термодинамічне обґрунтування запропонованого підходу спирається на ентропійну та ентальпійну стабілізації зміни вільної енергії Гіббса $\Delta G(x)$ реакції інтеркаляції як функції концентрації впровадженого гостьового компоненту у відповідності до рівняння [12]:

$$\Delta G(x) = eE = m_i(x) - m_0 = kT\ln\left|\frac{x}{1-x}\right| + \\ + Nwx + \left[E_F(x) - E_F(0)\right] + L\frac{\partial C}{\partial x} + E_0 \qquad (1)$$

де x – кількість впроваджених атомів "гостьового" компонента, що припадає на одну базову структурну одиницю матеріалу-«господаря», $m_i(x)$ – хімічний потенціал впровадженого «гостьового» компонента в матриці-«господарі», μ_0 – його хімічний потенціал в металевому аноді, k – стала Больцмана; N – число найближчих сусідніх місць; w – енергія взаємодії впроваджених «гостьових» компонентів; E_F – положення рівня Фермі; C – параметр кристалічної ґратки; L – коефіцієнт, що визначається потенціальною функцією Леннарда-Джонса, E_0 – енергія взаємодії «гість-господар». Зменшення падіння $\Delta G(x)$ з ростом x можна добитися спрямованим керуванням впливу 2-го і 3-го членів рівняння (1) за рахунок контрольованої зміни як власного, так і домішкового енергетичного спектру, що дасть змогу «конструювати» потрібний вигляд розрядної кривої (безперечно, за виключенням початкових і наприкінцевих стадій розряду [13]). Тому власне як один з можливих ефективних методів досягнення цієї мети є поміщення системи «господар-гість» у силове кристалічне поле «субгосподаря» і формування таким чином фракталізованого інтеркалатного комплексу з дублетно-матричною ієрархічною архітектурою: <субгосподар <господар<гість>>. Водночас застосування в якості проміжного господаря супрамолекулярного кавітанда дасть можливість залучати до інтеркаляційного струмоутворення величезну кількість супрамолекулярних структур з почасти парадоксальними властивостями. Більше того, специфіка слабкості зв'язків рецептор-субстрат з їх пікоподібним характером розмірно-енергетичних залежностей для комплементарної відповідності «господар-гість» має важливе значення для формування високовольтових катодів, оскільки дає принципову можливість акомодації сильних окислювачів з енергією зв'язку в межах 25 - 50 меВ.

В експериментах в якості однієї з матриць-господарів нами була застосована молекулярно-граткова мезопориста регулярна структура на основі SiO_2 - MCM-41 [14]. Вона має гексагональну структуру типу бджолиних сот з товщиною стінок 0,6…0,8 нм і каліброваним розміром пор. Згідно даних електронної мікроскопії розміри пор становили ~ 37 Å. Супрамолекулярним кавітандом виступала тіосечовина (<$CS(NH_2)_2$>). Вона може діяти як проміжний господар завдяки сильним міжмолекулярним водневим зв'язкам між кислотними протонами NH_2 –груп і атомами кисню або сірки сусідніх молекул. В результаті утворюється хіральна спіральна порожниста трубка з молекул сечовини (вставка до рис. 2) з мінімальним ван-дер-ваальсовим діаметром 5,5 ÷ 5,8 Å, в яку можуть ввійти гості з малим поперечним перерізом, зокрема і літій.

Синтез ієрархічної дублетно-матричної структури MCM-41<$CS(NH_2)_2$> проводився наступним чином. Після термовакуумної десорбції молекулярно-граткової структури MCM-41, яка проводилася при температурі 140 °C впродовж 2 годин при залишковому тиску 10 – 2 мм. рт. ст., вона була просочена розплавленою тіосечовиною при температурі 182 °C впродовж 30 ÷ 90 хвилин. Після цього проводилося відмивання поверхнево адсорбованого органічного прекурсора і висушування до постійної маси. Аналогічним чином формувався і другий вид ієрархічної

дублетно-матричної структури G<$CS(NH_2)_2$>, де G представляв собою розширений в електромагнітному полі мікрохвильового діапазону окислений графіт.

Для електрохімічних досліджень формувалися електроди площею 0,8 $см^2$ на нікелевій підкладці. Співвідношення між складовими електродів активний матеріал – струмопровідна добавка (ацетиленова сажа) – зв'язуючий агент становило 85% : 10% : 5%. Маса активного матеріалу не перевищувала 3 мг. Термодинамічні закономірності літієвої інтеркаляції досліджувалися в трьохелектродній електрохімічній комірці з одномолярним розчином $LiBF_4$ в γ-бутиролактоні і хлорсрібним електродом порівняння. Кінетика процесів інтеркаляційного струмоутворення вивчалася із застосуванням методу імпедансної спектроскопії в діапазоні частот $10^{-3} \div 10^{6}$ Гц за допомогою вимірювального комплексу «AUTOLAB» фірми «ECO CHEMIE» (Голандія), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Структурний аналіз виконувався на дифрактометрі ДРОН -3 в Со-$К_\alpha$-випромінюванні.

II. Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 1 наведені рентгенограми МСМ-41 і розширеного графіту до і після впровадження тіосечовини. Їх порівняння показує наступні зміни, спричинені впровадженням $CS(NH_2)_2$ у молекулярно-граткову структуру:

– збільшення інтенсивності аморфного гало у малокутовій області $2\Theta < 2$ та $2\Theta > 5$ град у МСМ-41<$CS(NH_2)_2$>;

– сильне зменшення інтенсивності та зсув у великокутову область на $2\Theta = 0{,}05$ та $2\Theta = 0{,}13$ град рефлексів на кутах відповідно 2,62 та 4,47 град.;

- подавлення аморфним гало рентгенівських рефлексів вихідної матриці МСМ-41 на кутах $2\Theta = 5{,}17$ та 6,87 град.

Для розширеного графіту основні зміни після впровадженням $CS(NH_2)_2$ полягають в появі додаткових рефлексів при $2\Theta = 26{,}78$, та 27,96 та 29,17 град, а також зсуву інтенсивного максимуму при $2\Theta = 30{,}72$ град в сторону більших кутів.

Порівнюючи характер зміни енергії Гіббса процесу Li^+- інтеркаляційної струмоутворюючої реакції в Lix(МСМ-41) і МСМ-41<$CS(NH_2)_2$ <Lix>> (рис. 2), бачимо, що впровадження катіонів літію в ієрархічну архітектуру субгосподар<господар> супроводжується появою фазових переходів І роду в концентраційних інтервалах гостьового навантаження $0{,}01 < x < 0{,}3$ та $0{,}4 < x < 0{,}7$ на відміну від однофазності сполук впровадження для вихідної матриці. В цих інтервалах обернена похідна від зміни енергії Гіббса по х терпить нескінчений розрив (рис. 3). Інтервал $0{,}3 < x < 0{,}4$

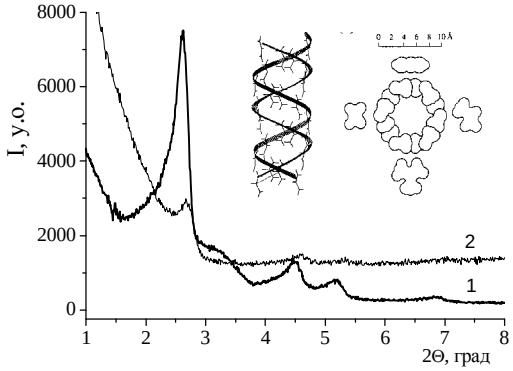

Рис. 1,а. Рентгенодифрактограми МСМ-41-(1) та МСМ-41<$CS(NH_2)_2$> (2). На вставці – схематичне зображення тіосечовини.

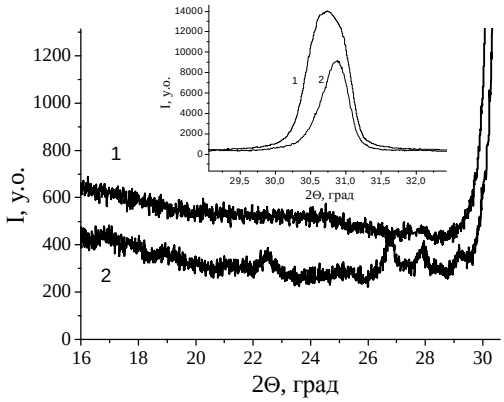

Рис. 1,б. Рентгенодифрактограми розширеного графіту до (1) та після (2) впровадження $CS(NH_2)_2$.

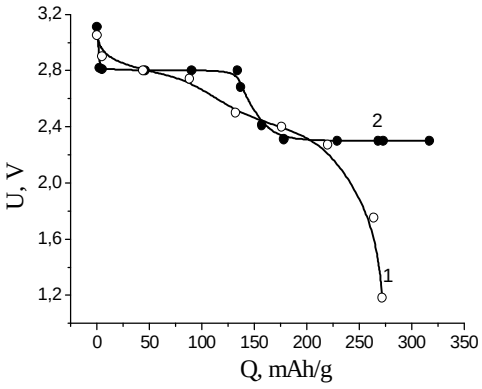

Рис. 2. Зміна енергії Гіббса процесу літієвої інтеркаляції Li_x(МСМ-41) – (1) та МСМ-41<$CS(NH_2)_2$<Li_x>> – (2).

х - осі гостьового навантаження відповідає утворенню ряду нестехіометричних сполук інтеркалювання МСМ-41<$CS(NH_2)_2$ <Lix>>: відповідні хронопотенціограми для кожного виміряного значення х представляли собою паралельні прямі

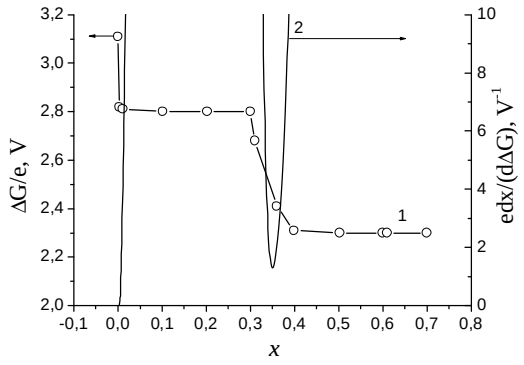

Рис. 3. Зміна енергії Гіббса процесу літієвої інтеркаляції MCM-41<$CS(NH_2)_2$<Li_x>> – ((1) та диференціальної ємності – (2) як функцій ступеня гостьового навантаження.

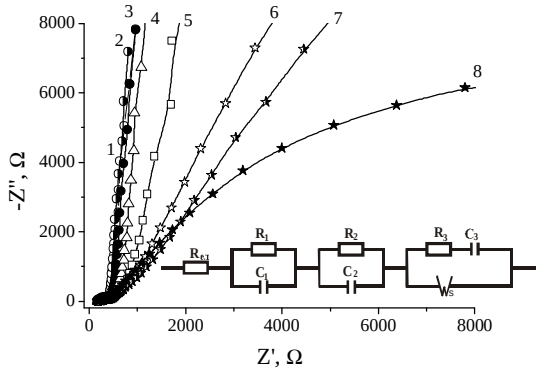

Рис. 4. Діаграми Найквіста для процесу літієвої інтеркаляції MCM-41<$CS(NH_2)_2$<Li_x>> для x = 0 (1), x = 0,1 (2), x = 0,2 (3), x = 0,3 (4), x = 0,4 (5), x = 0,5 (6), x = 0,6 (7) та x = 0,7 (8).

до часової осі, зміщені в сторону від'ємних значень потенціалу відносно хлор-срібного електроду порівняння на величину, пропорційну до кількості пропущеної електрики [15]. Окіл точки мінімуму при x ~ 0,35 найчастіше пов'язують з упорядкуванням гостьової підсистеми [16].

На рис. 4 наведені годографи імпедансу Li^+-інтеркаляційного струмоутворення в MCM-41<$CS(NH_2)_2$<Lix>>. Найперше слід відмітити, що їх вид корелює з фазово-термодинамічними характеристиками. Принаймні для першого фазовому переходу I роду (0,01 < x < 0,3) діаграми Наквіста мало чим відрізняються. Натомість для другого фазового переходу I роду (0,4 < x < 0,7) нахил їх низькочастотних віток до осі дійсної складової комплексного імпедансу монотонно зменшується з ростом ступеня літієвого гостьового навантаження і поступово набирає дугоподібного характеру. Моделювання отриманих залежностей здійснювалося графо-аналітичним методом в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates).

Як з'ясувалося, імпедансна модель, яка

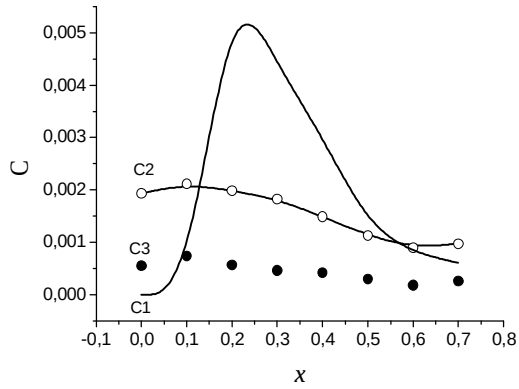

Рис. 5,а. Залежність ємнісних кінетичних параметрів процесу літієвої інтеркаляції MCM-41<$CS(NH_2)_2$<Li_x>> від ступеня гостьового навантаження

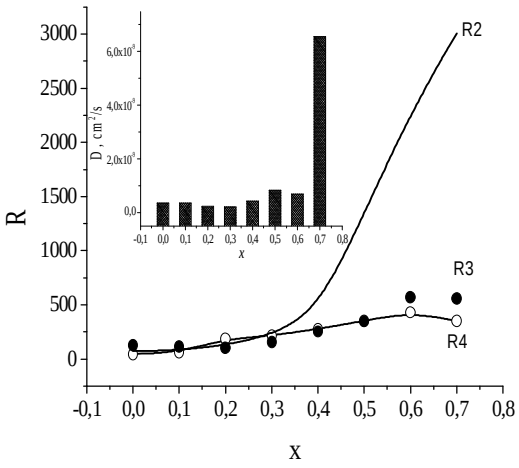

Рис. 5,б. Залежність резистивних кінетичних параметрів та коефіцієнта дифузії (вставка) процесу літієвої інтеркаляції MCM-41<$CS(NH_2)_2$<Li_x>> від ступеня гостьового навантаження.

адекватно відповідає пакету експериментальних даних, представляється заступною електричною схемою, наведеною на вставці до рис. 4. В ній опір R1 це послідовний еквівалентний опір, який включає в себе опір електроліту; серія послідовно під'єднаних ланок R1||C1 і R2||C2 до ланки Рендлса – Ершлера C3||(R3-Ws) відображає перенесення заряду відповідно через межу розділу між «проміжним господарем» і «субгосподарем» та через міжзеренні бар'єри (і, можливо, через пасиваційну плівку). Перевірка адекватності побудованої моделі пакету експериментальних даних показала добрі результати: коефіцієнт Крамерса- Кроніга не перевищував $3 \cdot 10^{-5}$, різницеві частотні залежності першого порядку мали повністю випадковий характер. Результати комп'ютерної параметричної ідентифікації запропонованої моделі наведені на рис. 5. Видно, що серед усіх кінетичних параметрів неординарно ведуть себе ті, що відображають межу розділу між господарем і субгосподарем, та коефіцієнт дифузії

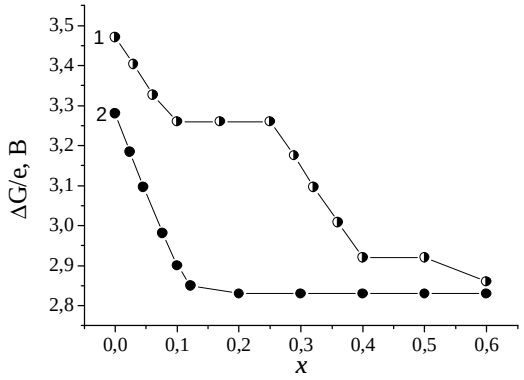

Рис. 6. Зміна енергії Гіббса процесу літієвої інтеркаляції G<$CS(NH_2)_2$<Li_x>> при 33% – (1) та 100 % - (2) заповненості міжграфенових проміжків супрамолекулярним кавітандом.

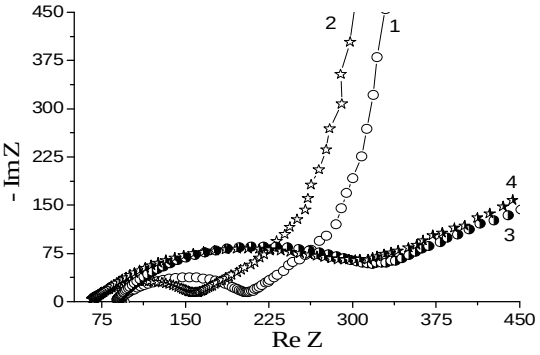

Рис. 7. Діаграми Найквіста процесу літієвої інтеркаляції G<$CS(NH_2)_2$<Li_x>> при 33 % та 100 % заповненості міжграфенових проміжків супрамолекулярним кавітандом відповідно для x = 0 (1) та (2) і x = 0,5 - (3) та (4).

(D(x)). Останній різко (на порядок) зростає при досягненні ступеня гостьового навантаження x = 0,7. Причиною останнього може бути зміна фазового складу в околі x = 0,7, що супроводжується розупорядкуванням та ростом кулонівського відштовхування між катіонами літію. Іншими словами, сильно зростає фактор Вагнера (W), добуток якого на «фізичний» коефіцієнт дифузії компонента D_0 дає реальний (хімічний) коефіцієнт дифузії [17]:

$$D = \frac{F}{RT} x \frac{\partial E}{\partial x} D_0, \qquad (2)$$

де E – значення електрорушійної сили, яке задається співвідношенням (1).

Щоб зрозуміти аномальну поведінку R1(x) і C1(x) слід, відзначивши їх «анти кореляцію» при x > 0,3, розглянути енергетичний рельєф даної межі розділу як подвійну потенціальну яму, в яку повинен протунелювати електрон через двохбар'єрну систему для компенсації додатного заряду катіона. Якщо кількість впроваджених катіонів буде такою, що виконуватиметься умова резонансного тунелювання [18], то R1(x) буде мінімальним, якщо ні, то R1(x), навпаки, буде сильно рости. Оскільки різниця потенціалів в першому випадку (x < 0,3) буде мінімальна, то C1(x) повинна рости, і навпаки, буде спадати при блокуванні резонансного тунелювання. Це і видно з рис. 5.

На рис. 6 наведені зміни енергії Гіббса процесу Li^+- інтеркаляційної струмоутворюючої реакції в G<CS(NH2)2<Lix>> з різним вмістом тіосечовини. Порівняння їх з рис. 3 дозволяє відзначити, що вид субгосподаря суттєвим чином впливає на величину ΔG(x), а ступінь заповненості (ζ) міжграфенових проміжків супрамолекулярним кавітандом, крім того, міняє її характер як функції x, тобто фазові характеристики літієвих сполук впровадження G<$CS(NH_2)_2$<Lix>>.

Як виявилося, ζ помітним чином змінює і кінетичні параметри процесу. З рис. 7 видно, що на початкових стадіях літієвої інтеркаляції збільшення ступеня заповненості міжграфенових проміжків супрамолекулярним кавітандом зменшує опір стадії перенесення заряду з електроліту в супрамолекулярну структуру, що, в свою чергу, підвищує потужність струмоутворення. Загалом, годографи імпедансу моделюються еквівалентною електричною схемою, аналогічною до МСМ-41<$CS(NH_2)_2$<Lix>>. Дані комп'ютерної параметричної ідентифікації для основних кінетичних параметрів наведені в табл. 1.

Висновки

1. Запропонована технологія, яка дозволяє отримати дублетноматричні структури ієрархічної архітектури МСМ-41<$CS(NH_2)_2$> та C<$CS(NH_2)_2$>, в яких субгосподарями являються молекулярно-граткова структура МСМ-41 та термічно розширений графіт, а проміжним господарем органічний кавітанд – тіосечовина.

2. Впровадження катіонів літію в ієрархічну архітектуру МСМ-41<$CS(NH_2)_2$> супроводжується

Таблиця 1

Основні кінетичні параметри згідно даних комп'ютерної ідентифікації

Параметри катодного матеріалу	R_1, Ом	C_1, Ф	R_2, Ом	C_2, Ф	R_3, Ом	C_3, Ф	W-T, с
x = 0, 33 %	43,9	0,0012176	122,7	0,0082406	124,6	0,0058941	6,221
x = 0, 100 %	52,51	0,00089085	108,2	0,0061693	122,7	0,0058406	0,59047
x = 0,5, 33 %	174,3	0,00044294	320,9	0,0032989	266,7	0,0040857	1,37
x = 0,5, 100 %	198	0,00061946	412,4	0,0035534	348,8	0,0043653	1,333

появою фазових переходів I роду в концентраційних інтервалах гостьового навантаження $0,01 < x < 0,3$ та $0,4 < x < 0,7$ на відміну від однофазності сполук впровадження для вихідної матриці MCM-41

3. Показано, що серед усіх кінетичних параметрів Li^+-інтеркаляційного струмоутворення неординарно ведуть себе ті, що відображають межу розділу між господарем і субгосподарем, разом з коефіцієнтом дифузії (D(x)). Останній різко (на порядок) зростає при досягненні ступеня гостьового навантаження $x = 0,7$. Причиною останнього може бути зміна фазового складу в околі $x = 0,7$, що супроводжується розупорядкуванням та ростом кулонівського відштовхування між катіонами літію.

4. Встановлено, що у супрамолекулярних ансамблях ієрархічної архітектури з карбамідним кавітандом на величину $\Delta G(x)$ суттєвим чином впливає вид субгосподаря.

5. Ступінь заповненості міжграфенових проміжків в $G<CS(NH_2)_2>$ супрамолекулярним кавітандом визначає фазові характеристики літієвих сполук впровадження $G<CS(NH_2)_2<Li_x>>$.

6. На початкових стадіях літієвої інтеркаляції збільшення ступеня заповненості міжграфенових проміжків супрамолекулярним кавітандом зменшує опір стадії перенесення заряду з електроліту в супрамолекулярну структуру, що, в свою чергу, підвищує потужність струмоутворення.

Біщанюк Т.М. – аспірант кафедри інженерного матеріалознавства і прикладної фізики;
Швець Р.Я. – аспірант кафедри інженерного матеріалознавства і прикладної фізики;
Григорчак І.І. – доктор технічних наук, професор кафедри інженерного матеріалознавства і прикладної фізики;
Будзуляк С.І. – старший науковий співробітник відділу напівпровідникових детекторів іонізуючого випромінювання;
Яблонь Л.С. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики;
Климишин І.А. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри теоретичної і експериментальної фізики.

[1] A.M. Skundin , O.N. Efremov , O.V. Jarmolenko. Uspehi himii. 71(4), 378 (2002).
[2] Modern battery technology (Ed. Tuck C. D. S. - New - York : Ellis Horwook, 1991).
[3] Shao-Horn Yang, Osmialowski Steve and Quinn C. Journal of The Electrochemical Society, 149, A1499 (2002).
[4] M. Quintin, O. Devos, M.H. Delville, G. Campet. Electrochimica Acta 51, 6426 (2006).
[5] S.I. Chernuhin , S.A. Kirillov , T.V. Lesnichaja, V.D. Prisjazhnyj. Visnik Harkivs'kogo nacional'nogo universitetu, 648. Himija. 12(35), 242 (2005).
[6] A.V. Churikov, V.A. Zobenkova and K.I. Pridatko. Russian Journal of Electrochemistry 40, 63 (2004).
[7] R.D. Apostolova, N.N. Shapa, E.M. Shembel', B.I. Mel'nikov. Zhurnal prikladnoj himii 75(3), 428 (2002).
[8] B.I. Mel'nikov, A.V. S olonuha, N.N. Shapa. Voprosy himii i himicheskoj tehnologii. 3, 19 (2000).
[9] I. Grygorchak, I. Myronyuk, M. Micov, A. Pidluzhna, O. Ostapuk. Acta Physica Polonica A, 117, 189 (2010).
[10] Zh.-M. Len. Supramolekuljarnaja himija. Koncepcii i perspektivy (Novosibirsk: Nauka. Sibirskoe predprijatie RAN, 1998).
[11] D.V. Stid , D.L. Jetvud .Supramolekuljarnaja himija. V dvuh tomah (Moskva, Akademkniga, Tom 1, 2. 2007).
[12] S. Nagelberg, W.L. Worrell. Journal of Solid State Chemistry, 38, 321 (1981).
[13] W. R. McKinnon, R. R. Haering. Modern Aspects of Eiectrochemistry (New York) 15, 235 (1983).
[14] C.T. Peter. American Chemical Society (26), 2879 (2004).
[15] B.N. Kabanov, A.V. Chekavcev, P.I. Petuhova, N.N. Tomashova, I.G. Kiselev. Jelektrohimija 22(3), 415 (1986).
[16] A.G. Thompson. Phys. B + C. 99B (1-4), 100 (1980).
[17] N.V. Korovin. Jelektrohimija 35(6), 738 (1999).
[18] B.A. Lukiyanets, D.V. Matulka, I. I. Grygorchak. Condensed Matter Physics 14(2, 23705), 1 (2011).

T.M. Bishchanyuk[1], R.Ya. Shveth[1], I.I. Grygorchak, S.I. Budzulyak[2],
L.S. Yablon[2], I.A. Klymyshyn[3]

Thermodynamic and Kinetic Features of The Formation of Current Due to Li^+ Intercalation in Supramolecular Ensembles Hierarchical Architecture Based on MCM-41 and Expanded Graphite with Carbamide Kavitand

[1]Lviv Polytechnic National University, 12, st. S.Bandery, Lviv, 79013, Ukraine? e-mail: Ivangr@rambler.ru
[2]NASU V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, 41, pr. Nauki, Kyiv-28, 03028, Ukraine
[3]Stefanyk Precarpathion National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

Doublet matrix hierarchical structures of configurations <molecular lattice matrix MCM-41<$CS(NH_2)_2$> and <molecular lattice matrix G<$CS(NH_2)_2$> were synthesized. Their application in the Li+-process of the intercalated current generation reaction showed essential growth of the Gibbs energy change in the reaction and improvement of the discharge process compared with initial siliceous matrix or expanded graphite.

Keywords: molecular lattice matrix structures, intercalation, Gibbs energy, supramolecular ensembles, molecular recognition.