

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України

ВІСНИК

**Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника**

Фізика. Функціональні матеріали

№ 1

Видається з 2011 р.

Івано-Франківськ
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника
2011

Засновник – кафедра матеріалознавства і новітніх технологій фізико-технічного факультету

Друкується за ухвалою Вченої ради Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника (протокол № 6 від 29 червня 2011 р.)

Редакційна рада

В.В. Грещук	д-р філол. наук, проф. (голова ради)
В.І. Кононенко	д-р філол. наук, академік АПН України, проф.
Л.Е. Орбан	д-р психол. наук, проф.
В.І. Парпан	д-р біол. наук, проф.
Б.К. Остафійчук	д-р фіз.-мат. наук, чл.-кор. НАН України, проф.
С.М. Возняк	д-р філос. наук, проф.
В.Г. Матвішшин	д-р філол. наук, проф.
М.В. Кугутяк	д-р іст. наук, проф.
В.В. Луць	д-р юрид. наук, академік Правничої АН України, проф.
Д.М. Фреїк	д-р хім. наук, проф.

Редакційна колегія

І. М. Будзуляк	д-р фіз.-мат. наук, с. н. с. (голова колегії)
Б.К. Остафійчук	д-р фіз.-мат. наук, проф.
І.Ф. Миронюк	д-р хім. наук
Д.М. Фреїк	д-р хім. наук, проф.
М.О. Рувінський	д-р фіз.-мат. наук, проф.
І.А. Климишин	д-р фіз.-мат. наук, проф.
С.П. Новосядлий	д-р тех. наук, проф.
І.Т. Когут	д-р тех. наук, проф.
І. І. Григорчак (Львів)	д-р тех. наук
Д.В. Корбутяк (Київ)	д-р фіз.-мат. наук, проф.
П.І. Галій (Львів)	д-р фіз.-мат. наук, проф.
І.В. Гуцул (Чернівці)	д-р фіз.-мат. наук, проф.
Б.А. Лукіянець (Київ)	д-р фіз.-мат. наук, проф.
І.М. Гасюк	канд. фіз.-мат. наук, доц.
В.О. Коцюбинський	канд. фіз.-мат. наук, доц.
Л.І. Никируй	канд. фіз.-мат. наук, доц.
Л.С. Яблонь	канд. фіз.-мат. наук, доц. (відповідальний секретар), e-mail: yablon_lyubov@ukr.net

Адреса редакційної колегії:

Кафедра матеріалознавства і новітніх технологій фізико-технічного факультету
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
76025, Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57

Вісник Прикарпатського університету. Серія: Фізика. Функціональні матеріали. 2011. Вип. 1. 97 с.

У віснику висвітлюються результати наукових досліджень з актуальних проблем фізичного матеріалознавства; фізики і хімії поверхні; інформаційних технологій; магнітна та електронна структура твердих тіл; наносистеми, наноструктури, нанотехнології; матеріали електронної техніки. Вісник розрахований на науковців, викладачів, аспірантів, студентів, учителів фізики.

Newsletter of Precarpathian University. Physics. Functional materials. 2011. Issue 1. 97 p.

The results of scientific researches of urgent problems of physical materials; physics and chemistry of surfaces; information technology; magnetic and electronic structure of solids; nanosystems, nanostructures, nanotechnology; materials electronic devices discussed in almanac. The almanac is designed for the science officers, teachers, post-graduate students, students, teachers of physics.

УДК 621.315.592

М.Я. Сегін, І.М. Будзуляк, Б.К. Остафійчук, О.В. Морущко, Л.С. Яблонь

ЛІТІЄВІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ НА ОСНОВІ ЛАЗЕРНО МОДИФІКОВАНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

На підставі комплексних досліджень нанодисперсного діоксиду титану встановлено оптимальні умови його лазерної модифікації, за яких даний матеріал забезпечує високі питомі ємнісні характеристики літійових джерел струму.

Установлені зміни морфології та структури нанорозмірного TiO_2 , викликані дією лазерного опромінення ($\tau_i = 15$ нс, $\lambda = 1,06$ мкм) залежно від тривалості опромінення та енергії в імпульсі. Досліджений ефект впливу лазерного опромінення з енергією в область прозорості TiO_2 на його фононні спектри, які на даний час є маловивченими. Важливими факторами, які впливають на частотне положення фононних піків нанокристалічного TiO_2 , можуть бути вакансії в кисневій підгратці та внутрішні мікронапруження. Показано, що вказані структурні перетворення істотно впливають на ступінь інтеркаляції літію в TiO_2 . Встановлені оптимальні режими лазерного опромінення нанодисперсного TiO_2 (енергія в імпульсі $E = 0,02$ Дж, тривалість імпульсу $\tau = 15$ нс, частота слідування імпульсів $f = 28$ Гц, тривалість опромінення 4,5 хв), за яких питомі енергетичні характеристики ЛДС, сформованих на його основі, зростають на 40–45 %.

Ключові слова: діоксид титану, рентгеноструктурний аналіз, ступінь інтеркаляції, рутил, анатаз, лазерне опромінення, питома ємність.

Вступ

Унікальні властивості наноматеріалів, зокрема такі, як велика питома поверхня та видозмінена кристалічна структура й зонна будова, є причиною інтенсивних досліджень можливості їх застосування в літійових джерелах струму (ЛДС). Особлива увага в цьому ракурсі зосереджена на нанодисперсних матеріалах із розупорядкованою структурою, застосування яких призводить до збільшення питомої ємності, зменшення перенапруги й покращення кінетичних і термодинамічних параметрів процесу інтеркаляції іонів літію. Причина позитивного впливу розупорядкування оксидів перехідних металів на їх електрохімічні характеристики полягає в збільшенні числа гостьових позицій та зміні їх енергетичних характеристик. Наявність структурних дефектів, особливо поверхневих, у нанодисперсних електродних матеріалах приводить до стабілізації розрядних кривих без помітних змін структури наночастинок.

Специфічні особливості електрохімічної інтеркаляції, зокрема можливість зміни кристалічної структури матеріалу-“господаря”, яка залежить не тільки від співвідношення розмірів частинок матеріалу-“гостя” і відповідних гостьових позицій у матеріалі-“господарі”, але й від характеру взаємодії в системі “господар”-“гість”, накладають відповідні вимоги до властивостей матеріалу-“господаря” як до катодного матеріалу ЛДС. Серед таких матеріалів особливе місце займає діоксид титану, у якому шляхом забезпечення певних умов синтезу й модифікації можна реалізувати різну структуру й морфологію, що дозволяє керувати параметрами процесу інтеркаляції. Його нанодисперсні форми через наявність великої кількості термодинамічно вигідних “гостьових” позицій для літію, розташованих у кристалоструктурних каналах, можуть слугувати перспективним активним катодним матеріалом ЛДС.

Одним з ефективних способів впливу на стан “гостьових” позицій у нанодисперсному TiO_2 може виявитися лазерне опромінення, яке завдяки своїм специфічним властивостям дозволяє вибірково впливати на стан поверхні та дефекти структури. У зв'язку із цим особливий інтерес представляє дослідження впливу лазерного опромінення на активацію існуючих та створених нових дефектів, які служать “гостьовими” позиціями. Очевидно, що лазерне опромінення нанодисперсного TiO_2 призведе до підвищення густини поверхневих дефектів у порівнянні з неопроміненим, оскільки внаслідок появи градієнта термопружних напруг відбудеться міграція дефектів до поверхні зразка, тобто появляться додаткові “гостьові” позиції. Незважаючи на численні роботи з дослідження шляхів удосконалення традиційних катодних матеріалів ЛДС, у літературі відсутні відомості про застосування катодного матеріалу для ЛДС на основі лазерно

опроміненого діоксиду титану. Тому актуальною виявилася задача дослідження впливу лазерного опромінення на структуру нанорозмірного TiO_2 та оптимізації режимів опромінення для підвищення ефективності використання даного матеріалу як катодного матеріалу у ЛДС. Розвиток робіт у цьому напрямі дасть можливість отримати новий катодний матеріал, а також з'ясувати вплив лазерного опромінення катодних матеріалів на основі TiO_2 на термодинаміку й кінетику процесів інтеркаляційного струмоутворення.

Результати та обговорення

У роботі досліджено вплив лазерного опромінення на стан поверхні, структурні перетворення та енергетичний спектр нанодисперсного діоксиду титану й зумовлені ними закономірності перебігу інтеркаляційних процесів у ЛДС залежно від умов і режимів лазерної обробки його як катодного матеріалу.

Лазерне опромінення здійснювалось імпульсним лазером, що працював у режимі модульованої добротності ($\tau = 15$ с, енергія в імпульсі $E = 0,01\text{--}0,04$ Дж, частота слідування імпульсів $f = 0\text{--}60$ Гц). Структурні перетворення нанодисперсного TiO_2 , ініційовані лазерною модифікацією, досліджувалися на дифрактометрі ДРОН-4-07 із фокусуванням рентгенівських променів за схемою Бреґга–Брентано у випромінюванні мідного анода та з Ni-фільтром у геометрії відбивання. Обробка рентгенограм проводилася методом Рітвелда за допомогою програмного пакета FullProf. Морфологію частинок вихідного та опроміненого лазером TiO_2 вивчали з допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (прилад JEM-100 CX II). Прискорююча напруга під час його роботи складала 100 кВ. Для отримання інформації про фізичні процеси, що протікають при нагріванні в досліджуваних зразках, використовувалися методи термічного аналізу: динамічна термогравіметрія (ТГ); диференціальний термічний аналіз (ДТА) і диференціальна зміна маси (ДТГ). Запис кривих ТГ, ДТА і ДТГ проводився автоматично на установці синхронного термічного аналізу STA 449 F3 “Jupiter” фірми NETZSCH у режимі лінійного нагріву зі швидкістю 10 град/хв, до температури 1 000°C. Дослідження спектрів комбінаційного розсіювання нанодисперсного діоксиду титану проводилися за допомогою потрійного спектрометра T64000 Jobin-Yvon (1 800 лін/мм, роздільна здатність ≈ 1 см⁻¹) у геометрії зворотного розсіювання, використовуючи лінію 488 нм аргон-криптонового лазера. З метою усунення локального перегріву зразків, потужність лазерного випромінювання не перевищувала 1 мВт/см².

Електрохімічні комірки виготовлялися та досліджувалися за методикою, описаною в [1]. Як електроліт використовувався одномолярний (1М) розчин солі тетрафторборату літію (LiBF_4) в γ -бутиролактоні, який забезпечує водночас хімічну та електрохімічну стійкості анод-катодної пари в процесі роботи комірки. Частотна дисперсія комплексного імпедансу аналізувалася в діапазоні $10^2\text{--}10^5$ Гц із використанням амплітудно-частотного аналізатора “Autolab PGSTAT 12” (Голландія). Розрахунок параметрів елементів еквівалентної схеми здійснювався в автоматичному режимі за допомогою комп'ютерної програми “ZView-2”.

У роботі досліджувався вплив лазерного опромінення нанодисперсного діоксиду титану анатазної й рутильної модифікації, а також їх суміші на фазовий склад і розмір досліджуваних частинок (табл. 1).

Таблиця 1

Фазовий склад і розмір досліджуваних частинок

№ п/п	Зразок	Фазовий склад, мас., %		Середній розмір частинок, нм
		Анатаз, %	Рутил, %	
1	TiO_2 , к-рн “Aldrich”	100	–	80
2	TiO_2 , к-рн “Aldrich”	100	–	< 25
3	TiO_2 Pure [®] 706, ф-ма “Dupon”	–	100	100
4	TiO_2 , марка “Degussa P25”	75	25	85 та 25

Аналіз отриманих дифрактограм указав на порушення координації атомів титану й кисню в анатазі концерну “Aldrich” (середній розмір частинок становив 80 нм). Подібні трансформації структури допускають флуктуації кутів і довжин зв'язку O – Ti – O, двограних кутів кисневих октаєдрів і взаємних розміщень останніх у ґратці оксиду. Порушення координації атомів, найбільш імовірно, пов'язане з виникненням у приповерхневому шарі полів термопружних напруг унаслідок теплової дії лазерного променя. Поглинута тепла енергія призводить до

зміни параметрів ґратки, оскільки відбуваються незворотні зміни в системі дефектів, що, у свою чергу, впливає на розміри та зарядовий стан “гостьових” позицій. У табл. 2 наведено зміни параметрів ґратки TiO_2 та величини “гостьового” навантаження залежно від тривалості лазерного опромінення при фіксованій енергії (0,02 Дж) в імпульсі.

Таблиця 2

Структурні параметри та величина “гостьового” навантаження лазерно опроміненого нанокристалічного діоксиду титану (зразок № 1)

№ зразка	Час опромінення, хв	Параметри ґратки, Å		“Гостьове” впровадження Li^+
		<i>a</i>	<i>c</i>	
1	0	3,7756	9,4921	3,5
2	1	3,7755	9,4920	1,5
3	3	3,7754	9,4919	2,75
4	5	3,7796	9,5013	4,31
5	7	3,7757	9,4925	2,15
6	9	3,7831	9,5174	1,65
7	11	3,7749	9,4898	1,7
8	15	3,7841	9,5177	1,88

Установлено, що на залежності ширини рефлексу від тривалості опромінення при фіксованій енергії в імпульсі $E = 0,02$ Дж при $t = 5$ хв спостерігається мінімум (рис. 1), при цьому кількість упроваджених у структуру катодного матеріалу іонів літію є максимальною ($x = 4,31$) (рис. 2) [1]. Отже, поглинання лазерного випромінювання призводить до зменшення напружень між кристалітами внаслідок формування дислокацій на границях, виокремлення поверхневих зерен та формування канално-пористої морфології поверхні частинки, що полегшує підведення іонів літію до впровадження в структуру.

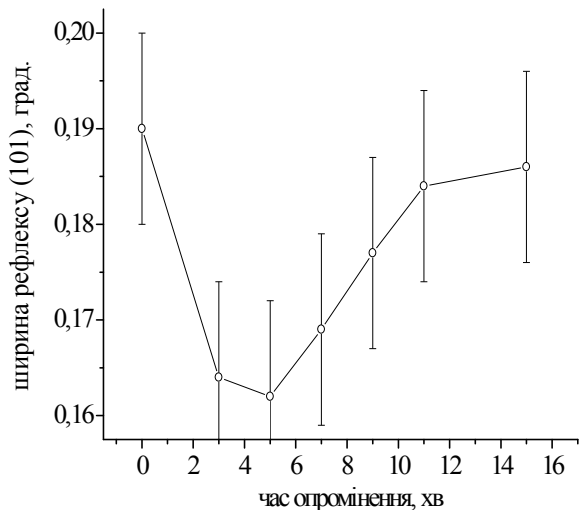


Рис. 1. Ширина рефлексу залежно від часу опромінення лазером діоксиду титану

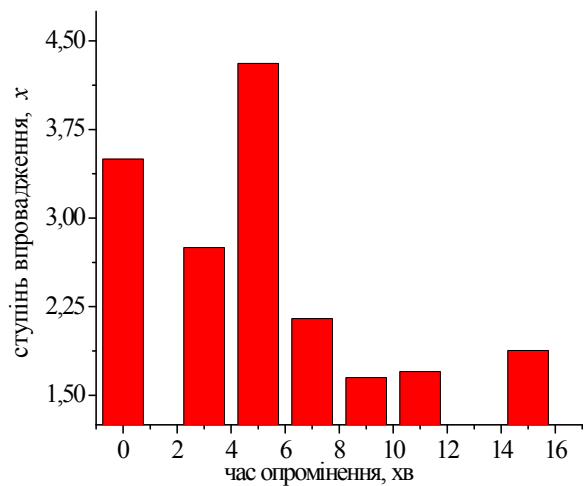


Рис. 2. Ступінь “гостьового” літійового впровадження на структуру TiO_2 залежно від часу опромінення лазером діоксиду титану

Експериментально встановлено, що питомі енергетичні параметри ЛДС, виготовлених на основі опромінених нанодисперсних модифікацій TiO_2 , істотно залежать від енергії в імпульсі та тривалості лазерної обробки [2]. Тому для наступних досліджень нанодисперсні матеріали піддавалися лазерному опроміненню при різних енергіях в імпульсі.

Величини параметрів елементарної комірки, області когерентного розсіювання (ОКР) та величини “гостьового” навантаження лазерно опроміненого TiO_2 анатазної форми концерну “Aldrich” (розмір частинок < 25 нм) для різних енергій в імпульсі при тривалості опромінення в інтервалі 3–7 хв наведені в табл. 3. Рентгеноструктурний аналіз (похибка експерименту

Зміна параметрів ґратки і величини “гостьового” навантаження для катодів на основі TiO_2 (анатаз) унаслідок лазерного опромінення

Енергія в імпульсі, Дж	Час опромінення, хв	Параметри ґратки, нм		“Гостьове” навантаження Li^+	ОКР, нм
		<i>a</i>	<i>c</i>		
0	0	0,37884	0,95086	1,87	9,5
0,02	3	0,37870	0,95056	2,08	9,4
0,03	3	0,37877	0,95044	2,05	9,6
0,04	3	0,37876	0,95041	1,65	9,4
0,02	5	0,37878	0,95039	2,65	9,3
0,03	5	0,37872	0,95054	2,32	9,4
0,04	5	0,37866	0,95016	1,47	9,4
0,02	7	0,37873	0,95047	1,57	9,3
0,03	7	0,37878	0,95055	3,28	9,4
0,04	7	0,37871	0,95042	2,71	9,4

$\pm 0,0001-0,0005 \text{ \AA}$) вихідного й лазерно модифікованого TiO_2 вказує на те, що розміри сталих тетрагональної ґратки, як правило, зменшуються при збільшенні енергії в імпульсі (рис. 3), причому для анатазу, опроміненого протягом 3 хв, залежність параметра *a* від енергії в імпульсі має ступінчастий характер при загальному зменшенні *a* (рис. 3, а). Аналогічний характер поведінки властивий і для параметра *c* при тривалості опромінення 5 хв (рис. 3, б). Такі флуктуації довжин зв'язку $\text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-}$ відбуваються через наявність значних залишкових напруг після опромінення, причому одночасне зменшення обох параметрів може свідчити про пружний характер трансформації ґратки. При цьому слід відмітити, що середній розмір ОКР для різних режимів лазерного опромінення практично не змінювався. Зазначимо, що зростанню відносного розширення інтеркальованих локальних об'ємів у наночастинках анатазу та рутилу при

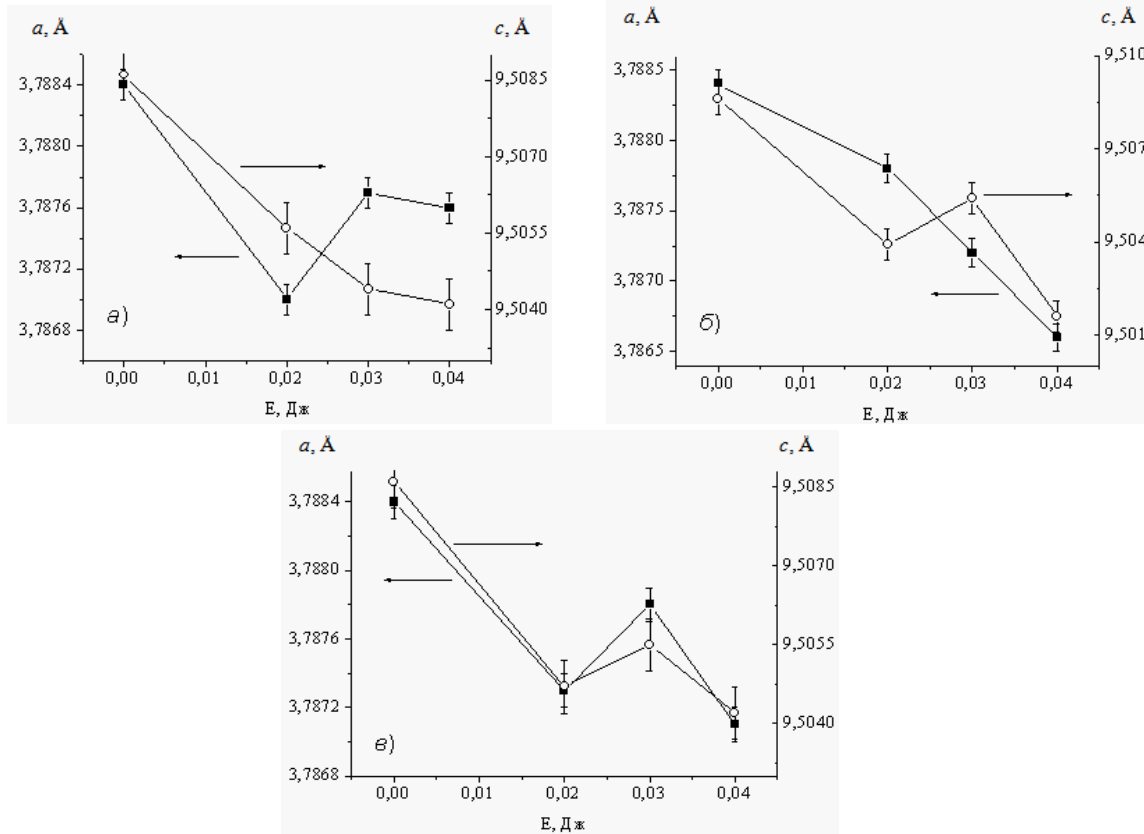


Рис. 3. Параметри елементарної комірки анатазу концерну “Aldrich” після лазерного опромінення для різних енергій в імпульсі та тривалості опромінення: а) 3 хв; б) 5 хв; в) 7 хв

впровадженні літію сприяють саме менші значення параметрів комірок нанокристалічного діоксиду титану.

Методами ТГ, ДТА і ДТГ для вихідного й лазерно опроміненого TiO_2 анатазної форми (розмір частинок < 25 нм) показано, що максимальне зменшення маси (рис. 4) відбувається в області низьких температур ($T < 473$ К) (крива ДТГ) за рахунок видалення адсорбованої води [3]. Ендотермічний ефект у вузькому інтервалі температур 570–600 К не супроводжується суттєвою зміною маси і, очевидно, пов'язаний з утратою структурованої води. З порівняння кривих утрати маси бачимо, що значна доля маси зразків утрачається при температурах < 640 К. Починаючи з 650 К, спостерігається екзотермічний ефект (рис. 4, крива ДТА), що, ймовірно,

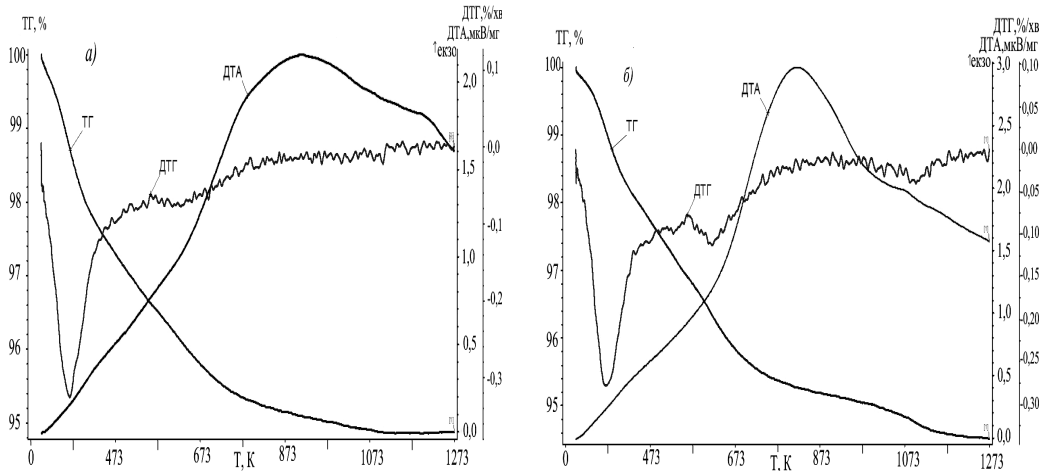


Рис. 4. Криві термічного аналізу вихідного (а) і лазерно опроміненого ($E = 0,03$ Дж) (б) катодних матеріалів (анатаз)

спричинено кристалізацією аморфної фази TiO_2 в анатаз. Слід відмітити, що в лазерно опроміненому матеріалі такий перехід відбувається швидше, ніж у неопроміненому (рис. 4, крива ДТА), тобто лазерне опромінення ініціює кристалізацію TiO_2 в анатазну форму. З метою контролю кристалічної структури проведено рентгенівський дифракційний аналіз даних матеріалів за кімнатної температури та підданих термічній дії при температурах 920 К і 1120 К у тих же умовах, що й на установці синхронного термічного аналізу (рис. 5). Як показав рентгенофазний аналіз, даний екзотермічний ефект не супроводжується фазовим переходом анатаз \rightarrow рутил. Незначна втрата маси за температури вищої за 1 070 К (рис. 4, б) відбувається за рахунок утворення вакансій у кисневій підгратці рутилу, про наявність фази якого свідчать рентгенограми на рис. 5. Поглинання теплової енергії нанодисперсним TiO_2 вище температури 973 К викликає не спіканням анатазної та рутильної складової діоксиду титану, про що свідчать рентгеноструктурні дослідження. Загальна втрата маси при нагріванні до 1 273 К складала 5 мас. % для вихідного і близько 5,5 мас. % для лазерно опроміненого матеріалу.

Методом комбінаційного розсіювання світла (КРС) визначено, що в експериментальному спектрі КРС спостерігаються $3E_g$ неполярні моди з частотним положенням $143, 197$ і 639 cm^{-1} (позначені на рис. 6 як $E_g(1), E_g(2)$ і $E_g(3)$, відповідно), $2B_{1g}$ неполярні моди при ~ 399 і ~ 519 cm^{-1} і A_{1g} мода при ~ 513 cm^{-1} . Фононні B_{1g} моди поблизу ~ 513 і ~ 519 cm^{-1} спектрально добре розділяються лише за низької температури [4]. У нашому випадку для неопроміненних зразків анатазної модифікації TiO_2 частотне положення фононної смуги $E_g(1)$ моди дорівнює 145 cm^{-1} , а зі збільшенням енергії опромінення зменшується частота $E_g(1)$ фононної моди від $145,0$ до ~ 143 cm^{-1} . Такий ефект може бути зумовлений збільшенням поверхневих напружень, нестехіометрією хімічного складу й зміною параметра ґратки. З рис. 7 видно, що при збільшенні енергії лазерного опромінення TiO_2 до $0,04$ Дж має місце зростання інтегральної інтенсивності всіх фононних смуг. Інтенсивність смуги $E_g(1)$ моди зростає майже на порядок (рис. 7), а B_{1g} і $E_g(2)$ мод – у $\sim 1,7$ раз. Такий ефект домінуючого значного зростання інтенсивності $E_g(1)$ моди може бути зумовлений покращенням структурного упорядкування TiO_2 в областях структури, що з'єднує октаедри TiO_6 . Однією з основних причин значного уширення B_{1g} і $E_g(3)$ фононних мод у спектрі КРС є наявність дефектів у малих кристалитах, що вказує на їх високу чутливість до дефектів у порівнянні з інтенсивною 143 cm^{-1} $E_g(1)$ модою.

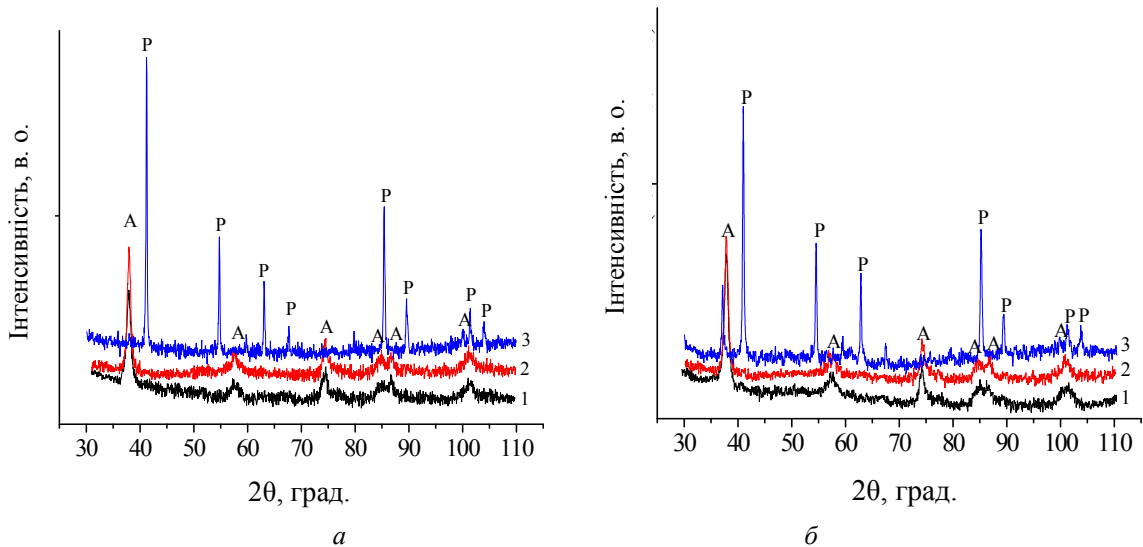


Рис. 5. Порівняльні рентгенограми *а*) вихідного та *б*) опроміненого лазером з енергією в імпульсі 0,03 Дж TiO_2 (анатаз): 1 – за кімнатної температури, 2 – температура 920 К, 3 – температура 1120 К

Дослідження впливу лазерного опромінення на питомі ємнісні й енергетичні параметри комірок, сформованих на основі модифікованого TiO_2 , показали, що величина енергії в імпульсі істотно впливає на хід розрядних кривих указаних комірок (табл. 1). Як видно з рис. 8, усі розрядні криві для зразків, опромінені лазером, характеризуються широкою ділянкою з

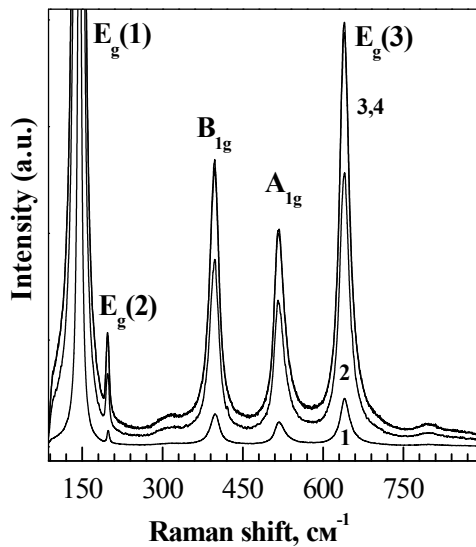


Рис. 6. Спектри КРС TiO_2 вихідного (крива 1) і опроміненого лазерним випромінюванням з енергією 0,02, 0,03, 0,04 Дж (криві 2, 3, 4, відповідно). $T = 300 \text{ K}$. $\lambda_{36} = 488,0 \text{ nm}$

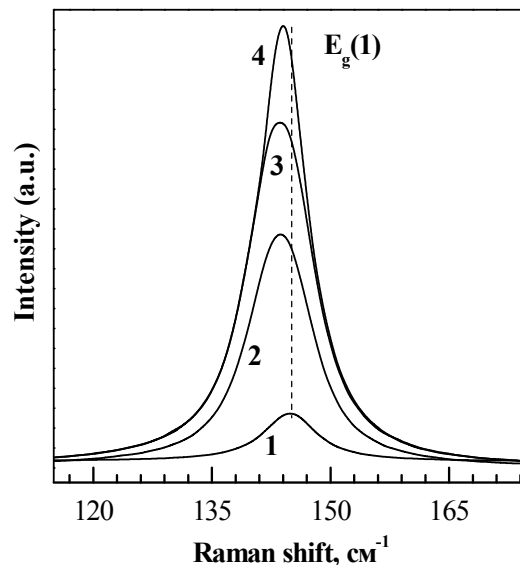


Рис. 7. Спектри КРС $E_g(1)$ моди TiO_2 вихідного (крива 1) і опроміненого лазерним випромінюванням з енергією 0,02, 0,03, 0,04 Дж (криві 2, 3, 4, відповідно). $T = 300 \text{ K}$. $\lambda_{36} = 488,0 \text{ nm}$

досить стабільним значенням напруги. Плато на розрядній кривій, імовірно, обумовлене фазовим переходом першого роду. Встановлено, що для діоксиду титану опроміненого лазерними імпульсами з енергією 0,02 Дж упродовж 4,5 хв значення питомої ємності досягає 1782,00 А·год/кг (табл. 4), що значно переважає значення питомої ємності для вихідного матеріалу. Такий результат, найбільш імовірно, викликаний значними змінами всіх членів термодинамічного рівняння Нагельберга для хімпотенціалу впровадженого літію внаслідок імпульсного лазерного опромінення. У цьому випадку зростає також роль міжзеренних границь як можливих шляхів покращення дифузійного проникнення літію в структуру в процесі інтеркаляції іонів літію.

Розрядні характеристики електрохімічних комірок

Енергія в імпульсі E, Дж	Час опромінення, хв	Питома ємність, А·год/кг	Питома енергія, Вт·год/кг
0	0	1 053,49	2 504,14
0,02	4,5	1 782,00	3 809,07
0,02	5	790,00	1 753,54
0,02	5,5	662,50	1 507,63
0,03	4,5	662,50	1 507,63
0,03	5	950,00	2 150,48
0,03	5,5	731,82	1 665,67
0,04	4,5	1 252,08	2 548,50
0,04	5	1 097,83	2 273,70
0,04	5,5	1 477,97	3 251,53

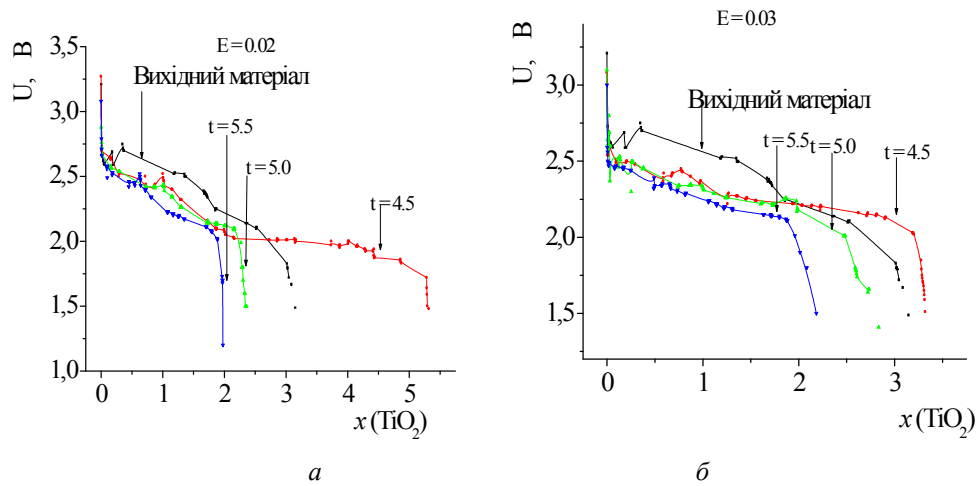


Рис. 8. Розрядні криві електрохімічних комірок з катодами на основі діоксиду титану, опроміненого лазером протягом 4,5 хв, 5,0 хв, 5,5 хв при енергії: а) E = 0,02 Дж; б) E = 0,03 Дж

Для з'ясування особливостей перебігу електрохімічних процесів при впровадженні іонів літію в модифіковані матеріали використано метод імпедансної спектроскопії [5]. Для отриманих спектрів імпедансу було підібрано еквівалентну схему (рис. 9), яка добре описує поведінку досліджуваних електрохімічних систем у всьому досліджуваному діапазоні частот. Серія послідовно включених ланок $R_1 \parallel C_1$, $R_2 \parallel C_2$, $R_3 \parallel C_3$ і $R_4 \parallel C_4$ відображає перенесення заряду відповідно через границю розчин | пасивний шар, через пасивний шар, через границю пасивний шар | інтеркалат і через границю зерен. Однак, оскільки на спектрі не спостерігалось

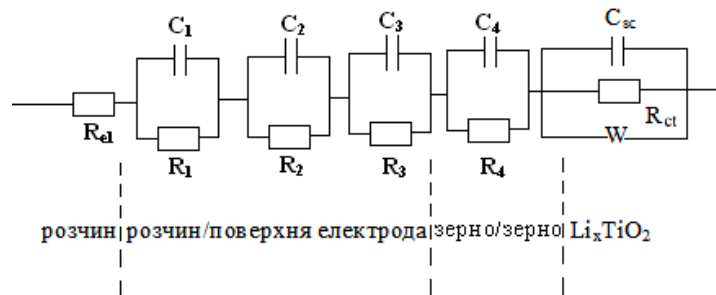


Рис. 9. Еквівалентна схема, яка моделює спектри імпедансу TiO_2 - і Li_xTiO_2 -електродів

чіткого розділення вкладу кожної з ланок у загальний імпеданс, присвоєння кожній із ланок певного електрохімічного процесу є значною мірою умовним. Ланка $C_{sc} \parallel R_{ct} \parallel W$ пов'язана з переносом заряду через шар діоксиду титану. Опір R_{ct} відображає, вірогідно, перенесення власних носіїв в об'ємі електрода, тобто зумовлений електронною провідністю матриці. Дифузійний імпеданс W обумовлений концентраційною поляризацією при входженні літію в TiO_2 . Нарешті, елемент C_{sc} представляє собою електричну ємність матриці, яка включає в себе ємність об'ємного просторового заряду (ОПЗ) в TiO_2 і геометричну ємність цього шару. Слід зазначити, що похибка щодо кожного параметра не перевищувала 10 %.

Електрохімічні характеристики лазерно опроміненого TiO_2 (зразок № 2) для різних енергій в імпульсі (інтервал тривалості опромінення 3–7 хв) наведені в табл. 5. У процесі розряду ЛДС суттєво змінюються стан і склад нанодисперсного TiO_2 -катода, причому кінетика катодних процесів для різних режимів опромінення різна, що істотно впливає на характер розрядних кривих. Розрядні криві комірок (рис. 10) практично впродовж усього розряду монотонно спадають без суттєвих флуктуацій напруги. Розряд густиною струму 20 мкА/см^2 указує на те, що у випадку лазерно опроміненого TiO_2 ємність зростає порівняно з вихідним (табл. 5), при цьому спостерігається невелике підвищення розрядної напруги.

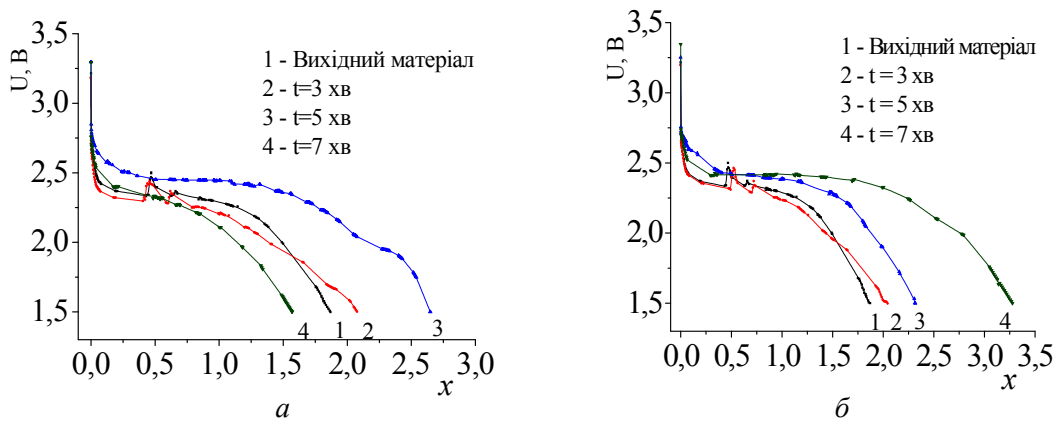


Рис. 10. Залежність напруги (U) електрохімічних комірок, сформованих на основі лазерно опроміненого TiO_2 енергією $E = 0,02 \text{ Дж}$ (a), $E = 0,03 \text{ Дж}$ (b) від концентрації (x) інтеркальованого літію

Таблиця 5

Зміна питомих енергетичних характеристик TiO_2 в результаті лазерного опромінення

Енергія в імпульсі E , Дж	Час опромінення, хв	Питома ємність, А·год/кг	Питома енергія, Вт·год/кг
0	0	626,52	1 403,39
0,02	3	696,43	1 525,18
0,02	5	887,50	2 076,75
0,02	7	526,14	1 157,50
0,03	3	685,83	1 501,98
0,03	5	776,14	1 862,73
0,03	7	1 098,08	2 415,77
0,04	3	551,14	1 267,61
0,04	5	492,05	1 131,71
0,04	7	907,70	1 996,92

Вплив режимів лазерної модифікації на початкові значення електронної провідності матриці R_{ct} та характер її поведінки при зміні концентрації впровадженого літію зображений на рис. 11, a . Істотна відмінність поведінки опору R_{ct} при зміні x для вихідного й модифікованих матеріалів зумовлена значною мірою різною вихідною структурою цих матеріалів, зокрема величиною параметрів ґратки, тобто густиною та топологією енергетичних станів поблизу рівня Фермі. Зростання ступеня інтеркаляції призводить до зменшення величини ємності

C_{sc} області, обмеженої просторовим зарядом, причому залежність $C_{sc} = f(x)$ має лінійний характер (рис. 11, б). Порівняно низькі значення опорів R_{ct} , а також високі значення ємності C_{sc} сприяють підвищенню потужності при розряді літійового елемента.

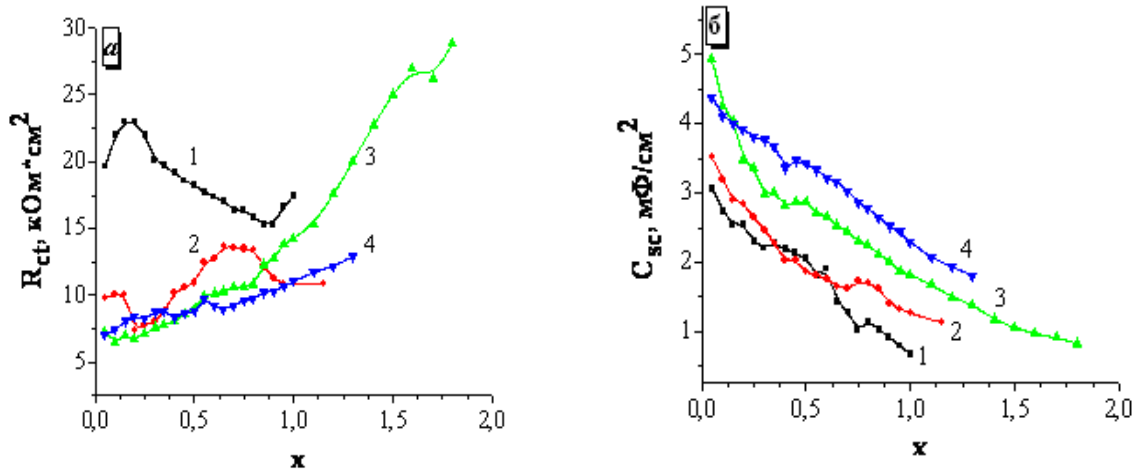


Рис. 11. Залежність опору R_{ct} (а) та ємності C_{sc} (б) області, обмеженої об'ємним просторовим зарядом, модифікованого лазером TiO_2 ($E = 0,03$ Дж) від величини "гостьового" навантаження (x): 1 – вихідний; 2 – опромінений 3 хв; 3 – опромінений 5 хв; 4 – опромінений 7 хв

З експериментально вимірених значень рівноважних електродних потенціалів побудовано залежності зміни енергії Гіббса, реакції інтеркалювання катіонами літію та диференціальної ємності від концентрації "гостьового" компонента (рис. 12) [6]. Плато на $\Delta G(x)$ для лазерно опроміненого нанодисперсного TiO_2 в інтервалі $1,05 < x < 1,58$ ($0,9 < x < 1,8$ для вихідного TiO_2) і пов'язані з ними нескінченні розриви на залежностях $F\partial x/\partial(\Delta G)$ указують на фазові переходи I роду. Природу фазових переходів в околі $x = 0,4$ та $x = 0,7$ (рис. 12, б) можна пояснити переходами II роду типу "лад-безлад" у "гостьовій" підсистемі, які зумовлені перезаселенням "гостьового" літію з тетраедричних позицій в октаедричні.

Крім анатазу, для порівняння, використовували нанодисперсні матеріали рутильної модифікації та суміші анатазу й рутилу (табл. 6) [7]. Зразки відрізняються середнім розміром частинок (табл. 1).

Таблиця 6

Розрядні характеристики електрохімічних комірок, виготовлених на основі рутилу марки "Dupon R706" та TiO_2 (анатаз + рутил) марки "Degussa P25"

Енергія в імпульсі, Дж	Час опромінення, хв	Рутил	Анатаз + Рутил
		Питома енергія, Вт·год/кг	Питома енергія, Вт·год/кг
0	0	523	1 338
0,02	3	533	1 072
0,02	5	464	719
0,02	7	632	656
0,03	3	676	1 743
0,03	5	492	1 099
0,03	7	608	704
0,04	3	580	941
0,04	5	735	1 068
0,04	7	601	1 018

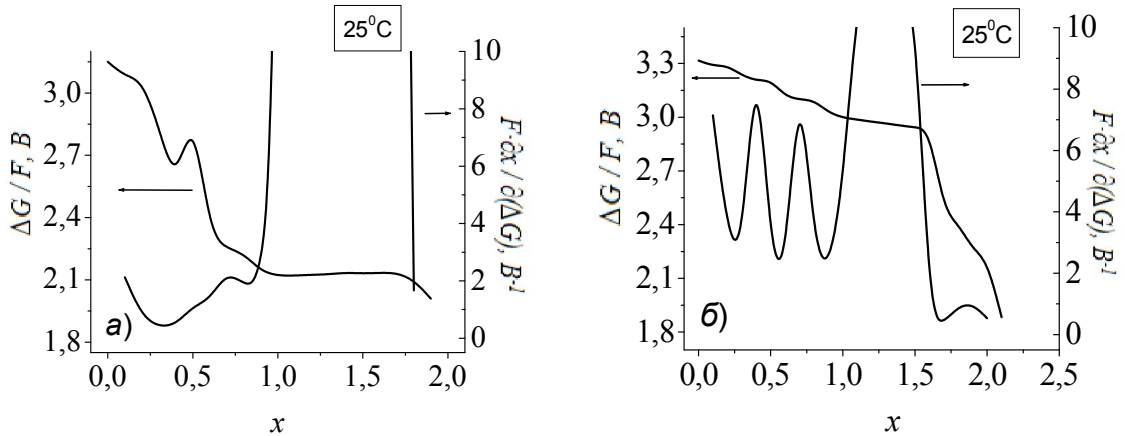


Рис. 12. Залежність зміни енергії Гіббса та диференціальної ємності електрохімічних комірок від концентрації впровадженого літію, виготовлених на основі вихідного (а) і лазерно опроміненого ($E = 0,03$ Дж) (б) катодних матеріалів (анатаз)

Висновки

1. Установлені закономірності зміни величини сталих ґратки нанодисперсного TiO_2 внаслідок лазерного опромінення. Методом рентгеноструктурного аналізу показано, що збільшення енергії в імпульсі, як правило, призводить до їх зменшення.

2. Виявлено, що лазерне опромінення катодного матеріалу на основі TiO_2 призводить до зростання концентрації приповерхневих дефектів унаслідок появи градієнта термопружних напруг, про що свідчить значне уширення фононних мод B_{1g} і $E_g(3)$.

3. З'ясовані причини стабільності розрядної кривої та зростання розрядної ємності ЛДС на 45–47 % при використанні як катода лазерно опроміненого TiO_2 . Вони пов'язані із формуванням додаткових “гостьових” позицій, оскільки внаслідок появи градієнта термопружних напруг точкові дефекти набувають енергії, достатньої для їх міграції на поверхню.

4. Трансформація діаграм Найквіста для досліджуваних систем при зростанні величини “гостьового” навантаження (зменшення дугоподібної ділянки та розширення інтервалу частот, при яких спостерігається пряолінійна ділянка) зумовлена переходом від кінетичного до дифузійного контролю.

5. Установлені оптимальні режими лазерного опромінення нанодисперсного TiO_2 (енергія в імпульсі $E = 0,02$ Дж, тривалість імпульсу $\tau = 15$ нс, частота слідування імпульсів $f = 28$ Гц, тривалість опромінення 4,5 хв), при яких питомі енергетичні характеристики ЛДС, сформованих на його основі, зростають на 40–45 %.

6. Показано, що оптимальними експлуатаційними параметрами володіє катодна речовина з нанодисперсного TiO_2 (середній розмір частинок < 25 нм), опроміненого протягом 5,5 хв при енергії 0,04 Дж. Максимальне значення питомої ємності та питомої енергії, яке досягається при використанні такого катода ЛДС, становить 1171,60 А·год/кг та 2659,51 Вт·год/кг відповідно. З'ясовано кінетичні особливості перебігу електрохімічних процесів у даній системі, запропонована еквівалентна електрична схема, яка дозволяє задовільно моделювати спектр імпедансу у всьому досліджуваному діапазоні частот, та наведена фізична інтерпретація для кожного елемента схеми. Отримані залежності параметрів еквівалентної схеми від величини “гостьового” навантаження Li_xTiO_2 – електрода.

1. Структурні зміни нанодисперсного TiO_2 внаслідок лазерного опромінення / [Б. К. Остафійчук, М. Я. Сегін, І. І. Будзуляк та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, № 4. – С. 773–776.
2. Властивості електрохімічних систем, сформованих на основі лазерно опроміненого пірогенного TiO_2 / Б. К. Остафійчук, Р. В. Ільницький, І. І. Будзуляк [та ін.] // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем : XII міжнар. конф. МКФТТПН-XII. – Івано-Франківськ, 2009. – Т. 1. – С. 334–335.
3. Структура і електрохімічна активність лазерно-облученого діоксида титана / Б. К. Остафійчук, І. М. Будзуляк, М. Я. Сегін [и др.] // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии : II Международная научно-техническая конференция, Плес, Россия, 2010 г. – С. 207.

4. Raman spectroscopy of the laser irradiated titanium dioxide / [V. V. Strelchuk, I. M. Budzulyak, S. I. Budzulyak et al.] // Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics. – 2010. – V. 13, № 3. – P. 309–313.
5. Влияние лазерного облучения на электрохимическую активность TiO_2 / [Б. К. Остафійчук, И. М. Будзуляк, Р. В. Ильницький и др.] // Электрохимическая энергетика. – 2010. – Т. 10, № 3. – С. 116–121.
6. Термодинамічні закономірності процесу електрохімічного впровадження літію у вихідний та лазерно опромінений нанодисперсний TiO_2 / [М. Я. Сегін, І. М. Будзуляк, С. І. Будзуляк та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 4. – С. 1044–1048.
7. Пат. 58507 (Україна), 2249/ЗУ/10. Спосіб лазерної модифікації властивостей електродного матеріалу для літійового електрохімічного джерела струму / Остафійчук Б. К., Будзуляк І. М., Ильницький Р. В., Сегін М. Я.; Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника; опубл. 11.04.11, Бюл. № 7.

On the basis of complex investigations of nanodispersed titania the optimal conditions of its laser modification are set, under which this material provide high specific capacitive characteristics of lithium power sources.

There changes of morphology and structure of nanodimension TiO_2 , caused by action of laser irradiation ($\tau_i = 15 \text{ ns}$ $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$) in dependence on duration of irradiation and energy in an impulse are set. Also studies the effect of laser irradiation with the energy influence in the TiO_2 transparency area on its phonon spectra, which are not studied enough nowadays. Important factors which influence on the frequency position of phonon lines of nanocrystal TiO_2 can be vacancies in the oxygen sublattice and internal microstrains. It is showed that the laser irradiation caused structural transformations influence on the lithium intercalation degree into TiO_2 . The optimum conditions of laser irradiation nanodispersive TiO_2 (pulse energy $E = 0,02 \text{ J}$, pulse duration $\tau = 15 \text{ ns}$ repetition frequency $f = 28 \text{ Hz}$, duration of exposure to 4,5 min), at which specific energy characteristics of LPS, formed on its basis, increased by 40–45% is set.

Key words: *titania, X-ray-structural analysis, degree of intercalation, rutile, anatase, laser irradiation, specific capacitance.*

Сегін Михайло Ярославович – старший лаборант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Будзуляк Іван Михайлович – д.ф.-м. н., ст.н.с. кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Остафійчук Богдан Костянтинович – д.ф.-м.н., проф., ректор Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Морушко Ольга Василівна – м.н.с. кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Яблонь Любов Степанівна – к.ф.-м.н., доц. кафедри теоретичної і експериментальної фізики Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 547.791.8, 546.01.05+541.1363 548.736:546.34'821'4

І.М. Гасюк¹, В.В. Угорчук¹, Л.С. Кайкан², Ю.С. Кайкан¹

НАНОДИСПЕРСНИЙ МАГНЕТИТ В АМОРФНІЙ МАТРИЦІ ЯК КАТОДНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ЛІТІЄВИХ АКУМУЛЯТОРІВ СТРУМУ

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

²Спільна науково-дослідна лабораторія фізики магнітних плівок Інституту металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна

Синтезовано колоїдну систему, що містить магнетит у формі нанотрубок у кристалічній матриці. Визначено коефіцієнт дифузії літію методом ЦВА. Показана перспективність використання такої сполуки як катода для літієвого джерела струму.

Ключові слова: нанодисперсний, магнетит, коефіцієнт дифузії, літієве джерело струму.

Вступ

Інтерес до синтезу нанодисперсного магнетиту викликаний передусім широким колом його практичного використання. Залежно від методу й умов отримання є можливість формування наночасток різної форми й розмірів. Так, у роботах [1; 2] показано, що поєднання механохімічного синтезу й ультразвукового диспергування дає можливість одержання пористих сферичних частинок магнетиту Fe_3O_4 із середнім розміром 6–12 нм, що є особливо цікавим при використанні такої речовини в біології та медицині. У роботах [3; 4] передбачена можливість використання як чистого, так і лінійованого магнетиту як електродів для літій-іонного джерела струму. Причому чистий магнетит пропонується використовувати як катод, а лінійований – як анод. Синтезований золь-гель методом і відпалений за температури 300°C упродовж 5 год, магнетит формує сильно пористий каркас, придатний для оборотної інтеркаляції іонів літію в процесі розряду джерела [5]. Оскільки порівняно більш високе входження літію спостерігається в гетерогенні структури, цікавим видається створення складної сполуки, у якій нанорозмірні частинки магнетиту включені в іншу фазу, що також здатна служити “господарем” для літієвої інтеркаляції.

Метою цієї роботи є синтез “колоїдної” системи, що містить магнетит у формі нанотрубок і сірковмісної фази, що в комплексі повинно забезпечити як високу іонну провідність, так і значне входження літію в таку структуру та дослідження дифузії іонів літію в процесі електрохімічної інтеркаляції.

Методика експерименту

Нанодисперсний композит магнетиту й сірковмісних сполук синтезувався гідротермальним методом за такою технологією: 20 мл водного розчину $Fe_2(SO_4)_3$, (0,05M) і 5 мл альбуміну перемішували в магнітній мішалці протягом 5 хв до отримання розчину оранжевого кольору. До отриманого розчину додали 8 мл етанолу (CH_3CH_2OH). Нарешті, при постійному перемішуванні покрпельно додавали 10 мл 80 % розчину гідразину ($N_2H_4 \cdot H_2O$). Після перемішування впродовж 10 хв суміш помістили в автоклав з тефлоновим покриттям і прогрівали за температури 140 °C упродовж 24 год. Разом із пічкою отриманий продукт охолоджувався до кімнатної температури.

Додавання альбуміну передбачало формування часточок магнетиту у вигляді нанотрубок. Отримана сполука досліджувалася рентгенофазовим, термогравіметричним та мессбауерівським методами на установках ДРОН-3, синхронному термічному аналізаторі STA 449 F3 Jupiter. Мессбауерівські спектри Fe^{57} знімалися на спектрометрі MS1104-Em за температури 300 K. Значення ізомерного зсуву визначалися відносно $\alpha-Fe$ з використанням джерела γ -квантів Co^{57} у матриці Сг. Математична процедура розділення спектрів та обчислення їх параметрів проводилася з використанням універсальної комп'ютерної програми Univem MS-2,07.

Синтезовану сполуку було використано як катод у сконструйованій електрохімічній комірці з літієвим анодом. Електролітом служив 1-молярний розчин $LiBF_4$ в γ -бутиролактоні. Проводилися потенціостатичні дослідження на розрядному стенді з густиною струму $j = 10$ мкА. Імпедансні дослідження проводилися на спектрометрі Autolab PGSTAT 12/FRA-2 у діапазоні

частот 0,01 Гц – 100 кГц, а потенціодинамічні вимірювання – у діапазоні напруг 1,0–4,0 В зі швидкостями розгортки від 0,01 до 0,005 мВ/с.

Результати та обговорення

На рис. 1 наведено термогравіметричні дослідження, згідно з якими втрата маси починається близько 50 °С (~10 мас. %), що пов'язано з десорбцією води у висушеному за кімнатної температури порошку. Значна втрата маси (~33,79 %) відбувається за температур 200–380 °С і відповідає розкладу гідроксидів заліза (III) до оксидів. Ці процеси супроводжуються екзотермічним піком за температури ~ 250 °С. Зміни маси (~11,20 мас. %) у діапазоні температур (600–700 °С), очевидно, можна пояснити утворенням легкої сірковмісної сполуки (SO_3). Яскраво виражених екзотермічних піків не спостерігається, що може бути свідченням відсутності фазових переходів першого роду й стійкості утвореної сполуки в кристалічному плані.

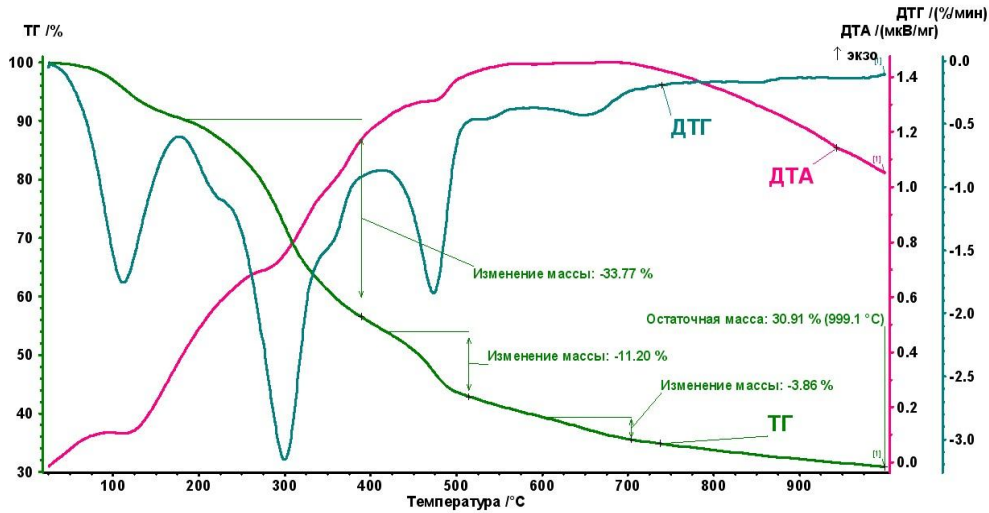


Рис. 1. Термограма синтезованої речовини

За даними рентгенофазового аналізу (рис. 2) отриманий порошок є рентгеноаморфним. Дані мессауерівського аналізу (рис. 3) показали відсутність магнітовпорядкованого стану заліза й сукупність парамагнітних дублетів, що, у цілому, є характерним для заліза в парамагнітному стані. Причому досить високе квадрупольне розщеплення (Δ) і хімічний зсув дублета № 2

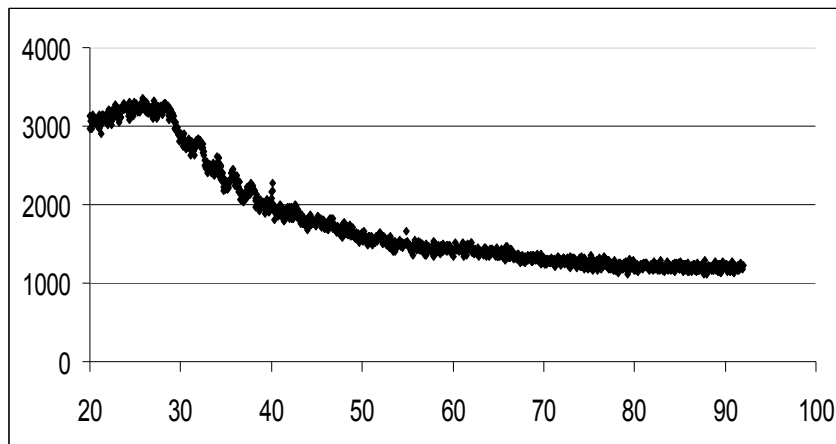


Рис. 2. Рентгенограма синтезованої речовини

(табл. 1) є типовим для катіонів Fe^{3+} , що знаходяться в симетричному кисневому оточенні. Відсутність магнітовпорядкованої компоненти є підтвердженням дрібнодисперсності зразків за даними рентгенофазового аналізу.

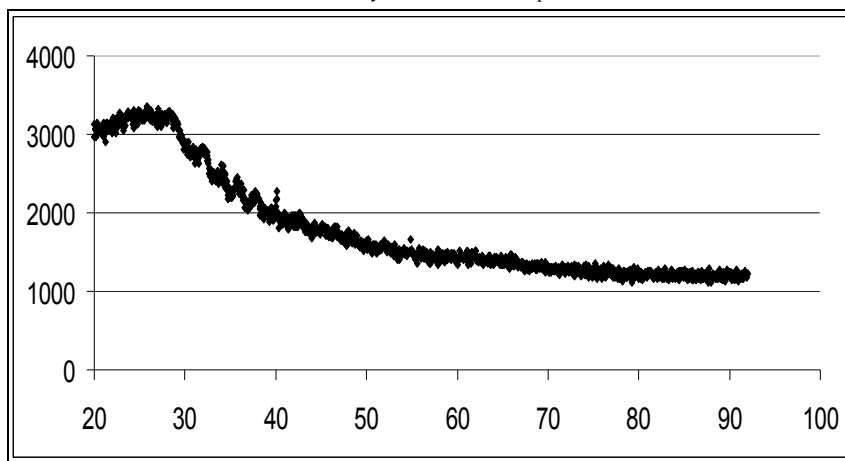


Рис. 3. Мессбауерівський спектр від Fe^{57} за кімнатної температури

На мікрофотографіях (рис. 4) видно, що нанотрубки магнетиту включені в агломеровані комплекси й утворена сполука являє собою компактні глобули з майже рівномірним розподілом Fe_3O_4 по об'єму. Складну (колоїдну) структуру підтверджено рентгеноаморфністю за даними дифрактограм.

Таблиця 1

Параметри мессбауерівських спектрів від Fe^{57} за кімнатної температури

Ім'я	I_s , мм/с	Q_s , мм/с	S відн., %	G, мм/с
Doublet_1	1,4313	3,1012	8,57	0,2160
Doublet_2	1,6075	2,5739	24,58	0,3754
Doublet_3	1,3819	1,9649	7,08	0,4241
Doublet_4	1,7115	1,6035	2,31	0,2203
Doublet_5	0,5839	0,9946	57,45	0,6491

Розрядні криві перших трьох циклів електрохімічної комірки з катодом на основі синтезованої речовини представлені на рис. 5. Дана крива характеризується стабільним значенням робочої розрядної напруги ($U \sim 2,2$ В), що є прийнятним для створення 2-вольтового джерела.

Таблиця 2

Електрохімічні характеристики розряду синтезованої речовини

№ циклу розряду	C, А год/кг	E, Вт·год/кг	x	η , 100 %
1	365,1	790,2	2,8	96
2	345,1	697,1	2,6	83
3	363,5	695,4	2,8	85

Як видно з рис. 5 і табл. 2, комірка з катодом на основі синтезованої речовини характеризується високими стабільними параметрами, які практично не змінюються при циклічному режимі роботи. Так, утрата ємності між 1-м і 3-м циклами складає менш як 2 А год/кг (~ 1 %). Очевидно, така висока відтворюваність пояснюється сильною розвпорядкованістю системи катоду й стохастичним розподілом нанодисперсного магнетиту, що створює передумови для уникнення фазових перетворень при високих ступенях впровадження іонів літію і, таким чином, забезпечує хорошу цикльованість джерела.

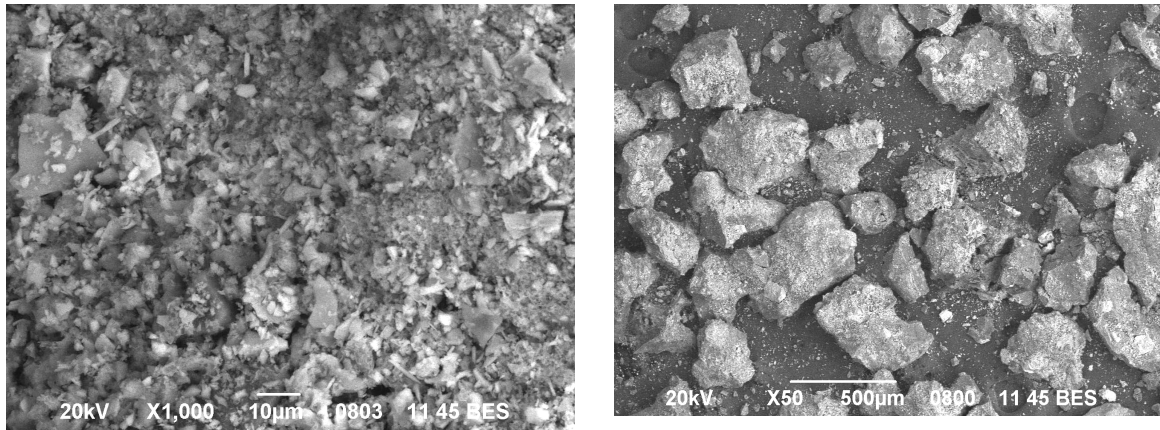


Рис. 4. Мікροфотографії синтезованої речовини

Для оцінки швидкості й глибини впровадження інтеркальованих іонів проводився розрахунок коефіцієнта дифузії літію в синтезовану речовину.

Потенціодинамічні криві (рис. 6), зняті з різною швидкістю розгортки (від 0,01 до 0,005 мВ/с) мають пік у розрядній області, зі збільшенням швидкості розгортки пік стає менш вираженим і зміщується в бік менших напруг. Залежність катодного струму в піковому значенні від напруги при різних швидкостях розгортки представлена на рис. 7.

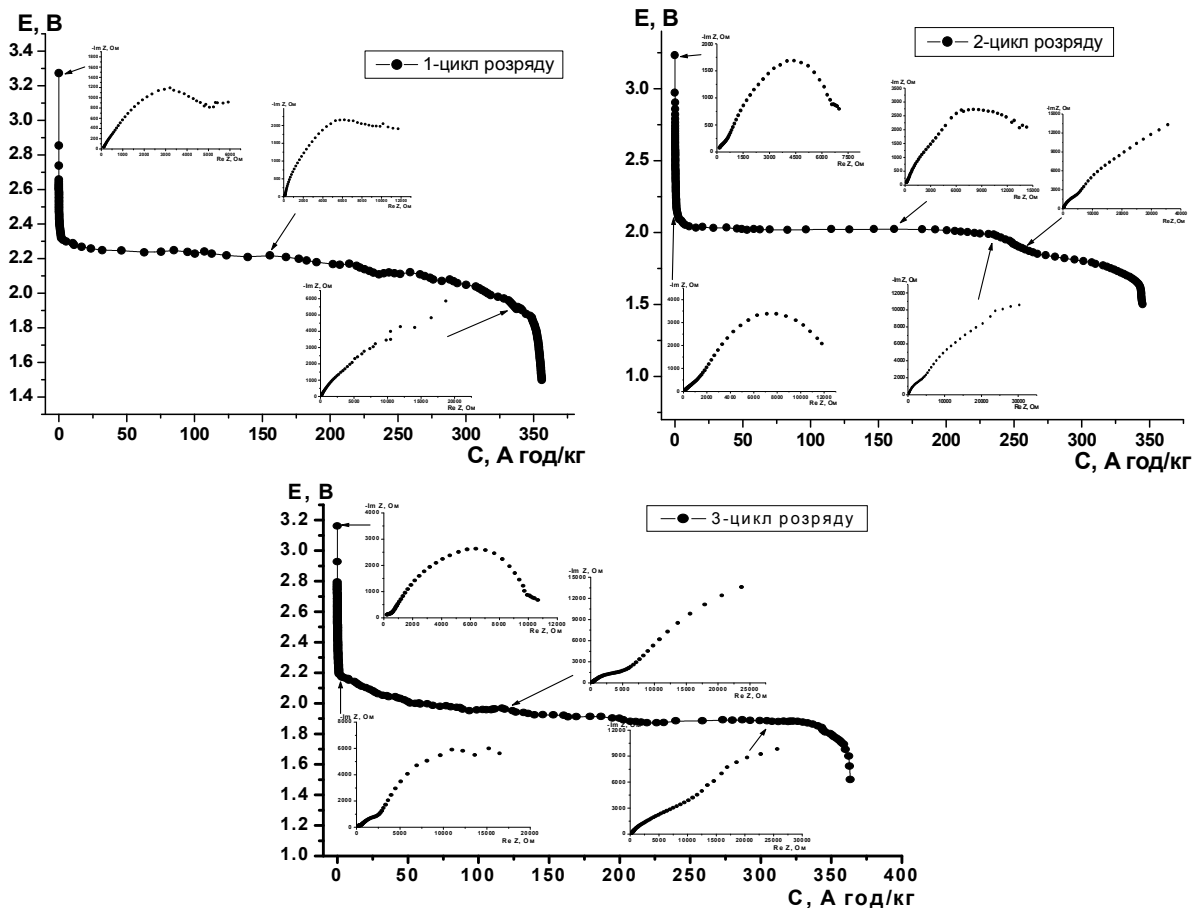


Рис. 5. Розрядні криві 1-го, 2-го та 3-го циклів розряду з відповідними імпедансними спектрами

Коефіцієнт дифузії літію, визначений на основі потенціодинамічних вимірювань, розраховувався зі співвідношення [6]:

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{R^2 T^2} D^{\frac{1}{2}} A c_{Li} v^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

де i_p – значення струму в піку, R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура, n – число носіїв заряду, A – площа контакту між катодом й електролітом (у даному випадку – це геометрична площа електрода), c_{Li} – концентрація іонів літію в катоді (0,024 моль см^{-3} , розрахована з об'єму елементарної комірки Fe_3O_4), v – швидкість сканування потенціалу.

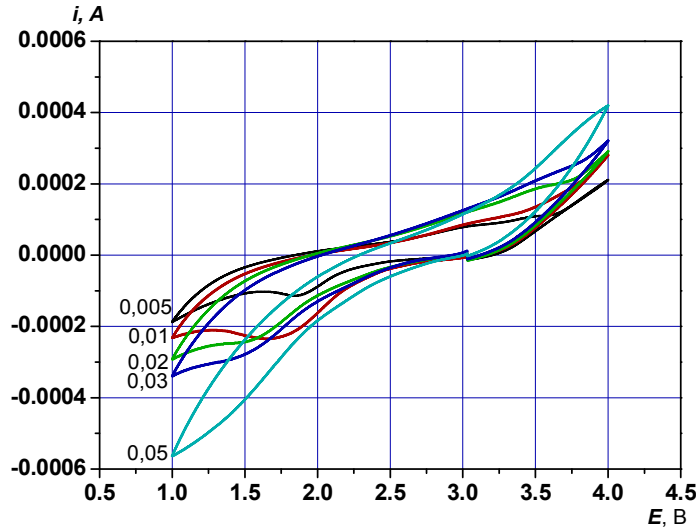


Рис. 6. Циклічні вольтамперограми композитного електрода, отримані за різних швидкостей розгортки потенціалу ($t = 25^\circ\text{C}$)

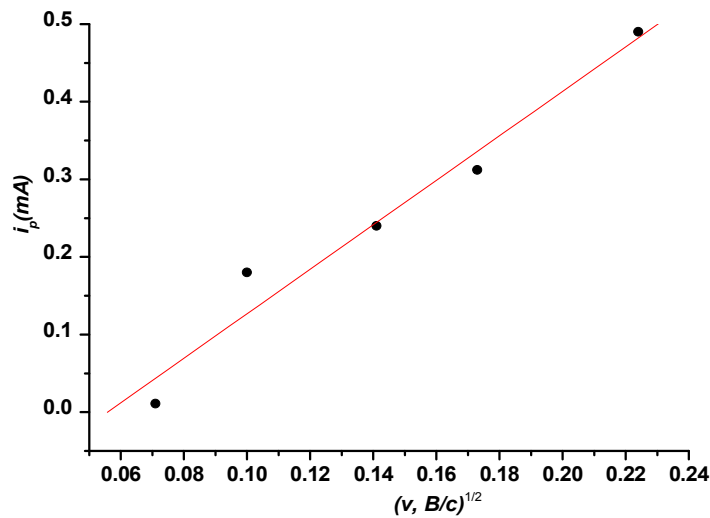


Рис. 7. Залежність катодного струму в піку ЦВА від швидкості розгортки потенціалу. Суцільна крива є лінійною апроксимацією експериментальної залежності

Для катодного процесу c_0 – початкова концентрація вакантних місць в інтеркалаті. При анодному струмі c_0 – вихідна концентрація літію в інтеркалаті. Уважаючи процес оборотним, для кімнатної температури ($T = 298 \text{ K}$)

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} c_{Li} v^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

звідки $D \approx 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$.

Для уточнення значення D коефіцієнт дифузії визначався методом спектроскопії електродного імпедансу (SEI) [7].

В основі методу SEI лежить реєстрація частотних залежностей імпедансу електрохімічної комірки з наступним їх моделюванням еквівалентними схемами. З певним наближенням по-