

УДК 541.136.2

Д.В. Матулка, І.І. Григорчак, Б.А. Лукіянець
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичного матеріалознавства та прикладної фізики

**МОЛЕКУЛЯРНЕ РОЗПІЗНАВАННЯ І ТЕРМОДИНАМІЧНІ
ОСОБЛИВОСТІ Li^+ - ІНТЕРКАЛЯЦІЙНОГО СТРУМОУТВОРЕННЯ
У СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ АНСАМБЛЯХ ІЄРАРХІЧНОЇ
АРХІТЕКТУРИ MCM-41<crow>**

Ї Матулка Д. В., Григорчак І. І., Лукіянець Б. А., 2012

D.V. Matulka, I.I. Grygorchak, B.A. Lukiyanets

**MOLECULAR RECOGNITION AND THERMODYNAMIC
PECULIARITIES OF THE Li^+ - INTERCALATION CURRENT
GENERATION IN SUPRAMOLECULAR ENSEMBLE WITH
HIERARCHIAL ARCHITECTURES MCM-41 <crow>**

Ї Matulka D.V., Grygorchak I.I., Lukiyanets B.A., 2012

Синтезовано дублетноматричні ієрархічні структури конфігурації <молекулярно-граткова матриця MCM-41<18-crown-6>> та MCM-41<12-crown-4>>. Їх застосування в катодному процесі Li^+ - інтеркаляційного струмоутворення показало істотне підвищення зміни вільної енергії Гіббса реакції покращення структури розрядної кривої порівняно з вихідною кремнеземовою матрицею.

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

Doublet matrix hierarchical structures of configurations <molecular lattice matrix MCM-41<18-crown-6>> and <molecular lattice matrix MCM-41<12-crown-4>> were synthesized. Their application in Li^+ -process of the intercalated current generation reaction shows essential growth of the Gibbs energy change in the reaction and improvement of the discharge process compared with siliceous matrix the lithium was practically stable for both hierarchical structures during whole discharge process.

Key words: molecular lattice matrix structures, intercalation, Gibbs energy, supramolecular ensemble, molecular recognition

Вступ

Сьогоднішній бурхливий розвиток електромобілебудування і нетрадиційної енергетики, вражаючі успіхи наноелектроніки і спінтроніки з особливою гостротою вирізняли глибинні проблеми, які лежать в основі принципів суперечностей між всезростаючими потребами новітніх схемотехнічних рішень та можливостями сучасних традиційних технологій автономних пристроїв генерування, перетворення і накопичення енергії. Відомі сьогодні основні електрохімічні системи були розроблені більше ніж століття тому, а досягнутий прогрес з тих пір може бути віднесений хіба що до започаткування технології так званих конденсаторів з подвійним електричним шаром чи суперконденсаторів (1953 р.) та джерел живлення з літєвим 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 успіху в істотному підвищенні енерговіддачі одиниці маси і об'єму речовини можна досягти не 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 літєвим анодом дало змогу підвищити питому ємність майже на 20 % порівняно з крупнокристалізованим гомологом [3]. Нанорозмірний $\alpha - Fe_2O_3$, на відміну від добре макроструктурованих $\alpha - Fe_2O_3$, $\gamma - Fe_2O_3$ і $\alpha - Fe_3O_4$, демонструє високу зворотну ємність (200 мА*год/г) і добру циклювальну здатність у діапазоні потенціалів 1,5-4,0 В відносно Li^+/Li – електрода порівняння [4].

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

Бурхливе збільшення досліджень застосування наноструктурованих об'єктів для підвищення питомої ємності поки що повною мірою не досягли поставленої мети [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 такі дві проблеми:

- підвищення розрядної напруги;
- покращення структури розрядної кривої.

Власне пошуку можливих нових шляхів вирішення зазначених проблем і присвячена ця робота.

Концептуальні положення і методика експерименту

Видається, що успіху в досягненні поставленої мети можна досягти 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-енергетичну особливість. Це може призвести не тільки до принципово нових закономірностей міжфазного перенесення заряду, але і високоефективного фарадеївського накопичення енергії.

Клатрати належать 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 стабілізацію зміни вільної енергії Гіббса $\Delta G(x)$ реакції інтеркаляції як функції концентрації впровадженого гостьового компоненту відповідно до рівняння [12]:

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

де x – кількість впроваджених атомів "гостьового" компоненту, що припадає на одну базову структурну одиницю матеріалу-"господаря", $m_i(x)$ – хімічний потенціал впровадженого

“гостьового” компоненту 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 – рівень 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 зростанням x можна досягти спрямованим керуванням впливу другого і третього членів рівняння (1) за рахунок контрольованої зміни як власного, так і домішкового енергетичного спектра, що дасть змогу “конструювати” потрібний вигляд розрядної кривої (безперечно, за винятком 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 почасті парадоксальними властивостями. Більше того, специфіка слабкості зв’язків рецептор-субстрат з їхнім пікоподібним характером розмірно-енергетичних залежностей для комплементарної відповідності “господар-гість” має важливе значення для формування високовольтових катодів, оскільки дає принципову можливість акомодатії сильних окислювачів з енергією зв’язку в межах 25–50 меВ.

В експериментах в якості матриці-господаря ми застосували молекулярно-ґраткову мезопористу регулярну структуру на основі SiO_2 - МСМ-41 [14]. Вона має гексагональну структуру типу бджолиних стільників з товщиною стінок 0,6–0,8 нм і каліброваним розміром пор. Згідно з даними електронної мікроскопії розміри пор становили ~ 37 Å.

Синтез ієрархічної дублетно-матричної структури МСМ-41<сrown> проводили так. Після термовакуумної десорбції молекулярно-ґраткової структури МСМ-41, яка проводилася при температурі 140°C впродовж двох годин при залишковому тиску 10^{-2} мм. рт. ст., вона при тому ж залишковому тиску, але при пониженій до 80°C температурі була просочена 12-crown-4 чи розчином 18-crown-6 впродовж двох годин. Після цього відмивали поверхнево адсорбованого органічного прекурсора в ізопропиловому спирті і висушування до постійної маси.

Для електрохімічних досліджень формувалися електроди площею 0,8 см² на нікелевій підкладці. Склад електрода визначався співвідношенням: активний матеріал - струмопровідна добавка (ацетиленова сажа) – зв’язуючий агент як 85% : 10% : 5%. Маса активного матеріалу не перевищувала 3 мг. Термодинамічні закономірності літєвої інтеркаляції досліджувалися в трьохелектродній електрохімічній комірці з одномолярним розчином $LiBF_4$ в γ -бутиролактоні і хлор-срібним електродом порівняння. Результати вимірювань на зразках, отриманих за такою методикою, наведені нижче.

Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведена зміна енергії Гіббса ($\Delta G(x)$) процесу літєвої інтеркаляції для супрамолекулярного ансамблю ієрархічної архітектури МСМ-41<18-Crown-6> (криві 1, 2) та МСМ-41<12-Crown-4> (криві 3, 4). Найперше видно, що $\Delta G(x)$ істотно залежить не тільки від вмісту органічного рецептора, але і від геометричної комплементарності. А саме, при атомарному розпізнаванні катіонів Li^+ зміна вільної енергії Гіббса інтеркаляції, в крайньому разі для стовідсоткового об’ємного вмісту кавітанда, є істотно меншою у всьому дослідженому концентраційному інтервалі гостьового навантаження (x). Водночас супрамолекулярний рецептор, селективно налаштований на зв’язування K^+ - катіонів, забезпечує не тільки вище значення $\Delta G(x)$ Li^+ - інтеркаляційної струмоутворюючої реакції, але і впливає на фазові характеристики систем впровадження.

На концентраційній осі гостьового навантаження (x) наявні інтервали незалежності зміни вільної енергії Гіббса реакції впровадження Li^+ , для яких похідні $\partial x/\partial(\Delta G)$ (рис.2) прямують до безмежності, що вказує на фазові переходи першого роду, тобто на існування в зазначених інтервалах двофазних областей. Ми спостерігаємо низку фазових переходів першого роду в концентраційних інтервалах гостьового навантаження $0.05 < x < 0.75$; $1.05 < x < 1.14$ для *MCM-41<18-crown-6>* зі 50% вмістом; $0.05 < x < 0.5$; $0.65 < x < 0.99$; $1.06 < x < 1.24$; $1.68 < x < 1.88$; $2.15 < x < 2.25$ для *MCM-41<18-crown-6>* зі 100% вмістом; $0.07 < x < 0.15$; $0.52 < x < 0.85$ для *MCM-41<12-crown-4>* зі 50% вмістом; $0 < x < 0.4$ *MCM-41<12-crown-4>* зі 100% вмістом, які чергуються з однофазними станами. Останні відповідають утворенню ряду нестехіометричних сполук інтеркалювання *MCM-41<Crown><Li_x>*: відповідні хронопотенціограми для кожного вимірюваного значення x являли собою паралельні прямі до часової осі, зміщені по осі ординат пропорційно до кількості пропущеної електрики [15]. Окіл точок мінімумів при $x \sim 0,76$; $1,12$; $1,2$; для *MCM-41<18-crown-6>* зі 50% вмістом, $x \sim 0,62$; $1,01$; $1,27$; $1,67$; $1,91$; $2,12$; $2,38$ для *MCM-41<18-crown-6>* зі 100% вмістом, $x \sim 0,17$; $0,46$; $1,09$; $2,03$; для *MCM-41<12-crown-4>* зі 50% вмістом, $x \sim 0,53$; $1,1$; $1,57$; $1,89$ для *MCM-41<12-crown-4>* зі 100% вмістом на

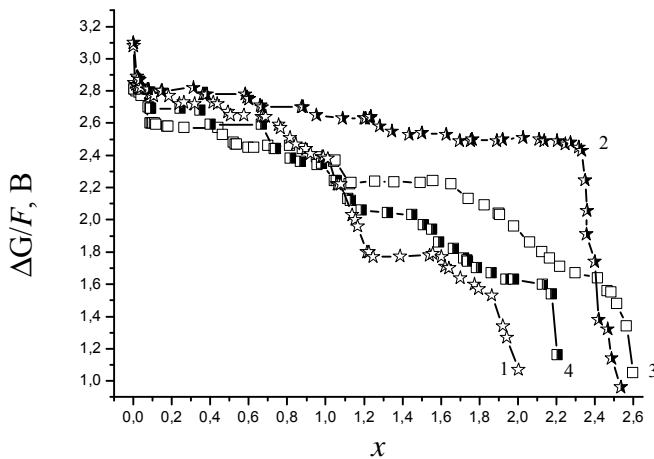


Рис. 1. Зміна енергії Гіббса процесу літійової інтеркаляції *MCM-41<18-crown-6>* ((1,2) та *MCM-41<12-crown-4>* (3,4) зі 100% (1) (2,4) та 50% (1,3) об'ємним вмістом органічного контенту як функція ступеня літійового гостьового навантаження (F – стала Фарадея)

Перший із зазначених аспектів свідчить про значний внесок у ΔG реакції Li^+ – інтеркаляції зміни електронного енергетичного спектра та енергії взаємодії між гостьовими компонентами, зумовлені взаємодією господаря з субгосподарем;

– для 12-crown-4 така ситуація характерна тільки для низьколітійованих фаз ($x < 0,8$);

– наявність горизонтального плато на початкових стадіях інтеркалювання (рис. 1, крива 4) свідчить про те, що комплементарність (у цьому разі 12-Crown-4 до катіонів літію) ініціює істотне переважання ентальпійної складової над ентропійною навіть на початкових стадіях формування сполук впровадження. При цьому максималізація енергії зв'язку катіона з рецептором найімовірніше затруднює дифузію гостьового компоненту, вимагаючи більшої затрати енергії на формування і нагромадження фаз впровадження.

залежностях диференціальної ємності (рис.2) найчастіше пов'язують з упорядкуванням гостьової підсистеми [16]. Водночас, локальні скінченні максимуми в околі $x \sim 0,95$; $1,63$; для *MCM-41<18-crown-6>* зі 50% вмістом, $x \sim 1,56$; $1,99$ для *MCM-41<18-crown-6>* зі 100% вмістом, $x \sim 0,31$; $1,61$; $2,37$; для *MCM-41<12-crown-4>* зі 50% вмістом, $x \sim 0,91$; $1,33$; $1,82$; $2,06$ для *MCM-41<12-crown-4>* зі 100% вмістом “сигналізують” про можливість фазових переходів другого.

Вищенаведені дані дають змогу виділити такі закономірності:

– вміст 18-crown-6 корелює як з величиною $\Delta G(x)$ реакції формування фаз сталого складу, так і їх кількістю.

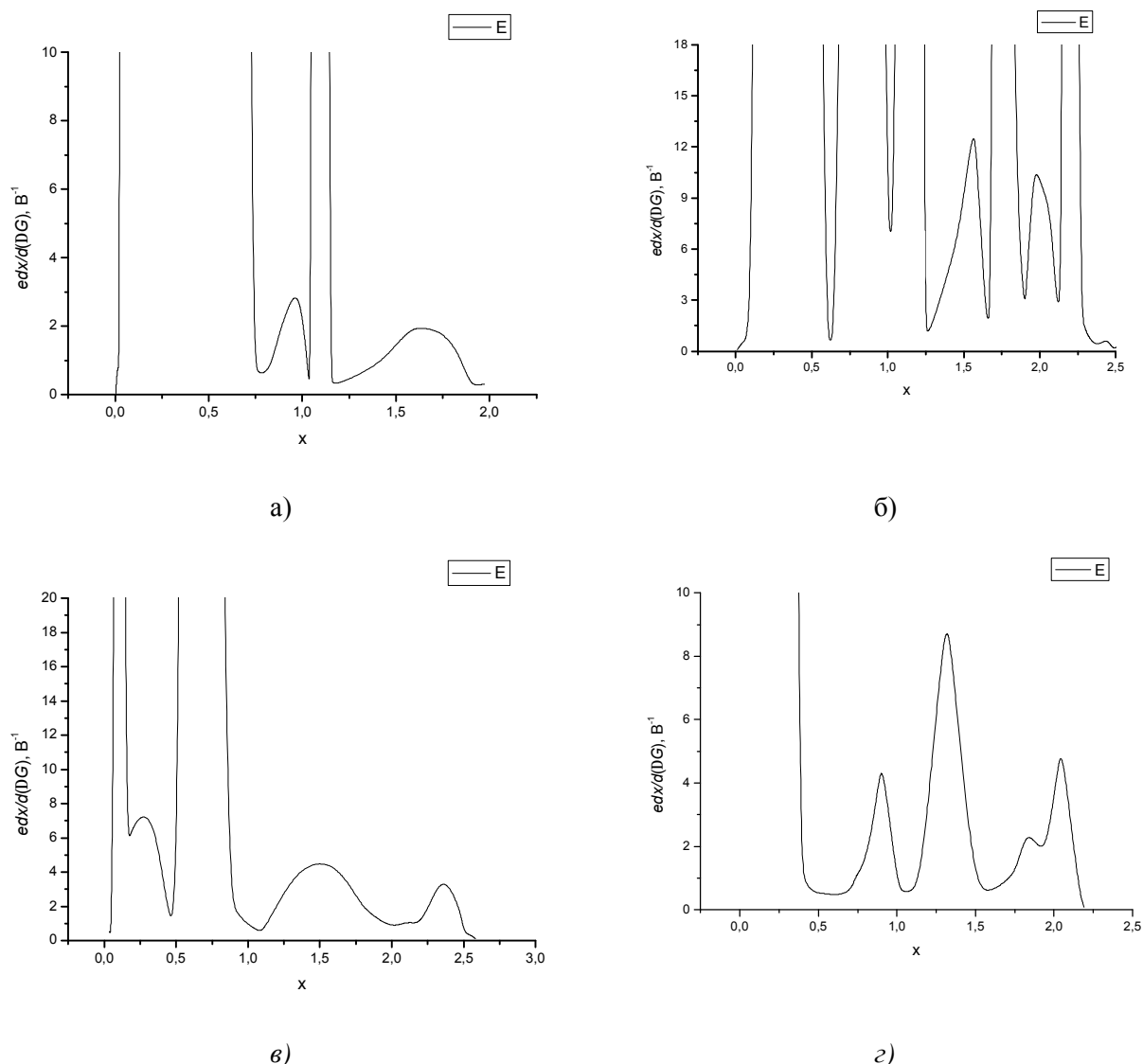


Рис.2. Диференціальна ємність як функції ступеня літієвого гостьового навантаження MCM-41<18-crown-6> зі 50%(а) та 100%(б) вмістом органічного кавітанда, а також і для MCM-41<12-crown-4> відповідно (в) і (г)

Достатньо обґрунтованою видається апроксимація, що для невисоких значень x ($0,1 < x < 1,6$) енергії взаємодій „гість-гість” (w) та “гість-господар” (E_0) можна вважати незалежними від x .

Тоді вигляд похідних $\frac{\partial(\Delta G(x))}{\partial x}$ в цьому концентраційному сегменті „гостьового” навантаження

(рис. 3) якраз і візуалізує характер “швидкості” зміни положення рівня Фермі впродовж інтеркаляції в досліджуваних матеріалах і спряженість з ним структури розрядної кривої. На цьому рисунку можна виділити такі основні закономірності:

– швидкість зміни положення рівня Фермі є осцилюючою функцією ступеня літієвого гостьового навантаження;

– максимуми на графіках швидкості зміни положення рівня Фермі є зростаючими функціями літієвого гостьового навантаження для наполовину заповнених наносот органічним кавітандом, і навпаки, спадними для 100 % вмісту краун-ефірів у молекулярно- гратковій структурі MCM-41.

Щоб зрозуміти поведінку зміни рівня Фермі в системі від вмісту гостя, x_7 в ній, проаналізуємо структуру її електронних станів. Власне електронні стани і визначають E_F під час заповнення їх електронами.

Важливою обставиною у формуванні електронного спектра є структура самого господаря. Його можна подати як пору, нехай з перерізом у вигляді квадрата зі стороною d (насправді переріз має форму шестикутника). Нехай сама пора – двовірна нескінченно глибока яма в площині XOY .

Тоді енергія електрона квантована і $E_{n_x n_y} = \frac{\hbar^2 p^2}{2md^2}(n_x^2 + n_y^2)$, ($n_x, n_y = 1, 2, \dots$). Рух електрона вздовж OZ нормалі до площини XOY вільний, тому $E(k_z) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$. Отже, загалом

$$E = E(k_z) + E_{n_x n_y} = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \frac{\hbar^2 p^2}{2md^2}(n_x^2 + n_y^2), \quad (2)$$

де перший доданок визначає появу так званих мінізон – зон для кожного стану з фіксованими (n_x, n_y). Густина станів, що відповідає таким енергетичним станам [17]:

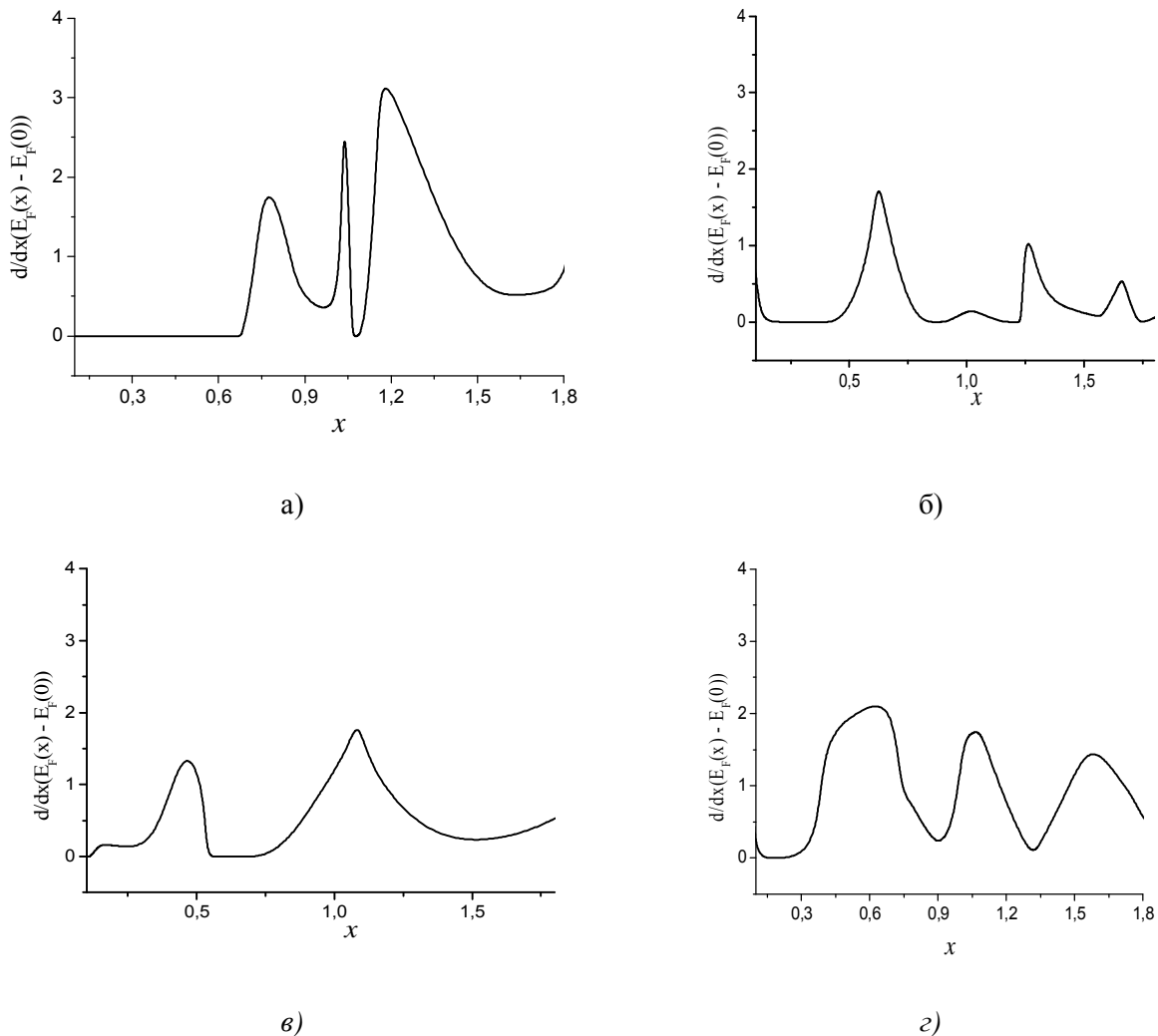


Рис.3. Характер „швидкості” зміни положення рівня Фермі впродовж інтеркаляції літієм MCM-41<18-crown-6> зі 50%(а) та 100%(б) вмістом органічного кавітанда, а також MCM-41<12-crown-4> відповідно (в) і (г)

$$g(E) = \frac{1}{p} \left(\frac{2m}{\hbar} \right)^{1/2} \frac{1}{d^2} \Theta(E - E_{n_x n_y}) \frac{1}{\sqrt{E}} \quad (3)$$

де $\Theta(x)$ – функції Хевісайда:

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases}$$

Приймаючи за основу таку енергетичну структуру і, головне, її мінізонний характер проаналізуємо реалістичнішу структуру:

1) потенціал утворений стінками, зрозуміло, скінченний. Врахування скінченності потенціалу, проте, не вплине на якісну енергетичну картину структури – її мінізонний характер;

2) поява гостя в тілі господаря привносить деякий потенціал і, отже, мовою прийнятого вище прямокутного потенціалу, дно потенціалу ями системи “господар-гість” буде зсунуте (якщо знехтувати можливою зміною геометричних розмірів пори чи спотворення природи руху електрона вздовж осі OZ). Причому величина такого зсуву залежатиме від величини вмісту x через взаємодію “гість-господар”. Це своєю чергою спричинить зсув енергетичних рівнів і за певних значень x , E_F може переходити з однієї (по n_x , чи n_y) зони n , в сусідню зону $n+1$, на границі якої $g(E)$ терпить розрив від приблизно 0 до ∞ .

Необхідно зазначити, якщо розташування мінізон в одномірній потенціальній ямі в одиницях $\frac{\hbar^2 p^2}{2md^2}$, $\sim n^2$ (1, 4, 9, ...), то у випадку двомірної потенціальної ями розташування в тих самих одиницях 2, 5 (8, 10, 13, 17, 18, ... причому серед них стани 5, 10, 17 – двократно вироджені). Отже, з порівняння двох випадків потенціальних ям у випадку двомірної ями основний стан вдвічі вищий, а 3-й, 4-й і 5-й збуджені стани значно щільніше розташовані, ніж аналогічні у одномірному потенціалі, тобто, загалом їх розташування на енергетичній шкалі складніше ніж параболічне. Тому і поведінка, наприклад, рівня Фермі, як функції x може мати нетривіальний характер.

На закінчення зазначимо, що отримані супрамолекулярні структури за своєю питомою ємністю (таблиця) істотно перевищують відповідний параметр для відомих на ринку катодних матеріалів.

Порівняльні характеристики питомої ємності наявних на ринку катодних матеріалів і синтезованих супрамолекулярних структур при розряді їх в літєвих джерел від 3 до 2,5 В

Супрамолекулярна структура	Значення питомої ємності (мА*год/г)
CF_x	150
MnO_2	160
<i>MCM-41(без проміжного господаря)</i>	130
<i>MCM-41<18-crown-6> зі 50% вмістом</i>	390
<i>MCM-41<18-crown-6> зі 100% вмістом</i>	1050
<i>MCM-41<12-crown-4> зі 50% вмістом</i>	360
<i>MCM-41<12-crown-4> зі 100% вмістом</i>	325

Висновки

1. Запропонована технологія дозволяє отримати дублетноматричні структури ієрархічної архітектури *MCM-41<crown>*, в яких субгосподарем являється молекулярно-граткова структура *MCM-41*, а проміжним господарем – 18-crown-6 та 12-crown-4.

2. Виявлена комплементарність 12-crown-4 до катіонів літію на початкових стадіях інтеркалювання, що зумовлює зростання енергії їхнього зв'язку.

3. Зростання питомої ємності для Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення у MCM-41<18-crown-6> зі 100% вмістом органічного кавітанду сягає 1050 мАгод/г, що є в сім разів вищим значенням порівняно з матрицею субгосподаря.

1. Скундин А.М., Ефремов О.Н., Ярмоленко О.В. Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов // Успехи химии. – 2002. – Т.71, № 4. – С. 378–397.
2. Modern battery technology / Ed. Tuck C. D. S. – New-York : Ellis Horwood, 1991. – 579 p.
3. Shao-Horn Yang, Osmialowski Steve and Quinn C. Horn Nano- FeS_2 for Commercial $LiOFeS_2$ Primary Batteries// Journal of The Electrochemical Society.–2002.– V.149. – P. A1499–A1502.
4. Quintin M., Devos O., Delville M.H., Campet G. Study of the lithium insertion–deinsertion mechanism in nanocrystalline $\gamma-Fe_2O_3$ electrodes by means of electrochemical impedance spectroscopy// Electrochimica Acta. – 2006. – V.51. – P. 6426–6434.
5. 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. №648. Хімія. – 2005. – Вип.12(35). – С. 242–245.
6. Churikov A.V., Zobenkova V.A. and Pridatko K.I. Lithium Intercalation into Titanium Dioxide Films from a Propylene Carbonate Solution// Russian Journal of Electrochemistry. – 2004. – V.40. – P. 63–68.
7. Апостолова Р.Д., Шана 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.
8. Мельников Б.И., Солонуха А.В., Шана Н.Н. Получение ультрамикродисперсных частиц диоксида титана эмульсионным способом// Вопросы химии и химической технологии. – 2000.– Т.3. – С. 19–21.
9. Grygorchak I., Myronyuk I., Micov M., Pidluzhna A., Ostapuk O. Gigantic Capacito-Energetic Parameters of Lithium-Intercalation Current Generation Reaction in Nanodispersed TiO_2 with Defective Structure// Acta Physica Polonica A.– 2010. – V.117. – P.189–194.
10. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. – Новосибирск: Наука. Сибирское предприятие РАН, 1998. – 333 с.
11. Стил Д.В., Этвуд Д.Л. Супрамолекулярная химия. В двух томах. – М.: Академкнига, 2007. – Том 1. – 480 с. Том 2. – 416 с.
12. Nagelberg S., Worrell W. L. Alkali-metal-intercalated transition metal disulfides: A thermodynamic model// Journal of Solid State Chemistry.–1981.– V.38. – P. 321–334.
13. McKinnon W. R., Haering R. R. Physical mechanisms of intercalation // Modern Aspects of Electrochemistry. – New York. – 1983. – №15. – P. 235 – 261.
14. Peter C.T. Novel Coassembly Route to Cu– SiO_2 MCM-41-like Mesoporous Materials// American Chemical Society. – 2004. – № 26. – P. 2879–2882.
15. Кабанов Б.Н. Катодное внедрение лития в графит, стеклоуглерод и алюминий / Б.Н. Кабанов, А.В. Чекавцев, П.И. Петухова, Н.Н. Томашова, И.Г. Киселев // Электрохимия. 1986. – Т.22, №3. – С.415–417.
16. Thompson A. G. Electrochemical studies of lithium intercalation in titanium and tantalum dichalcogenides // Phys. B + C. – 1980. – Vol. 99B. – № 1– 4. – P. 100 – 105.
17. Воробьев Л.Е., Е. Л. Івченко, Д.А. Фирсов, В.А. Шалыгин. Оптические свойства наноструктур. – СПб.: Наука, – 2001. – 189 с.