УДК 621.315.592

М.Я. Сегін

Катодні речовини літієвих джерел 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 встановлені оптимальні умови його лазерної модифікації, за яких даний матеріял забезпечує високі питомі ємнісні характеристики літієвих джерел струму.

Встановлені зміни морфології та структури нанорозмірного TiO_2, викликані дією лазерного опромінення (τ_i = 15 нс; λ = 1,06 мкм) у залежности від тривалости опромінення та величини енергії в імпульсі. Досліджений ефект впливу лазерного опромінення з ділянки прозорости для TiO_2 на його фононні спектри, які на даний час є мало вивченими. Важливими факторами, які впливають на частотне положення фононних піків нанокристалічного TiO_2 можуть бути вакансії в оксиґенній підґратці 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 τ = 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 %.

Ключові слова: діоксид титану, Х-промінева аналіза, ступінь інтеркаляції, рутил, анатаз, лазерне опромінення, питома ємність.

M.Ya. Sehin

Cathode Matters of Lithium Power Sources on the basis of Laser Modified Titania

Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

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 (τ_i = 15 ns λ = 1,06 μm) 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 transparence 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 optimal conditions of laser irradiation nanodispersive TiO_2 (pulse energy E = 0,02 J, pulse duration τ = 15 ns repetition frequency f = 28 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.

Стаття поступила до редакції 22.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

Унікальні властивости наноматеріялів, зокрема такі, як велика питома поверхня та видозмінені кристалічна структура і зонна будова, є причиною інтенсивних досліджень можливости їх застосування у літієвих джерелах струму (ЛДС). Особлива увага науковців у цих питаннях зосереджена на нанодисперсних матеріялах з розупорядкованою структурою, наприклад, оксидів перехідних металів, застосування яких призводить до збільшення питомої ємности,

зменшення перенапруги та покращення кінетичних і термодинамічних параметрів процесу інтеркаляції йонів літію. Причина позитивного впливу розупорядкування оксидів перехідних металів на їх електрохемічні характеристики полягає у збільшенні числа гостьових позицій та зміні їх енергетичних характеристик. Наявність структурних дефектів, особливо поверхневих, у нанодисперсних електродних матеріялах приводить до стабілізації розрядних кривих без помітних змін структури наночастинок.

Специфічні особливости електрохемічної інтеркаляції, зокрема, можливість зміни кристалічної структури матеріялу-"господаря", яка залежить не тільки від співвідношення розмірів частинок матеріялу-"гостя" і відповідних гостьових позицій в матеріялі-"господарі", але і від характеру взаємодії в системі "господар"-"гість", накладають відповідні вимоги до властивостей матеріялу-"господаря", як до катодного матеріялу ЛДС. Серед таких матеріялів особливе місце займає діоксид титану, в якому, шляхом забезпечення певних умов синтезу та модифікації, можна реалізувати різну структуру і морфологію, що дозволяє керувати параметрами процесу інтеркаляції. Його нанодисперсні форми, із-за наявности великої кількости термодинамічно вигідних "гостьових" позицій для літію, розташованих у кристалоструктурних каналах, можуть слугувати перспективним активним катодним матеріялом ЛДС.

Одним з ефективних способів впливу на стан "гостьових" позицій в нанодисперсному TiO_2 може виявитися лазерне опромінення, яке завдяки своїм специфічним властивостям дозволяє вибірково впливати на стан поверхні та дефекти структури. У зв'язку з 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 із неопроміненим, оскільки, внаслідок появи ґрадієнту термонапруг, відбудеться міґрація дефектів до поверхні розділу фаз, тобто появляться додаткові "гостьові" позиції. Незважаючи на численні роботи із дослідження шляхів вдосконалення традиційних катодних матеріялів ЛДС, у літературі відсутні відомости про застосування катодного матеріялу для ЛДС на основі лазерно-опроміненого діоксиду титану. Тому, актуальним виявилося завдання дослідження впливу лазерного опромінення на структуру нанорозмірного TiO_2 та оптимізації режимів опромінення для підвищення ефективности використання даного матеріялу в якости катодного у ЛДС. Розвиток робіт у даному напрямку дасть можливість отримати новий катодний матеріял, а також з'ясувати вплив лазерного опромінення катодних матеріялів на основі TiO_2 на термодинаміку і кінетику процесів інтеркаляційного струмоутворення.

Аналіза літературних джерел інформації показала на: особливости структури TiO_2 та її вплив на фізико-хемічні основи інтеркаляційного методу вкорінення йонів літію у матрицю катодного матеріялу; фізико-хемічні властивости та особливости структури інтеркальованого діоксиду титану. Представлені дані про основні електрохемічні властивости плівкових електродів на основі TiO_2 показують на переваги та недоліки порівняно із композиційними електродами.

Зроблено висновок про неповноту літературних даних щодо отримання нових функціональних матеріялів для катодів літієвих джерел струму шляхом модифікації нанодисперсного діоксиду титану, вказано на те, що вони носять фрагментарний характер. Зокрема, не висвітлюють такі питання, як ефективне керування властивостями TiO_2, шляхи покращення питомих енергетичних характеристик ЛДС, сформованих на основі TiO_2, і не дають цілісної фізичної картини інтеркаляційних процесів у даному матеріялі.

Мета роботи полягала у дослідженні впливу лазерного опромінення на стан поверхні, структурні перетворення та енергетичний спектр нанодисперсного діоксиду титану і зумовлені ними закономірности перебігу інтеркаляційних процесів у ЛДС у залежности від умов і режимів лазерної обробки.

Для досягнення цієї мети ставилися наступні завдання:

1. Дослідити закономірности та механізми протікання структурних перетворень і особливости морфології поверхні TiO_2 внаслідок лазерного опромінення.
2. На основі даних, отриманих методами кобмінаційного розсіювання світла (КРС) та Х-променевої аналізи, вивчити вплив лазерної модифікації на стан і поведінку дефектів у TiO_2, як можливих "гостьових" позицій для йонів літію.
3. Дослідити вплив режимів лазерної модифікації на процеси перенесення заряду в електрохемічних чарунках системи діоксид титану – орґанічний електроліт – металічний літій.
4. З'ясувати вплив лазерного опромінення на термодинаміку процесу електрохемічної інтеркаляції йонів літію у катоди, виготовлені із лазерно-опроміненого нанодисперсного діоксиду титану.
5. Оптимізувати умови і режими лазерного опромінення для досягнення високих експлуатаційних параметрів ЛДС, сформованих на основі катодів із лазерно-модифікованого нанодисперсного діоксиду титану.

Об'єкт дослідження – лазерно-модифікований нанодисперсний діоксид титану та інтеркалати на його основі.

Предмет дослідження – вплив режимів лазерної модифікації нанодисперсного діоксиду титану на його структуру, електрохемічні властивости та термодинаміку і кінетику процесів інтеркаляційного струмоутворення в електрохемічних системах, сформованих на його основі.

I. Експериментальна частина

Методи дослідження: імпедансна спектроскопія, термодинамічний метод електрорушійної сили, трансмісійна електронна мікроскопія, Х-промінева дифрактометрія, комбінаційне розсіювання світла, методи диференціально-термічного (ДТА) та термогравіометричного (ТГ) аналізів, відповідне програмне забезпечення для математичної обробки результатів експерименту.

1. Реалізацію методу імпульсного лазерного опромінення вихідного діоксиду титану здійснювали при тривалости імпульсу $\tau = 15$ нс та частоті слідування імпульсів $f = 28$ Гц з різною енергією в імпульсі і тривалістю опромінення. Структурні перетворення нанодисперсних матеріялів, ініційованих лазерною модифікацією, досліджено на дифрактометрі ДРОН-4-07 з фокусуванням Х-променів за схемою Брегга-Брентано у випромінюванні мідного аноду та з Ni-фільтром у геометрії відбивання. Обробка Х-променевих дифрактограм проводилась методом Рітвелда за допомогою програмного пакету «FullProf».

2. Морфологію частинок вихідного та опроміненого лазером TiO_2 вивчали за допомогою трансмісійного електронного мікроскопу (прилад «JEM-100 CX II»). Прискорююча напруга при його роботі складала 100 кВ.

3. Для отримання інформації про фізичні процеси, що протікають при нагріванні у досліджуваних зразках, використовувались методи термічної аналізи: динамічна термогравіметрія (ТГ); диференціяльна термічна аналіза (ДТА) і диференціяльна зміна маси (ДТГ). Запис кривих ТГ, ДТА і ДТГ проводився автоматично на установці синхронної термічної аналізи STA 449 F3 "Jupiter" фірми NETZSCH у режимі лінійного нагріву зі швидкістю 10 К/хв., до температури 1273 К.

4. Дослідження спектрів комбінаційного розсіювання нанодисперсного діоксиду титану проводились за допомогою потрійного спектрометра «T64000 Jobin-Yvon» (1800 лін./мм, роздільна здатність ≈ 1 см$^{-1}$) у геометрії зворотного розсіювання, використовуючи лінію 488 нм арґон-криптонового лазера. З метою усунення локального перегріву зразків, потужність лазерного випромінювання не перевищувала 1 мВт/см^2.

5. Електрохемічне вкорінення йонів літію у досліджувані матеріяли здійснювалося у триелектродних скляних чарунках із розділеними катодним і анодним просторами у ґальваностатичних умовах. Катод виготовлявся із суміші досліджуваного активного матеріялу, зв'язуючого агента та струмопровідної добавки, яку наносили на нікелеву сітку розміром 10×5 мм^2 і пресували. Два інші електроди – допоміжний (анод) і порівняльний – виготовляли із літієвої фольги шляхом напресування останньої на нікелеву сітку. В якости електроліту використовувався одномолярний (1М) розчин солі тетрафторборату літію ($LiBF_4$) в γ-бутиролактоні, який забезпечує водночас хемічну та електрохемічну стійкости анод-катодної пари у процесі роботи чарунки. Частотна дисперсія комплексного імпедансу аналізувалася у діяпазоні $10^{-2} - 10^5$ Гц з використанням амплітудно-частотного аналізатора «Autolab PGSTAT 12» (Голляндія). Розрахунок параметрів елементів еквівалентної схеми здійснювався в автоматичному режимі за допомогою комп'ютерної програми «ZView-2».

6. Особливу увагу приділено питанню використання термодинамічного методу електрорушійної сили та методу спектроскопії хемічного потенціялу для дослідження термодинаміки процесів літієвої інтеркаляції у досліджувані матеріяли. Дослідження проводились в термостаті «ТС – 80 МУ4,2» в інтервалі температур 298 – 328 К з кроком 5 К та витримкою за певної температури впродовж 24 год.

7. У роботі досліджувався вплив лазерного опромінення нанодисперсного діоксиду титану анатазної і рутильної модифікації, а також їх суміші (табл. 1).

Таблиця 1

Фазовий склад і розмір досліджуваних частинок TiO_2

№ п/п	Зразок	Фазовий склад, % мас.		Середній розмір частинок, нм
		Анатаз	Рутил	
1	TiO_2 (концерн "Aldrich")	100	–	80
2	TiO_2 (концерн "Aldrich")	100	–	< 25
3	TiO_2 Pure 706 (фірма "Dupon")	–	100	100
4	TiO_2 (марка "Degussa P25")	75	25	85 та 25

II. Результати та обговорення

2.1. Результати впливу лазерного опромінення на структуру нанодисперсного діоксиду титану. Аналіза отриманих дифрактограм вказала на порушення координації атомів титану та оксигену в анатазі концерну "Aldrich" (середній розмір частинок становив 80 нм). Подібні трансформації структури допускають флуктуації кутів і довжин зв'язку O – Ti – O, двогранних кутів оксигенних октаедрів і взаємних розміщень останніх у ґратці оксиду. Порушення координації атомів найбільш ймовірно пов'язане з виникненням у приповерхневому шарі полів термонапруг внаслідок теплової дії лазерного променя. Поглинута енергія у формі тепла призводила до зміни параметрів ґратки, оскільки відбувалися незворотні зміни в системі дефектів, що, в свою чергу, впливало на розміри та зарядовий стан "гостьових" позицій.

У табл. 2 наведено зміни параметрів ґратки TiO_2 та величини "гостьового" навантаження у залежности від тривалости лазерного опромінення при фіксованій величині 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, нм		"Гостьове" вкорінення Li^+
		a	*c*	
1	0	0,37756	0,94921	3,5
2	1	0,37755	0,94920	1,5
3	3	0,37754	0,94919	2,75
4	5	0,37796	0,95013	4,31
5	7	0,37757	0,94925	2,15
6	9	0,37831	0,95174	1,65
7	11	0,37749	0,94898	1,7
8	15	0,37841	0,95177	1,88

Встановлено, що на залежности ширини рефлексу від тривалости опромінення при фіксованій енергії в імпульсі E = 0,02 Дж при t = 5 хв. спостерігається мінімум (рис. 1), при цьому кількість вкорінених у структуру катодного матеріялу йонів літію є максимальною ($x = 4,31$) (рис. 2). Отже, поглинання лазерного випромінювання призводить до зменшення напружень між кристалітами внаслідок формування дислокацій на межі між ними, виокремлення поверхневих зерен та формування канально-пористої морфології поверхні частинки, що полегшує підведення йонів літію до вкорінення у структуру.

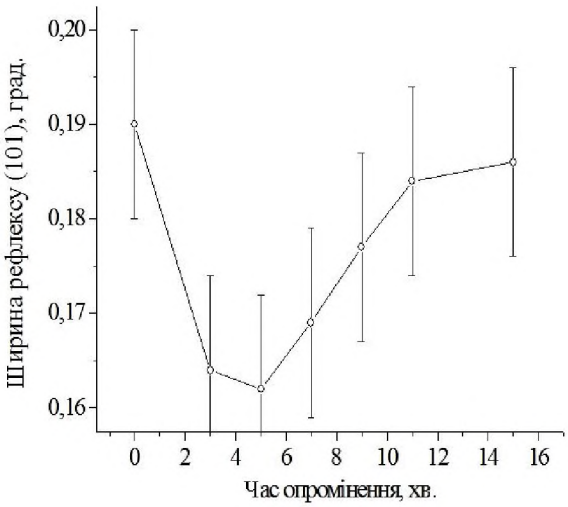


Рис. 1. Ширина рефлексу в залежности від часу опромінення лазером діоксиду титану.

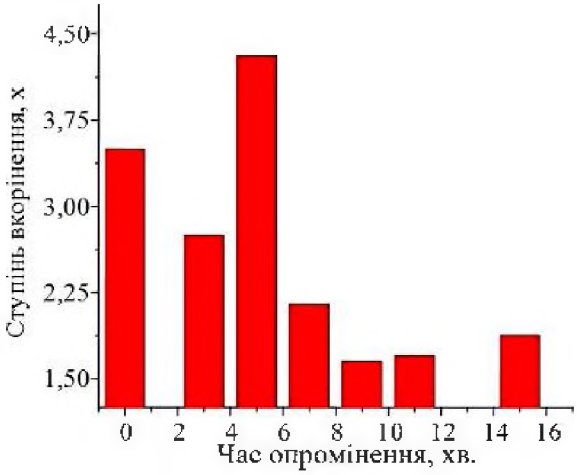


Рис. 2. Ступінь "гостьового" літієвого вкорінення на структуру TiO_2 в залежности від часу опромінення лазером діоксиду титану.

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

Величини параметрів елементарної чарунки, ділянки когерентного розсіювання (ОКР) та величини "гостьового" навантаження лазерно опроміненого TiO_2 анатазної форми концерну "Aldrich" (розмір частинок < 25 нм) для різних величин енергій в імпульсі при тривалости опромінення 3 – 7 хв. наведені в табл. 3. Х-променева аналіза [похибка $\pm(1–5)\cdot10^{-5}$ нм] вихідного і 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 параметру *a* від величини енергії в імпульсі має ступінчастий

Таблиця 3

Зміна параметрів ґратки і величини "гостьового" навантаження для катодів на основі TiO_2 (анатаз) внаслідок лазерного опромінення

Енергія в імпульсі, Дж	Час опромінення, хв.	Параметри ґратки, нм		"Гостьове" навантаження Li^+	ОКР, нм
		a	*c*		
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

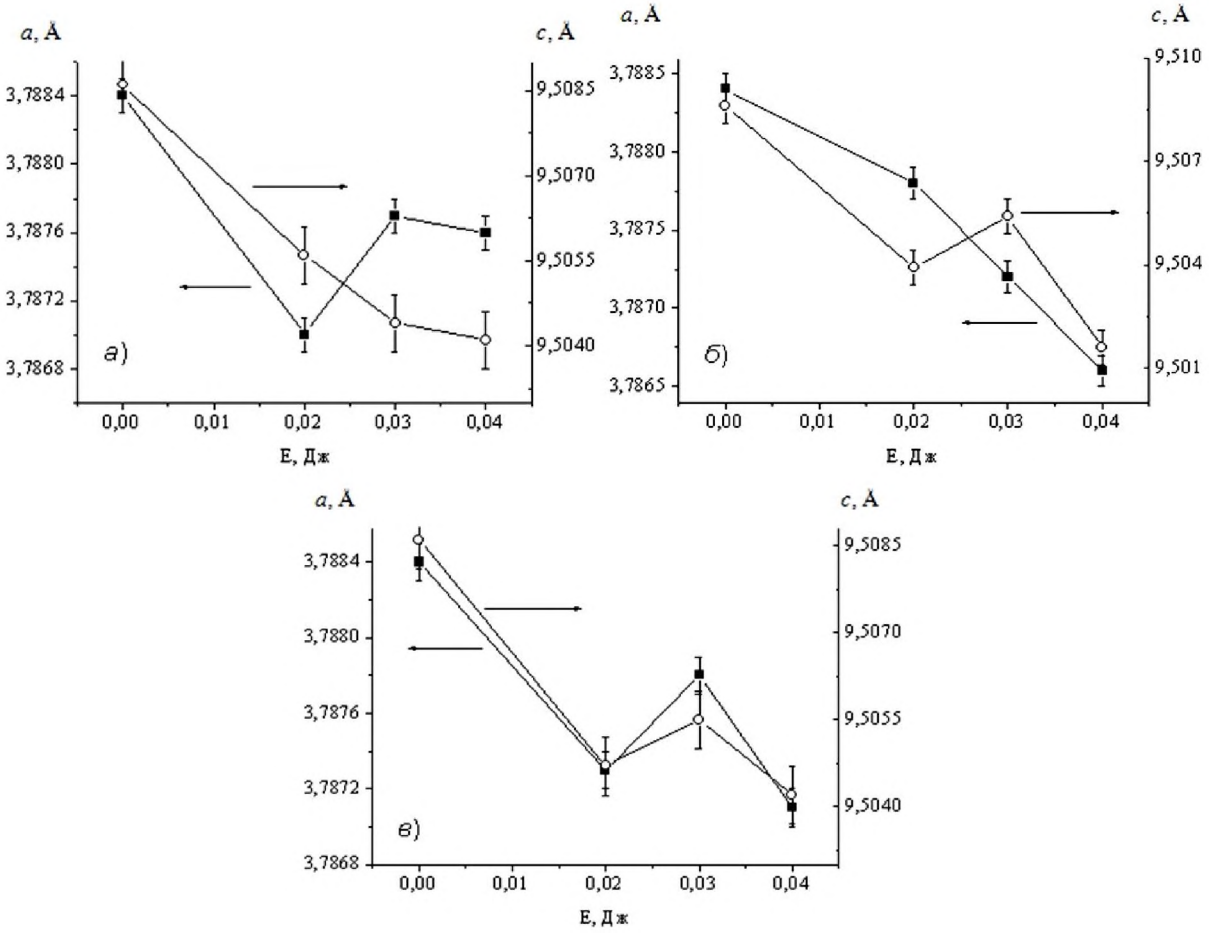


Рис. 3. Параметри елементарної чарунки анатазу концерну "Aldrich" після лазерного опромінення для різних величин енергій в імпульсі та тривалости опромінення: *а*) 3 хв.; *б*) 5 хв.; *в*) 7 хв.

характер при загальному зменшенні *a* (рис. 3, *а*). Аналогічні зміни властиві і для параметра *c* при тривалости опромінення 5 хв. (рис. 3, *б*). Такі флуктуації довжин зв'язку $Ti^{4+} – O^{2–}$ 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 вкоріненні літію сприяють саме менші значення параметрів чарунок нанокристалічного діоксиду титану.

Методами ТГ, ДТА і ДТГ для вихідного і

лазерно-опроміненого TiO_2 анатазної форми (розмір частинок < 25 нм) показано, що максимальне зменшення маси (рис. 4) відбувається у ділянці низьких температур ($T < 473$ К) (крива ДТГ) за рахунок видалення адсорбованої води. Ендотермічний ефект у вузькому інтервалі температур 570-600 К не супроводжується суттєвою зміною маси і очевидно пов'язаний з втратою структурованої води. Із порівняння кривих втрати маси бачимо, що значна частка маси зразків втрачається за температур < 640 К. Починаючи з 650 К, спостерігається екзотермічний ефект (рис. 4, крива ДТА), що ймовірно спричинено кристалізацією аморфної фази TiO_2 в анатаз. Слід відмітити, що у лазерно-опроміненому матеріялі такий перехід відбувається швидше, ніж у неопроміненому (рис. 4, крива ДТА), тобто лазерне опромінення ініціює кристалізацію TiO_2 в анатазну форму. З метою контролі кристалічної структури проведено Х-променеву дифракційну аналізу даних матеріялів за кімнатної температури та підданих термічній дії за температур 920 К і 1120 К у тих же умовах, що й на установці синхронної термічної аналізи (рис. 5). Як показали результати Х-променевої аналізи, даний екзотермічний ефект не супроводжується фазовим переходом анатаз → рутил. Незначна втрата маси за температури, вищої за 1070 К (рис. 4, *б*), відбувається за рахунок утворення вакансій в оксиґенній підґратці рутилу, про наявність фази якого свідчать дифрактоґрами (рис. 5). Поглинання енергії у формі тепла нанодисперсним TiO_2 вище температури 973 К викликане спіканням анатазної та рутильної складової діоксиду титану, про що свідчать результати Х-променевої аналізи. Загальна втрата маси під час нагрівання до 1273 К складала 5 % мас. для вихідного і біля 5,5 % мас. для лазерно-опроміненого матеріялу.

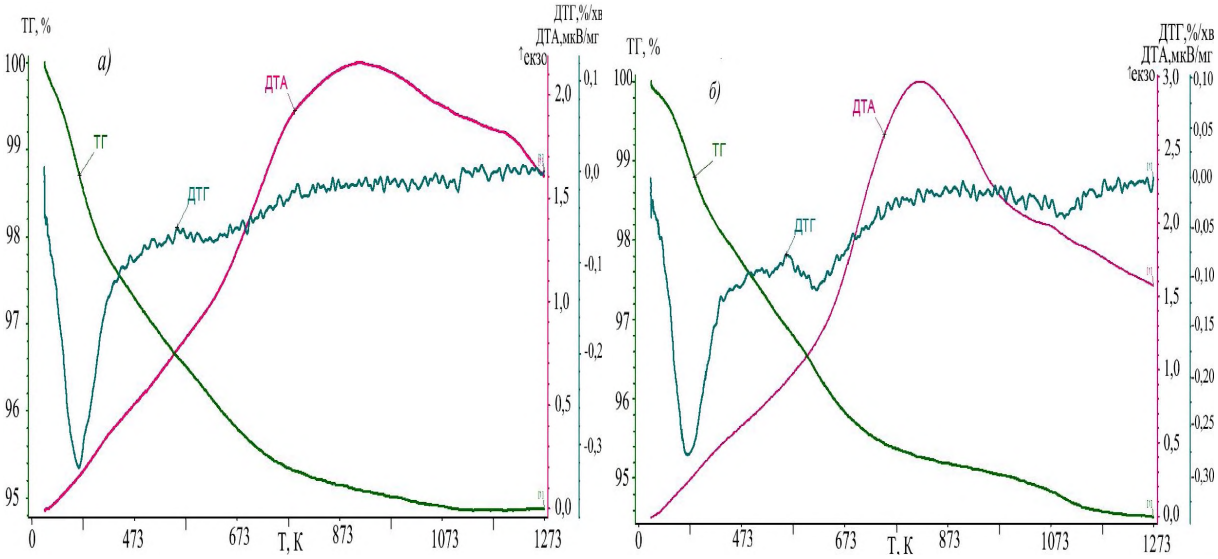


Рис. 4. Криві термічної аналізи вихідного (*а*) і лазерно-опроміненого ($E = 0{,}03$ Дж) (*б*) катодних матеріялів (анатаз).

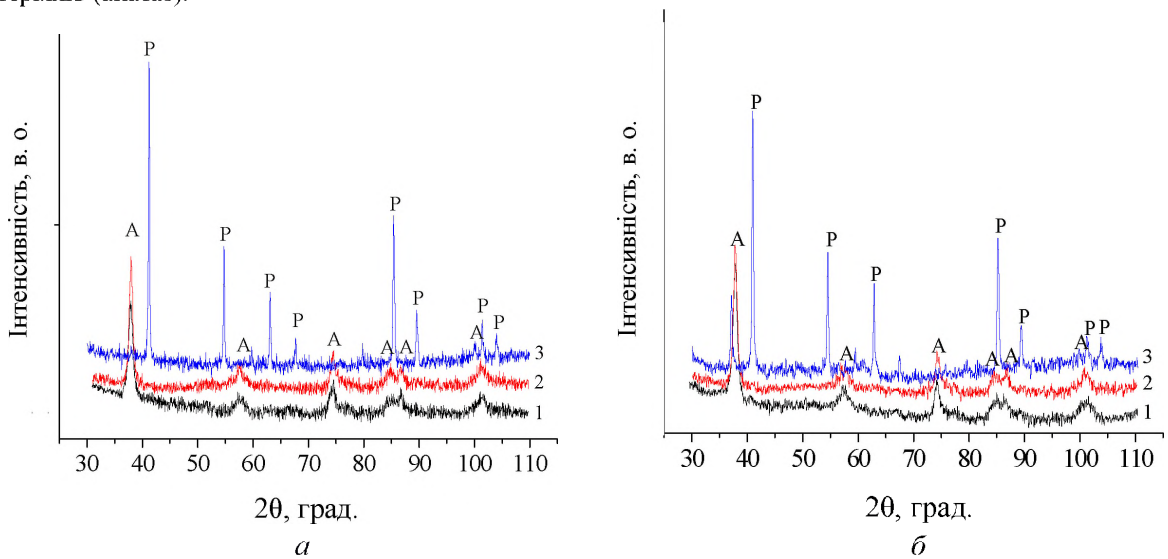


Рис. 5. Порівняльні дифрактоґрами вихідного (*а*) та опроміненого лазером (*б*) з величиною енергії в імпульсі 0,03 Дж TiO_2 (анатаз): 1 – за кімнатної температури; 2 – температура 920 К; 3 – температура 1120 К.

Методом комбінаційного розсіювання світла (КРС) визначено, що в експериментальному спектрі КРС спостерігаються $3E_g$ неполярні моди з частотним положенням 143, 197 і 639 см$^{-1}$ (позначені на рис. 6 як $E_g(1)$, $E_g(2)$ і $E_g(3)$, відповідно), $2B_{1g}$ неполярні моди при ~399 і ~519 см$^{-1}$ і A_{1g} мода при ~513 см$^{-1}$. Фононні B_{1g} моди поблизу ~513 і ~519 см$^{-1}$ спектрально добре розділяються лише за низької температури. У нашому випадку для неопромінених зразків анатазної модифікації TiO_2 частотне положення фононної смуги $E_g(1)$ моди дорівнює 145 см$^{-1}$, а із збільшенням енергії опромінення зменшується

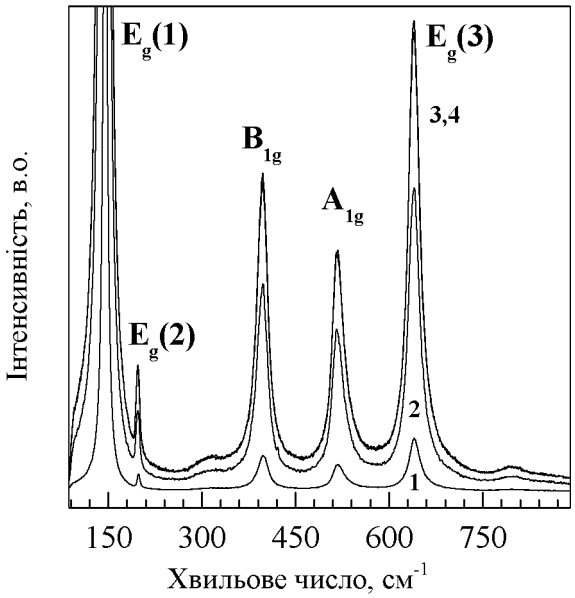


Рис. 6. Спектри КРС TiO_2 вихідного (крива 1) і опроміненого лазерним випромінюванням з енергією 0,02, 0,03, 0,04 Дж (криві 2, 3, 4, відповідно). Т=300 К. $\lambda_{зб}$=488,0 нм.

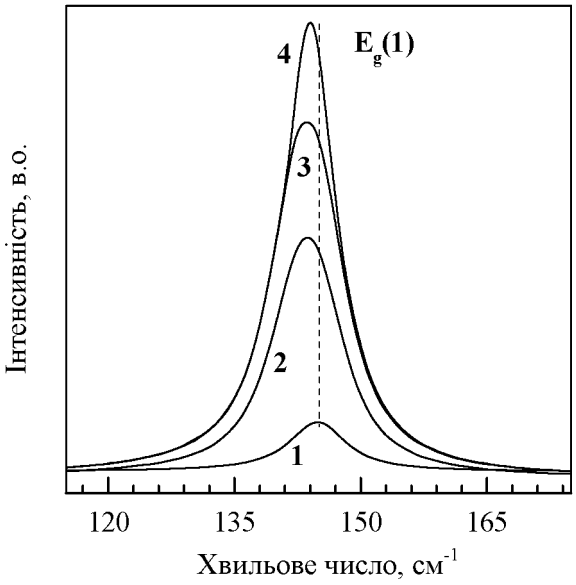


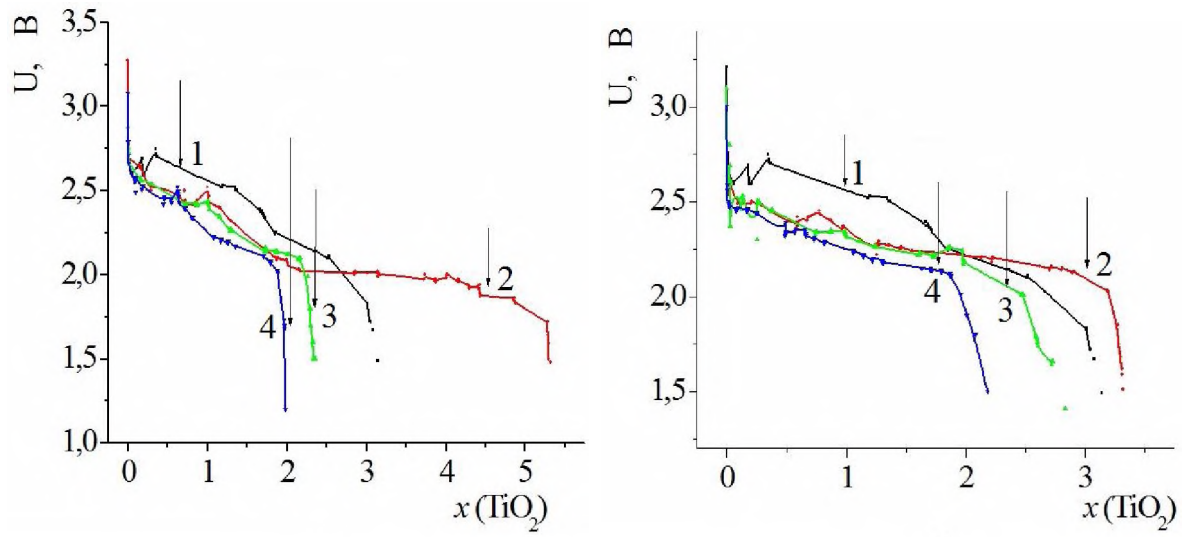
Рис. 7. Спектри КРС $E_g(1)$ моди TiO_2 вихідного (крива 1) і опроміненого лазерним випромінюванням із енергією 0,02, 0,03, 0,04 Дж (криві 2, 3, 4, відповідно). Т=300 К. $\lambda_{зб}$=488,0 нм.

частота $E_g(1)$ фононної моди від 145,0 до ~143 см$^{-1}$. Такий ефект може бути обумовлений збільшенням поверхневих напружень, нестехіометрією хемічного складу та зміною параметра гратки. З рис. 6 видно, що при збільшенні величини енергії лазерного опромінення TiO_2 до 0,04 Дж має місце зростання інтегральної інтенсивности всіх фононних смуг. Інтенсивність смуги $E_g(1)$ моди зростає майже на порядок (рис. 7), а B_{1g} і $E_g(2)$ мод – в ~1,7 раз. Такий ефект домінуючого значного зростання інтенсивности $E_g(1)$ моди може бути обумовлений покращенням структурного упорядкування TiO_2 у ділянках структури, що з'єднує октаедри TiO_6. Однією із основних причин значного уширення B_{1g} і $E_g(3)$ фононних мод у спектрі КРС є наявність дефектів у малих кристалітах, що вказує на їх високу чутливість до дефектів у порівнянні з інтенсивною 143 см$^{-1}$ $E_g(1)$ модою.

2.2. Вивчення зв'язку між питомими ємнісними та енергетичними характеристиками модифікованого матеріялу (як катоду ЛДС) та режимами опромінення. Проведено дослідження електрохемічних процесів, що відбуваються в ґальванічних елементах, з використанням методів імпедансної спектроскопії та електрорушійної сили.

Виявлено, що величина енергії в імпульсі під час опромінення зразка №1 (табл. 1) значною мірою впливає на вигляд розрядних кривих досліджуваних джерел струму. Як видно з рис. 8, всі розрядні криві для зразків, опромінених лазером, характеризуються широкою ділянкою із досить стабільним значенням напруги. Плато на розрядній кривій ймовірно обумовлене фазовим переходом першого роду. Встановлено, що для діоксиду титану опроміненого лазерними імпульсами з енергією 0,02 Дж на протязі 4,5 хв. значення питомої ємности досягає 1782,00 А·год./кг (табл. 4), що значно переважає значення питомої ємности для вихідного матеріялу. Такий результат найбільш ймовірно викликаний значними змінами усіх членів термодинамічного рівняння Нагельберґа для хемічного потенціялу вкоріненого літію внаслідок імпульсного лазерного опромінення. У цьому випадку зростає також роль міжзеренних меж, як можливих шляхів покращення дифузійного проникнення літію у структуру в процесі інтеркаляції йонів літію.

Для з'ясування особливостей перебігу електрохемічних процесів під час вкорінення йонів літію у модифіковані матеріяли використано метод імпедансної спектроскопії. Для отриманих спектрів імпедансу було підібрано еквівалентну схему (рис. 9), яка добре описує поведінку досліджуваних електрохемічних систем у всьому досліджуваному діяпазоні частот. Серія послідовно включених ланок $R_1 \| C_1$, $R_2 \| C_2$, $R_3 \| C_3$ і $R_4 \| C_4$ відображає перенесення заряду відповідно через межу розчин | пасивний шар | через пасивний



а *б*

Рис. 8. Розрядні криві електрохемічних чарунок з катодами на основі діоксиду титану, опроміненого лазером [з енергією: E = 0,02 Дж (а); E = 0,03 Дж (б)] на протязі (хв.): 1 – 0; 2 – 4,5; 3 – 5,0; 4 – 5,5.

Таблиця 4

Розрядні характеристики електрохемічних чарунок

Енергія в імпульсі E, Дж	Час опромінення, хв.	Питома ємність, А·год./кг	Питома енергія, Вт·год./кг
0	0	1053,49	2504,14
0,02	4,5	1782,00	3809,07
0,02	5	790,00	1753,54
0,02	5,5	662,50	1507,63
0,03	4,5	662,50	1507,63
0,03	5	950,00	2150,48
0,03	5,5	731,82	1665,67
0,04	4,5	1252,08	2548,50
0,04	5	1097,83	2273,70
0,04	5,5	1477,97	3251,53

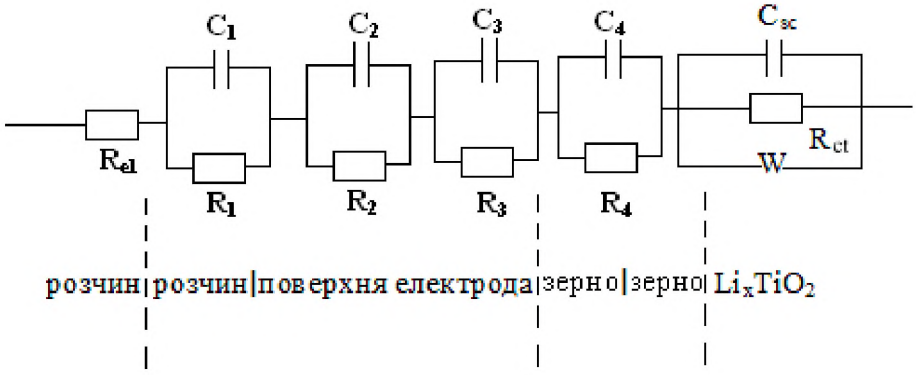


Рис. 9. Еквівалентна схема, яка моделює спектри імпедансу TiO_2- і Li_xTiO_2-електродів.

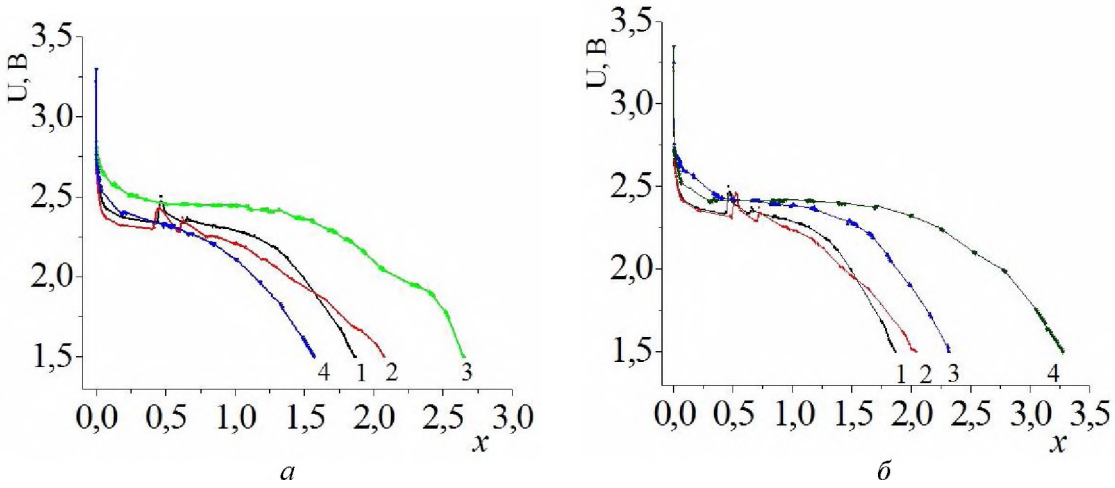
шар | через межу пасивний шар | інтеркалят | через межу зерен. Оскільки на спектрі не спостерігалося чіткого розділення внеску кожної із ланок у загальний імпеданс, присвоєння кожній із ланок певного електрохемічного процесу являється у значній мірі умовним. Ланка C(sc)‖R(ct)‖W пов'язана із переносом заряду через шар діоксиду титану. Опір R(ct) відображає, ймовірно, перенесення власних носіїв у об'ємі електрода, тобто зумовлений електронною провідністю матриці. Дифузний імпеданс W обумовлений концентраційною поляризацією під час вкорінення літію в TiO_2. Нарешті, елемент C(sc) представляє собою електричну ємність матриці, яка включає у себе ємність об'ємного просторового заряду (ОПЗ) в TiO_2 і геометричну ємність цього шару. Слід зазначити, що похибка за кожним параметром не перевищувала 10 %.

Електрохемічні характеристики лазерно-опроміненого TiO_2 (зразок №2) для різних енергій в імпульсі (інтервал тривалости 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 чарунок (рис. 10) практично впродовж всього розряду монотонно спадають без суттєвих флуктуацій напруги. Розряд густиною струму 20 мкА/см^2 вказує на те, що у випадку лазерно-опроміненого TiO_2 ємність зростає порівняно з вихідним (табл. 5), при цьому спостерігається невелике підвищення розрядної напруги.

Вплив режимів лазерної модифікації на початкові значення електронної провідности матриці R(ct) та характер її поведінки під час зміни концентрації вкоріненого літію зображений на рис. 11, *а*. Істотна відмінність поведінки опору R(ct) при зміні x для вихідного і модифікованих матеріялів зумовлена, в значній мірі, різною вихідною структурою цих матеріялів, зокрема, величиною параметрів ґратки, тобто, густиною та топологією енергетичних станів поблизу рівня Фермі. Зростання ступеня інтеркаляції призводить до зменшення величини ємности C(sc) ділянки, обмеженої просторовим зарядом, причому залежність C(sc) = $f(x)$ носить лінійний характер (рис. 11, *б*). Порівняно низькі значення опорів R(ct), а також високі значення ємности C(sc) сприяють підвищенню потужности при розряді літієвого елемента.

Із експериментально виміряних значень рівновагових електродних потенціялів побудовано залежности зміни вільної частини ентальпії (енергії Ґіббса) реакції інтеркалювання катіонами літію та диференціяльної ємности від концентрації "гостьового" компоненту (рис. 12). 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 нескінчені розриви на залежностях $F\partial x/\partial(\Delta G)$ вказують 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 анатазної модифікації TiO_2, для порівняння, використовували нанодисперсні матеріяли рутильної модифікації та суміші анатазу і рутилу (табл. 6). Зразки відрізнялися середнім розміром частинок (табл. 1).



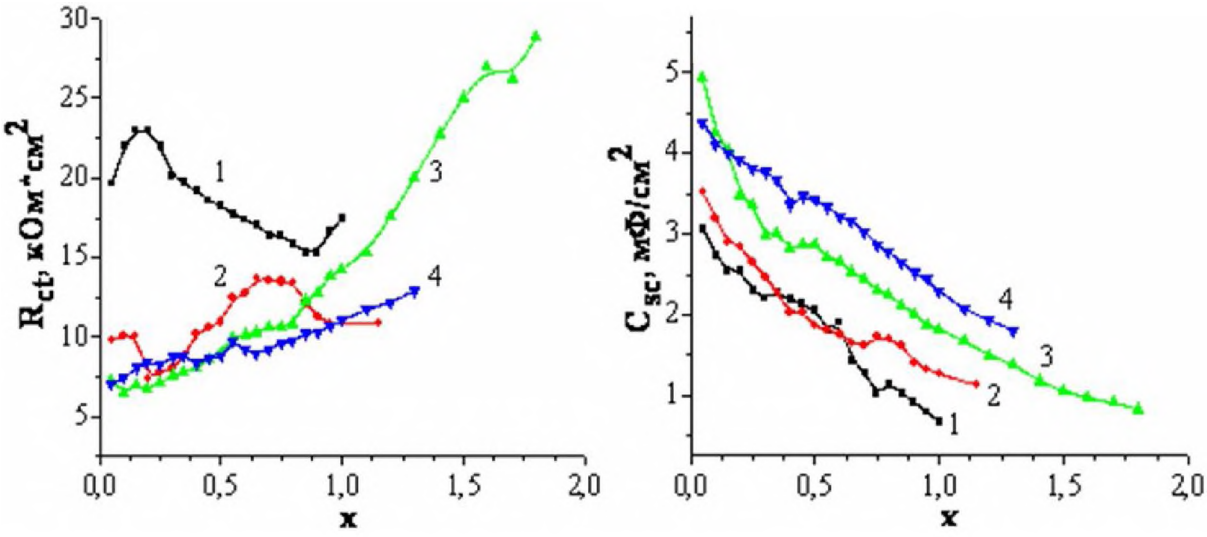
а *б*

Рис. 10. Залежність напруги (U) електрохемічних чарунок, сформованих на основі лазерно-опроміненого TiO_2 енергією E = 0,02 Дж (*а*), E = 0,03 Дж (*б*) від концентрації (x) інтеркальованого літію за час опромінення (хв.): 1 – 0; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 7.

Таблиця 5

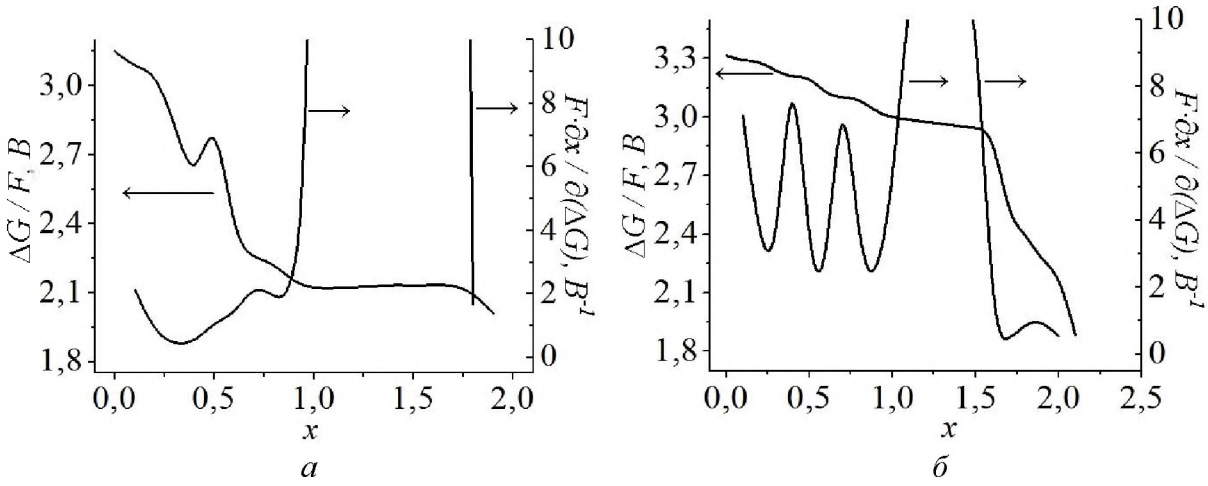
Зміна питомих енергетичних характеристик TiO_2 у результаті лазерного опромінення

Енергія в імпульсі E, Дж	Час опромінення, хв.	Питома ємність, А·год./кг	Питома енергія, Вт·год./кг
0	0	626,52	1403,39
0,02	3	696,43	1525,18
0,02	5	887,50	2076,75
0,02	7	526,14	1157,50
0,03	3	685,83	1501,98
0,03	5	776,14	1862,73
0,03	7	1098,08	2415,77
0,04	3	551,14	1267,61
0,04	5	492,05	1131,71
0,04	7	907,70	1996,92



а *б*

Рис. 11. Залежність опору R(ct) (*а*) та ємности C(sc) (*б*) ділянки, 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.



а *б*

Рис. 12. Залежність зміни вільної частини ентальпії (енергії Ґіббса) та диференціяльної ємности електрохемічних чарунок від концентрації вкоріненого літію, виготовлених на основі вихідного (*а*) і лазерно-опроміненого (E = 0,03 Дж) (*б*) катодних матеріялів (анатаз).

Таблиця 6

Розрядні характеристики електрохемічних чарунок, 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	1338
0,02	3	533	1072
0,02	5	464	719
0,02	7	632	656
0,03	3	676	1743
0,03	5	492	1099
0,03	7	608	704
0,04	3	580	941
0,04	5	735	1068
0,04	7	601	1018

Висновки

1. Встановлені закономірности зміни величини сталих ґратки нанодисперсного TiO_2 внаслідок лазерного опромінення. Методом Х-променевої аналізи показано, що збільшення енергії в імпульсі, як правило, призводить до їх зменшення.

2. Виявлено, що лазерне опромінення катодного матеріялу на основі TiO_2 призводить до зростання концентрації приповерхневих дефектів внаслідок появи ґрадієнту термонапруг, про що свідчить значне уширення фононних мод B_{1g} і $E_g(3)$.

3. З'ясовані причини стабільности розрядної кривої та зростання розрядної ємности ЛДС на 45-47 % при використанні в якости катоду лазерно-опроміненого TiO_2. Вони пов'язані із формуванням додаткових "гостьових" позицій, оскільки внаслідок появи ґрадієнту термонапруг точкові дефекти набувають енергії, достатньої для їх міграції на поверхню.

4. Трансформація діаграм Найквіста для досліджуваних систем під час зростання величини "гостьового" навантаження (зменшення дугової ділянки та розширення інтервалу частот, при яких спостерігається прямолінійна ділянка) обумовлена переходом від кінетичного до дифузійного контролю.

5. Встановлені оптимальні режими лазерного опромінення нанодисперсного TiO_2 (енергія в імпульсі E = 0,02 Дж, тривалість імпульсу τ = 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 оптимальні експлуатаційні параметри має катодна речовина з нанодисперсного TiO_2 (середній розмір частинок < 25 нм) опроміненого протягом 5,5 хв. при енергії 0,04 Дж. Максимальне значення питомої ємности та питомої енергії, які досягаються при використанні такого катоду ЛДС становить 1171,60 А·год./кг та 2659,51 Вт·год./кг відповідно. З'ясовано кінетичні особливости перебігу електрохемічних процесів у даній системі, запропонована еквівалентна електрична схема, яка дозволяє задовільно моделювати спектр імпедансу у всьому досліджуваному діяпазоні частот та наведена фізична інтерпретація для кожного елемента схеми. Отримані залежности параметрів еквівалентної схеми від величини "гостьового" навантаження Li_xTiO_2 – електроду.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Вперше запропонована і доведена ефективність лазерної модифікації нанодисперсного діоксиду титану для суттєвого покращення параметрів інтеркаляційного струмоутворення як катодів ЛДС.

2. Вперше виявлено, що лазерне опромінення (тривалість імпульсу τ = 15 нс, частота слідування імпульсів f = 28 Гц, довжина хвилі λ = 1,06 мкм) нанодисперсного діоксиду титану призводить до зміни параметрів ґратки, зростання ступеня кристалізації аморфної фази в анатаз.

3. Вперше виявлено, що лазерне опромінення катодного матеріялу на основі TiO_2 призводить до зростання концентрації приповерхневих дефектів.

4. Вперше виявлено, що лазерне опромінення викликає зменшення опору стадії перенесення заряду.

Практичне значення отриманих результатів

1. Запропонований метод лазерної модифікації дозволяє отримувати катодні матеріяли для літієвих джерел струму із високими енергетичними експлуатаційними характеристиками. Значення ємности та енергії кращих зразків становлять відповідно 1782 А·год./кг і 3809 Вт·год./кг.

2. Розроблений метод може бути використаний у промисловому виробництві катодних матеріялів для хемічних джерел струму, які володіють сталою розрядною напругою та тривалим часом розряду. За своїми енергетичними параметрами та функціональними характеристиками вони суттєво перевищують відомі світові аналоги.

Література

1. **Структурні зміни нанодисперсного TiO_2** внаслідок лазерного опромінення / Б.К. Остафійчук, М.Я. Сегін, І.І. Будзуляк, Р.В. Ільницький, В.О. Коцюбинський, Д.І. Попович, Л.С. Яблонь // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, № 4. – С. 773–776.
2. **Кінетичні характеристики процесу** електрохімічної інтеркаляції Li^+ в лазерно опромінений TiO_2 / М.Я. Сегін, Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Р.В. Ільницький, Л.С. Яблонь, Л.М. Гуменюк // Східноєвропейський журнал передових технологій. – 2010. – Т. 47, № 5, – С. 4–8.
3. **Термодинамічні закономірності процесу** електрохімічного впровадження літію у вихідний та лазерно опромінений нанодисперсний TiO_2 / М.Я. Сегін, І.М. Будзуляк, С.І. Будзуляк, Р.В. Ільницький, В.О. Коцюбинський, О.В. Морушко, Л.С. Яблонь // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 4. – С. 1044–1048.

4. **Зміна структури нанодисперсного TiO_2** в полі дії лазерного випромінювання / М.Я. Сегін, І.М. Будзуляк, Р.В. Ільницький, Б.К. Остафійчук, Я.Т. Соловко, Л.С. Яблонь, І.П. Яремій // Фізична інженерія поверхні. – 2010. – Т. 8, № 3. – С. 222–227.
5. **Влияние лазерного облучения** на электрохимическую активность TiO_2 / Б.К. Остафийчук, И.М. Будзуляк, Р.В. Ильницкий, М.Я. Сегин, Л.С. Яблонь // Электрохимическая энергетика. – 2010. – Т. 10, № 3. – С. 116–121.
6. **Raman spectroscopy of the laser** irradiated titanium dioxide / V.V. Strelchuk, I.M. Budzulyak, S.I. Budzulyak, R.V. Ilnytskyy, V.O. Kotsyubynskyy, M.Ya. Segin, L.S. Yablon // Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics. – 2010. – V. 13, № 3. – P. 309–313.
7. **Пат. 58507** (Україна), 2249/ЗУ/10. Спосіб лазерної модифікації властивостей електродного матеріалу для літієвого електрохімічного джерела струму / Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Ільницький Р.В., Сегін М.Я.; Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника. Опубл. 11.04.2011. Бюл. № 7.
8. **Пат. 58508** (Україна), 2263/ЗУ/10. Спосіб оптимізації властивостей електродного матеріалу / Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Ільницький Р.В., Сегін М.Я.; Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника. Опубл. 11.04.2011. Бюл. № 7.
9. **Ostafiychuk B.K.** Synthesis, properties and possibilities of the TiO_2 use in lithium electric energy sources / B.K. Ostafiychuk, I.F. Myronyuk, I.M. Budzulyak, R.V. Ilnytskiy, V.I. Mandzyuk, V.L. Chelyadyn, M.Ya. Sehin // New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation: 5^{th} International Conference NEET'2007. – Zakopane, Poland, 2007. – P. 57.
10. **Остафійчук Б.К.** Властивості електрохімічних систем, сформованих на основі лазерно опроміненого пірогенного TiO_2 / Б.К. Остафійчук, Р.В. Ільницький, І.І. Будзуляк, М.Я. Сегін, Ю.В. Гавенчук // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XII міжнародна конференція МКФТТПН-XII. – Івано-Франківськ, 2009. – Т. 1. – С. 334 – 335.
11. **Остафийчук Б.К.** Влияние лазерного облучения на электрохимические свойства ячеек, сформированных на основе TiO_2 / Б.К. Остафийчук, М.Я. Сегин, Р.В. Ильницкий, И.И. Будзуляк, Я.Т. Соловко // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы XI Международной конференции. – Новочеркасск, Россия, 2010 г. – С. 3 – 6.
12. **Остафійчук Б.К.** Структура та електрохімічна активність TiO_2 фірми "Aldrich" / Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк, І.М. Будзуляк, Р.В. Ільницький, В.О. Коцюбинський, Д.І. Попович, М.Я. Сегін // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XI міжнародна конференція МКФТТПН-XI. – Івано-Франківськ, 2007. – Т. 2. – С. 28 – 29.
13. **Остафийчук Б.К.** Влияние лазерного облучения на свойства катодного материала на основе TiO_2 / Б.К. Остафийчук, И.Ф. Миронюк, И.М. Будзуляк, Р.В. Ильницький, В.О. Коцюбинський, М.Я. Сегин // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы X Международной конференции. – Саратов, Россия, 2008 г. – С. 144 – 146.
14. **Остафийчук Б.К.** Структура и электрохимическая активность лазерно-облученного диоксида титана / Б.К. Остафийчук, И.М. Будзуляк, М.Я. Сегин, Р.В. Ильницкий, Д.И. Попович // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: II Международная научно-технической конференция. – Плес, Россия, 2010 г. – С. 207.

Сегін М.Я. – кандидат фізико-математичних наук, старший лаборант освітньо-наукової лабораторії Фізико-технічного факультету.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.