ЛАЗЕРНО-СТИМУЛЬОВАНА МОДИФІКАЦІЯ ТА Li⁺-ІНТЕРКАЛЯЦІЯ В ДІОКСИД ТИТАНУ

 ¹ Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна
² ДВНЗ «Івано-Франківський національний медичний університет» вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

Встановлені зміни морфології та структури нанорозмірного TiO₂ анатазної форми, викликані дією лазерного опромінення (т_і = 15 нс, λ 1,06 мкм) у залежності від тривалості опромінення та енергії в імпульсі. Показано, що вказані структурні перетворення істотно впливають на ступінь інтеркаляції літію в TiO₂, встановлені режими опромінення, при яких дана величина зростає в порівнянні з неопроміненим матеріалом. Електрохімічні властивості опроміненого TiO₂ свідчать про наявність оптимальних режимів лазерного опромінення, при яких питома ємність та енергія досягають значень, що на 43 % перевершують вказані величини для неопроміненого TiO₂.

Ключові слова: лазерне опромінення, питома ємність, імпедансна спектроскопія.

I.M. Budzulyak¹, B.K.Ostafiychuk¹, M.Ya. Sehin², R.V.Ilnytsky¹, L.S. Yablon¹, O.V. Morushko¹

LASER-STIMULATED MODIFICATION AND Li⁺-INTERCALATION IN TITANIUM DIOXIDE

Vasyl Stefanyk' Precarpathion National University
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
* The Ivano-Frankivsk National Medical University
2, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

There changes of morphology and structure of nanodimension TiO2 of anataz forms, caused by action of laser irradiation ($\tau i = 15$ ns $\lambda = 1,06 \mu m$) in dependence on duration of irradiation and energy in an impulse are set. It is showed that the laser irradiation caused structural transformations influence on the lithium intercalation degree into TiO₂. The regimes of irradiation with the best performance enhancement as comparing to unirradiated materiales are found. Electrochemical properties of laser pulsed TiO₂ testify to the presence of the optimum parameters of laser irradiation, at which a specific capacitance and energy arrive at values, that on 43 % exceed the indicated values for non-irradiated TiO₂.

Keywords: laser irradiation, specific capacitance, impedance spectroscopy.

Вступ

Для створення ефективних джерел електричної енергії особливо актуальною є проблема отримання принципово нових та модифікація існуючих матеріалів, функціональні параметри яких визначаються властивостями сформованих відповідним чином нанопор і наночастинок та процесами, що відбуваються на атомному і молекулярному рівнях у даних утвореннях внаслідок зовнішнього впливу. Виходячи із загальних засад, методи створення нових матеріалів можна поділити на методи, в яких для їх отримання змінюють склад вихідної системи та методи, в яких для досягнення поставленої мети варіюють параметри технологічного процесу. Серед таких методів особливий інтерес представляють ті, які крім простого розширення кола нових сполук, можуть призводити до надання відомим матеріалам унікальних, непритаманних їм властивостей. У цьому ракурсі дослідження впливу лазерного опромінення як технологічного інструменту для модифікації властивостей широкого класу речовин, добре вписується у загальний напрямок вирішення фундаментальних і прикладних проблем фізики і технології функціональних матеріалів, зокрема лазерно модифікованого ТіО₂. Наноматеріали, що піддаються лазерній дії, можна розглядати як відкриту систему, що знаходиться в нерівноважному стані. Знаючи механізми взаємодії різних підсистем, можна, в принципі, впливати на структуроутворення. В цьому плані лазерне опромінення



виявляється тонким інструментом, здатним вибірково діяти на окремі компоненти системи, змінюючи структуру і властивості наноматеріалів.

I. Експериментальна частина

Об'єктом дослідження в роботі слугував нанодисперсний діоксид титану анатазної форми фірми "Aldrich". Вихідний матеріал опромінювався імпульсами Nd:YAG-лазера (λ =1,06 мкм), що працював в режимі модульованої добротності (тривалість імпульсу τ = 15 нс, частота слідування імпульсів f = 28 I ц). Опромінення зразків здійснювалось як при фіксованій енергії в імпульсі (E = 0,02 Дж) і різній тривалості опромінення (1, 3, 5, 7, 9, 11,15 хв.), так і при різних енергіях в імпульсі (0,02; 0,03; 0,04 Дж) і різній тривалості опромінення (3, 5, 7 хв.)

Рентгенодифрактометричні дослідження нанокристалічних матеріалів TiO₂ проводились на дифрактометрі ДРОН-4-07 з фокусуванням рентгенівських променів за схемою Брегга-Брентано у випромінюванні мідного аноду (*x* = 1,54178 Å) та Ni-фільтром в геометрії відбивання.

Дослідження спектрів комбінаційного розсіювання нанодисперсного діоксиду титану проведені за допомогою потрійного спектрометра T64000 Jobin-Yvon (1800 лін/мм, роздільна здатність ~ 1 см⁻¹) в геометрії зворотного розсіювання, використовуючи лінію 488 нм аргон-криптонового лазера. З метою усунення локального перегріву зразків, потужність лазерного випромінювання не перевищувала 1 мВт/см².

Частотна дисперсія комплексного імпедансу аналізувалася в діапазоні $10^{-2} \div 10^5$ Гц з використанням амплітудно-частотного аналізатора "Autolab – 12" (Голландія). Розрахунок параметрів елементів еквівалентної схеми здійснювався в автоматичному режимі за допомогою інстальованої комп'ютерної програми "FRA-2". Отримані значення використовувалися як вихідні для більш точного наближення –lm Z = f(Re Z) - кривих за допомогою комп'ютерної програми обробки імпедансних спектрів "ZView-2".

Вивчення термодинаміки процесу електрохімічної літієвої інтеркаляції проводилося з використанням формалізму спектроскопії хімічного потенціалу. Дослідження проводились в термостаті "TC – 80 МУ4.2" в інтервалі температур 25÷55 °C з кроком 5 °C та витримкою при даній температурі протягом 24 год. На основі даних релаксованих значень електрорушійної сили, поміряних в процесі інтеркаляції (при умові, що напруга відкритого кола не змінюється після припинення поляризації не більше ніж на 4 мВ протягом 12 годин), були встановлені закономірності утворення інтеркалатних комплексів "господар-гість".

II. Обговорення експериментальних результатів

У роботі [1] ми показали, що лазерно опромінений нанодисперсний діоксид титану анатазної форми концерну "Aldrich" являється перспективним матеріалом для літієвих джерел струму, а, отже,



Рис. 1. Дифрактограми систем зразків TiO₂ опромінених лазером енергією 0,02 Дж: 1 – вихідний, 2 – 1хв., 3 – 3 хв., 4 – 5 хв., 5 – 7 хв., 6 – 9 хв., 7 – 11 хв., 8 – 15 хв.



дослідження структурних змін у ТіО₂, викликаних лазерним опроміненням, є необхідним для розуміння механізмів, які призводять до зростання величини "гостьового" навантаження, а, відповідно, і до збільшення питомих енергетичних характеристик.

Дифрактограми опромінених систем зразків зображено на рис. І. Обробка рентгенограм проводилась методом Рітвелда за допомогою програмного пакету FullProf.

Аналіз отриманих дифрактограм вказує на порушення координації атомів титану і кисню. Подібні трансформації структури допускають флуктуації кутів і довжин зв'язку О – Ті – О, двогранних кутів кисневих октаедрів і взаємних розміщень останніх в гратці оксиду. Порушення



Рис. 2. Фотографія вихідного нанодисперсного діоксиду титану TiO₂ фірми «Aldrich». У кутку показана електронограма матеріалу

координації атомів найбільш ймовірно пов'язане з тим, що внаслідок теплової дії лазерного променя гратка переходить в пружно – деформований стан, а після припинення дії опромінення відбувається релаксація матриці, проте її повернення в попереднє положення вже не відбувається. Таким чином, спостерігається зміна параметрів гратки, а, отже, і розміри "гостьових" позицій, в яких інтеркальовані іони літію можуть займати свої позиції. Крім цього, локалізація теплової енергії призводить до зменшення кристалітами, виокремленням між напружень поверхневих зерен і, таким чином, зростає роль міграції іонів літію по міжзеренних границях.

Морфологію частинок вихідного TiO₂ вивчали з допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (прилад JEM-100 CX II). Прискорююча напруга при його роботі складала 100 кВ (рис. 2).

Встановлено закономірності структурних змін, зумовлених лазерною модифікацією на основі аналізу кривих залежності сталих гратки від тривалості випромінювання (рис. 3) Згідно з даними рентгенівської дифрактометрії, збільшення тривалості опромінення до 3 хв. для вихідного зразка при

енергії 0,02 Дж не впливає на параметри тетрагональної елементарної комірки анатазу. Починаючи з тривалості опромінення, рівної 5 хв., синхронно зростають сталі граток. Величина відхилень виходить за межі похибки реєстрації, яка становила ±0,001 - 0,003 Å (рис. 3), причому спостерігається загальна тенденція до зростання обох параметрів при збільшенні тривалості опромінення. Очевидно, що такий характер зміни структури залежить від енергетичної топології системи дефектів матеріалу -"господаря", яка опосередковано визначає положення рівня Фермі і, отже, впливає на енергетичну топологію станів інгеркалянта.

Досліджено вплив процесу електрохімічного інтеркалювання в TiO₂ на його фононні спектри при різних ступенях впровадження х. В результаті у експериментальному спектрі КРС (рис. 4) спостері-



чис. 3. Параметри компрки анатазу після лазерної опромінювання з різною тривалістю дії

гаються неполярні моди з частотним положенням 144, 168 і 774 см $^{-1}(E_g(1), E_g(2)$ і $E_g(3)$, відповідно), 2 B_{1g} неполярна мода при ~444 см $^{-1}$ і A_{1g} мода при ~604 см $^{-1}$

На рис. 5 видно, що при збільшенні ступеня інтеркаляції x пс-TiO₂ до 0,15 має місце зменшення інтегральної інтенсивності всіх фононних смуг. Інтенсивність смуги $E_g(1)$ моди зменшується майже в 3,5 рази (рис. 5), а B_{1g} і $E_g(2)$ мод в ~2 рази. Такий ефект домінуючого зменшення інтенсивності $E_g(1)$ моди може бути обумовлений деформацією TiO₂ в областях структури, що з'єднує октаедри TiO₆, під час інтеркаляції літієм [2], кількість якого поступово зростає. В нашому випадку (рис. 5) для інтеркальованих зразків анатазної модифікації пс-TiO₂ до x = 0,15 частотне положення фононної



смуги $E_g(1)$ моди дорівнює 145 см⁻¹, що є дещо більшим в порівнянні з інтеркальованим до x = 0.05TiO₂ (144 см⁻¹). Такий ефект може бути обумовлений зміною параметра ґратки внаслідок дифузії





Рис. 5. Спектри КРС 144 см⁻¹ $E_g(1)$ моди nc-TiO₂ інтеркальованого літієм при x = 0.05 (крива 1), x = 0.10 (крива 2) та x = 0.15 (крива 3). T=300 К. $\lambda_{36}=488.0$ нм

літію [3] та збільшенням поверхневих напружень, які при цьому виникають. Цікаво відзначити, що зміна напівширини фононних піків $E_{c}(1)$ в спектрі КРС із зміною ступеню впровадженого літію може визначатися нестихеометрією фазового складу інтеркальованого діоксиду титану, що засвідчує нерівномірне заповнення атомами літію вакантних позицій в об'ємі нанокристалічних частинок анатазу.

Відомо, що одним із найбільш інформативних методів дослідження процесів, які відбуваються в електрохімічних системах, являється вивчення їхнього імпедансу в широкому діапазоні частот [4]. Особливістю отриманих діаграм Найквіста для лазерно модифікованих зразків (рис. 6) являється відсутність чіткого розділення вкладу кожної R [] С-ланки в загальний імпеданс [1].



Рис. 6. Діаграми Найквіста для *a* – вихідного і *б* – лазерно опроміненого (*E* = 0.03 Дж) ТіО₂ із різним «гостьовим» навантаженням іонами літію



Як відомо, електрохімічне впровадження літію із розчину в електрод супроводжується утворенням на його поверхні так званої твердоелектролітної проміжної фази, яка призводить до значного зростання внутрішнього опору джерела струму [5 – 7]. На рис. 7 представлені залежності опору та ємності пасивного поверхневого шару від концентрації впровадженого літію. Слід відмітити різний характер поведінки кривих $R_{sum}(x)$ та $C_{pl}(x)$, що пояснюється особливостями кінетичних процесів. Зростання ступеня «гостьового» навантаження супроводжується ростом сумарного опору



Рис. 7. Залежність сумарного опору К_{зит} та ємності С_{рі} модифікованого лазером ТіО₂ (*a*, *б* – E = 0.03 Дж, *в*, *e* – E = 0.04 Дж), як функція «гостьового» навантаження (*x*): 1 – вихідний; 2 – опромінений 3 хв.; 3 – опромінений 5 хв.; 4 – опромінений 7 хв.

 R_{sum} (рис. 7, *a*, *в*), що відображає процес формування поверхневого пасивуючого шару. Подальша інтеркаляція і насичення інтеркалату літієм призводить до покращення провідних властивостей пасивного поверхневого шару [8] і, як наслідок, до зменшення загального поверхневого опору (криві 3, 4, рис. 7). У свою чергу, зменшення R_{sum} повинно призвести до росту ємності цього шару C_{pl} , що експериментально підтверджується (рис. 7, *б*, *г*).

Годографи для початкової стадії впровадження літію в діоксид титану з різним часом опромінення являються однотиповими і за формою є близькими до діаграми, що показана на рис. 6. З ростом величини x в TiO₂ низькочастотна пряма змінює свій нахил до осі дійсної частини імпедансу, що свідчить про домінантність дифузійно — кінетичних процесів при інтеркаляції іонів літію. Про перехід від кінетичного до дифузійного контролю процесу впровадження іонів літію в досліджуваний матеріал вказує поступова трансформація діаграм Найквіста при зростанні величини x – зменшення дугоподібної ділянки в області високих частот та розширення інтервалу частот прямолінійної ділянки діаграми в комплексній площині з нахилом під кутом близьким 45° до осей координат.

Відомо [9], що залежність коефіцієнта Варбурга від коефіцієнта дифузії D має вигляд:



На рис. 8 зображено характер поведінки резистивної складової елемента W зі зміною величини «гостьового» навантаження іонів літію у вихідному та лазерно опроміненому TiO₂. На основі наведених експериментальних даних (рис. 8, *a*) можна констатувати, що для катодних матеріалів на основі TiO₂, підданих лазерній дії енергією 0,03 Дж, на початкових стадіях інтеркалювання



Рис. 8. Зміна резистивної складової імпедансу Варбурга від величини «гостьового» навантаження іонів літію в лазерно опроміненому TiO₂ (*a* - E = 0.03 Дж; *б* - E = 0.04 Дж)

спостерігається незначне зменшення коефіцієнта Варбурга, що говорить про зростання коефіцієнта дифузії літію. Зростання коефіцієнта D пояснюється високою кількістю «гостьових» позицій, якими є структурні дефекти, активовані в полі дії лазерного випромінювання. В той же час для вихідного катодного матеріалу спостерігається зменшення коефіцієнта дифузії літію, зумовлене нестачею таких позицій. Починаючи з x ~ 0.5 для вихідного матеріалу простежується зростання D, зумовлене зменшенням опору матриці за рахунок насичення анатазу ТіО2 літієм в процесі інтеркаляції та виникнення багатої на літій фази [10], що рухається всередину анатазного електроду суцільним фронтом, паралельним до поверхні при інтеркаляції літію [11]. Автори [12, 13], визначаючи швидкість дифузії літію у вуглецеві матеріали різної природи шляхом аналізу спектрів імпедансу, також встановили, що у всіх випадках відбувається значне зменшення коефіцієнта дифузії в міру інтеркаляції літію аж до x = 0.5. В той час в [14] методом гальваностатичного переривчастого титрування визначено, що коефіцієнт дифузії літію в Li_xCoO₂ проходить через мінімум при $x \sim 0.5$, причому цей мінімум корелює з фазовим переходом в інтеркальованому електродному матеріалі. Подальше зростання коефіцієнта Варбурга як для вихідного, так і для модифікованого ТіО₂ пов'язане з поступовою втратою рухливості літію при його високій концентрації і, отже, малій кількості незаповнених октаедричних порожнин. Цікаво зауважити, що для катодних матеріалів, модифікованих енергією 0,04 Дж, коефіцієнт Варбурга набуває порівняно низьких значень на достатньо широкому концентраційному інтервалі х не тільки відносно вихідного катоду, а й відносно катодних матеріалів, модифікованих енергією 0,03 Дж (рис. 8, б).

Для електрохімічних джерел струму, сформованих на основі лазерно опроміненого діоксиду титану фірми "Aldrich" залежність е. р. с. (E) від ступеня "гостьового" навантаження (x) зображена на рис. 9.

У випадку відсутності інтеркальованого літію стаціонарний потенціал TiO₂ складає ~3,35 В для вихідного і 3,38 В для опроміненого лазером матеріалу. Із ростом відносної молекулярної концентрації інтеркальованого літію E спадає. На експериментальній залежності E = f(x) в інтервалі відносної концентрації інтеркальованого літію для вихідного 0,4 < x < 1,1 і лазерно опроміненого TiO₂ 0,6 < x < 1,7, E від x практично не залежить, а dx/dE швидко зростає.

Незмінність Е з ростом концентрації інтеркальованого літію вказує на наявність фазовому переходу першого роду, який викликаний сильною взаємодією катіонів "гостя" із матрицею матеріалу-"господаря" з утворенням дальнього порядку.



Рис. 9. Залежність ЕРС та дифференціальної ємності від ступеня "гостьової" нагрузки впровадженого літію в діоксид титану фірми "Aldrich": вихідний і лазерно опромінений протягом 5 хв (Е = 0,02 Дж)

З метою з'ясування природи спостережуваних відмінностей визначено зміну ентропії процесів струмоутворення, як функції ступеня "гостьового" навантаження та температури.

Збільшення в додатному напрямку ΔS у відповідних концентраційних інтервалах (рис. 10) характеризує розупорядковані структури. За виключенням вище означених концентраційних



Рис. 10. Ентропія розчинення літію в вихідному (a) і лазерно опроміненому (E 0,03 Дж) (б) ТіО₂, як функція "гостьового" навантаження при 298К (1) та 318К (2)

інтервалів, $\Delta S(x)$ веде себе звичним чином: є від'ємна і спадає до більш від'ємних значень по мірі зростання x, що пояснюється зменшенням кількості незайнятих "гостьових" позицій. Загалом, ентропія розчинення літію, як видно, є немонотонною функцією ступеня інтеркаляції.

Висновки

 Лазерне опромінення нанодисперсного TiO₂ з тривалістю опромінення 5 хв. і більше призводить до синхронного зростання сталих тетрагональної комірки.



- 2. Зменшення інтенсивності E_g(1) моди при збільшенні ступеня впровадженого літію обумовлене деформацією TiO₂ під час інтеркаляції, що свідчить про входження атомів літію в структуру матеріалу-«господаря» та подальшу їх дифузію.
- 3. Вперше встановлено, що лазерне опромінення істотно впливає на кінетичні параметри електрохімічних систем на основі нанодисперсного ТіО₂, що дозволяє досягти високих питомих енергетичних і ємнісних характеристик.
- 4. Методом імпедансної спектроскопії встановлено суттєву різницю у поведінці коефіцієнта Варбурга для катодних матеріалів лазерно модифікованого і вихідного TiO₂ зі зміною концентрації літію, що можна пояснити змінами в дефектній підсистемі внаслідок дії лазерного опромінення.
- 1. Сегін М. Я. Літієві джерела струму на основі лазерно модифікованого діоксиду титану // Сегін М. Я., Будзуляк І. І., Остафійчук Б. К. [та ін.] // Фізика. Функціональні матеріали. 2011. № 1. С. 3 13.
- Spanier J.E. Size-dependent properties of CeO₂₋₁ nanoparticles as studied by Raman scattering / Spanier J.E., Robinson R.D., Zhang F. [et al.] // Phys. Rev. B. - 2001. - V. 64. - P. 245-257.
- Velychko O.V. Phase separation in lithium intercalated anatase: A theory / Velychko O.V., Stasyuk I.V. Condensed Matter Physics. - 2009. - V.12, № 2. - P. 249 - 266.
- 4. Колосницын В.С. Универсальный метод обработки импедансных спектров / Колосницын В.С., Круглов А.В., Мочалов С.Э. // Электрохимия. 1993. Т. 29, № 10. С. 1189–1191.
- 5. Churikov A. Lithium Intercalation into Titanium Dioxide Films from a Propylene Carbonate Solution / Churikov A., Zobenkova V., Pridatko K. // Russian Journal of Electrochem. 2004. V.40, №1. P.63–68.
- 6. Ryu Y. Passivation kinetics of surface films formed on a graphite electrode in organic lithium salt solution as a function of salt anion type / Ryu Y., Pyun S. // J. Electroanal. Chem. 1997. V.433. P. 97-105.
- Yazami R. Surface chemistry and lithium storage capability of the graphite-lithium electrode / Yazami R. // Electrochim. Acta. - 1999. - V. 45. - P.87-97.
- 8. Churikov V. Application of pulse methods to the determination of the electrochemical characteristics of lithium intercalates / Churikov V., Ivanischev A.// Electrochim. Acta. 2003. V. 48. P.3677-3691.
- 9. Naraayanan S. Electrochemical impedance spectroscopy of lithium-titatium disulfide rechargeable | Naraayanan S., Shen D., Surampudi S. [et al.] // J. Eletrochem. Soc. 1993. V.140, № 7. P.1813-1819.
- Wagemaker M. Two Phase Morphology Limits Lithium Diffusion in TiO₂ (Anatase): A ⁷Li MAS NMR Study / Wagemaker M., R. van de Krol, Kentgens A. [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123, № 46 P.11454 11461.
- Wagemaker M. Nanomorphology of lithiated thin film TiO₂ anatase probed with in situ neutron reflectometry / Wagemaker M., R. van de Krol, A. van Well ¹/₂ Physica B: Condensed Matter. - 2003. - V.336, № 1-2. - P.124-129.
- 12. Takami N. Structural and kinetic characterization of lithium intercalation anodes for secondary lithium batteries / Takami N., Satoh A., Hara M. [et al.] // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142, № 2. P. 371–379.
- 13. Takami N. Large hysteresis during lithium insertion into and extraction high- capacity disordered carbons / Takami N., Satoh A., Ohsaki T. [et al.] // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145, № 2 P.478–482.
- 14. Hong J. Relationship Between Calorimetric and Structural Characteristics of Lithium-Ion Cells II. Determination of Li Transport Properties / Hong J., Selman J.// J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147, № 9. P.3190–3194.

Будзуляк Іван Михайлович – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Остафійчук Богдан Костянтинович – член-кореспондент НАН України, доктор фізикоматематичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Сегін Михайло Ярославович – кандидат фізико-математичних наук, старший викладач кафедри медичної інформатики, медичної і біологічної фізики ДВНЗ «Івано-Франківський національний медичний університет»;

Ільницький Роман Васильович – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Яблонь Любов Степанівна – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Морушко Ольга Василівна – науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

88

1