

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

УДК 621.315.592

В.І. Мандзюк, Н.І. Нагірна

ІМПЕДАНСНА СПЕКТРОСКОПІЯ ЛАЗЕРНО ОПРОМІНЕНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ $\text{SiO}_2\text{-C}$

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

Методом спектроскопії електрохімічного імпедансу досліджено вплив лазерного опромінення на кінетику впровадження іонів літію в наноккомпозит $\text{SiO}_2\text{-C}$. Установлено, що впровадження літію має стадійний характер, пов'язаний із формуванням на поверхні катодного матеріалу поверхневого твердотільного шару (ПТШ). Зростання часу опромінення суттєвим чином не впливає на кінетичні параметри, що відповідають за процеси, які відбуваються на межі розділу електроліт / ПТШ і ПТШ / електрод, проте зумовлює значну зміну характеристик властивостей катодного матеріалу.

Ключові слова: наноккомпозит $\text{SiO}_2\text{-C}$, лазерне опромінення, імпедансна спектроскопія.

Вступ

В останні роки приділяється велика увага одержанню та дослідженню властивостей неорганічних порошкових матеріалів із частинками нанометричного масштабу [1; 2]. Велика питома поверхня частинок зумовлює специфічні фізико-хімічні властивості матеріалу [3].

Установлено, що частинки нанодисперсного діоксиду кремнію абсорбують у процесі електрохімічної інтеркаляції велику кількість атомів літію ($x \sim 4$), тому вказаний матеріал може використовуватись як електродний матеріал гальванічних джерел струму [4]. Досліджено також вплив дисперсності пірогенного діоксиду кремнію на енергетичні параметри літєвих джерел живлення і встановлено, що вони насамперед залежать від ступеня агрегування частинок [4]. Щоб уникнути такого впливу, ми отримали наноккомпозити $\text{SiO}_2\text{-C}$, у яких струмопровідна добавка в різному процентному співвідношенні стосовно діоксиду кремнію вводилася в матеріал у процесі його синтезу. Така технологія дозволила отримати достатньо високі енергетичні показники електрохімічних джерел живлення, виготовлених на їх основі [5; 6].

Порошкові наносистеми знаходяться в сильно нерівноважному стані й зовнішній вплив у вигляді короткочасного імпульсу енергії може перевести їх в інший зарядовий та енергетичний стани, то регулюючи параметри лазерного імпульсу такий перехід можна здійснювати цілеспрямовано [7; 8]. З метою підвищення енергетичних параметрів (питомої ємності та питомої енергії) проводилося лазерне опромінення катодних матеріалів на основі $\text{SiO}_2\text{-C}$ та досліджувався вплив опромінення на кінетичні особливості процесу електрохімічного впровадження іонів літію в дані матеріали.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктом дослідження є карбоаеросилогель (КАГ) з процентним масовим умістом вуглецю 15 %, який являє собою дрібнозернистий пористий матеріал, сформований із нанорозмірних частинок рентгеноаморфного SiO_2 та струмопровідної сажі. Матеріал синтезувався рідкофазним методом із використанням золь-гель технології. Детально процес отримання та виготовлення на його основі електрохімічних комірок живлення описано в [6]. Питома поверхня вихідного матеріалу становила $215 \text{ м}^2/\text{г}$, насипна густина – $382 \text{ г}/\text{дм}^3$, масовий уміст води – 0,6 %.

Лазерне опромінення матеріалу проводилося з використанням лазера на ітрій-алюмінієвому гранаті, який працював у режимі модульованої добротності (густина енергії $E = 0,015 \text{ Дж}/\text{см}^2$, тривалість імпульсу $t_i = 10 \text{ нс}$, частота слідування імпульсів $f = 36 \text{ Гц}$, час опромінення $t_{\text{опр}}$ становив 1, 2 і 3 хв). Переміщення матеріалу в процесі опромінювання здійснювалося в прозорій для лазерного випромінювання капсулі за допомогою звукового генератора з частотою 30 Гц.

Збільшення часу опромінення призводить до зменшення питомої поверхні матеріалів: $203 \text{ м}^2/\text{г}$ для $t_{\text{опр}} = 1 \text{ хв}$, $185 \text{ м}^2/\text{г}$ для $t_{\text{опр}} = 2 \text{ хв}$, $172 \text{ м}^2/\text{г}$ для $t_{\text{опр}} = 3 \text{ хв}$.

Питому поверхню вимірювали методом адсорбції аргону з потоку аргон-гелієвої суміші, використовуючи як реєструючий прилад хроматограф [9]. Похибка вимірювання не перевищувала 6 %.

Електрохімічне впровадження іонів літію здійснювалось у гальваностатичних умовах – густина струму становила $20 \text{ мкА}/\text{см}^2$. Ступінь “гостьового” навантаження або ступінь інтерка-

ляції x (кількість впроваджених “гостьових” іонів літію, що припадає на одну формульну одиницю матеріалу-“господаря”) обчислювалась зі співвідношення:

$$x = (nF)^{-1} \frac{M}{m} It,$$

де n – кількість електронів, що беруть участь у реакції згідно з окисно-відновним процесом (для літію $n = 1$), F – стала Фарадея, M і m – молярна маса і маса зразка матеріалу-“господаря” відповідно, I – розрядний струм, t – час розряду.

Частотна дисперсія комплексного імпедансу досліджувалася в діапазоні 10^2 – 10^5 Гц із використанням амплітудно-частотного аналізатора Autolab/FRA-2 (Голландія). Розрахунок параметрів елементів еквівалентних електричних схем (ЕЕС), що моделюють процес електрохімічного впровадження літію в композит SiO_2 -C, здійснювався шляхом мінімізації середньоквадратичного відхилення модуля виміряного імпедансу від модуля імпедансу, розрахованого для запропонованої ЕЕС, в автоматичному режимі за допомогою інсталюваної комп’ютерної програми ZView-2.

Результати експерименту та їх обговорення

Властивості досить широкого ряду систем, особливо електрохімічних, зручно вивчати за відгуком цієї системи на зовнішній синусоїдальний сигнал. У цьому плані найбільш доцільним є використання методу імпедансної спектроскопії для розв’язання вказаної вище задачі, оскільки він дає можливість проводити дослідження в досить широкому інтервалі частот ($\nu = 10^6$ – 10^3 Гц) [10]. Структурне моделювання передбачуваних процесів на базі експериментальних даних, отриманих методом електрохімічної імпедансної спектроскопії, базується на системному підході, при якому досліджуваний об’єкт розглядається як ЕЕС, що включає елементи, які характеризують фазову межу розділу електрод / електроліт.

Для матеріалу КАГ-15, підданого лазерній обробці протягом 1 хв, діаграми Найквіста подано на рис. 1. З наведених діаграм прослідковується загальна тенденція до збільшення як дійсної $Re Z$, так і уявної $Im Z$ складових імпедансу при збільшенні ступеня впровадження x .

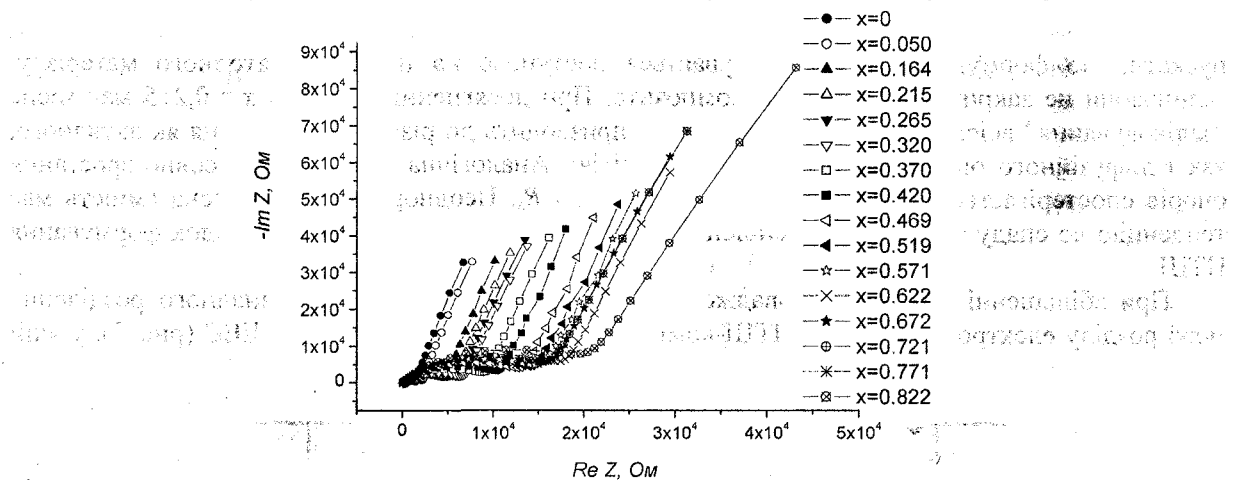


Рис. 1. Діаграми Найквіста лазерно опроміненого композита КАГ-15 (час опромінення 1 хв)

Подані криві являють собою асиметричне півколо в області середніх частот та прямолінійну ділянку спектра в області низьких частот, яка, залежно від значення x , під різним кутом нахилена до дійсної осі. Для інтерпретації отриманих результатів проводився підбір ЕЕС, які б задовільно описували поведінку досліджуваної системи у всьому діапазоні частот. На початкових стадіях впровадження ($0,05 < x < 0,215$) для моделювання процесів ми запропонували еквівалентну схему, зображену на рис. 2. У даній схемі параметр R_s відображає опір електроліту, підвідних контактів і провідників. Згідно з даними моделювання першу ланку $CPE_1 \parallel R_1$ схеми можна пов’язати із процесами дифузії через межу розділу електроліт–тверде тіло. Виходячи з даних [11–13], найбільш високочастотна дуга в багатьох випадках зіставляється з утрудненим масопереносом у поверхневому твердоелектролітному шарі (ПТШ) з літій-катионною провідністю. Друга ланка $CPE_2 \parallel R_2$, яка являє собою дугу в середньочастотній області, виникає внаслідок утрудненого переносу заряду через границю електрод / електроліт. Остання

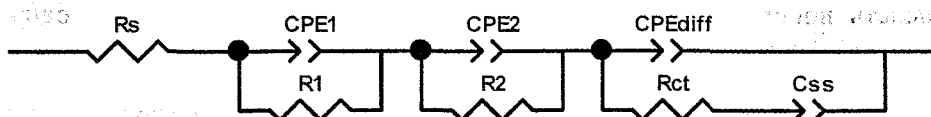


Рис. 2. ЕЕС, яка моделює процес упровадження іонів літію в композит КАГ-15 (1 хв) на початкових стадіях упровадження

ланка схеми ототожнюється зі сповільненою дифузією впроваджених частинок в об'єм інтеркаляту – елемент CPE_{diff} , опором перенесення заряду R_{ct} та накопиченням неоднорідно розподіленої ємності в композитному матеріалі – C_{ss} .

Числові значення характеристичних параметрів структурних компонент еквівалентної схеми для діапазону $0,05 < x < 0,215$ представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Значення структурних компонент схеми для $0,05 \leq x \leq 0,215$

x	R_s	R_1	CPE_{1T}	CPE_{1P}	R_2	CPE_{2T}	CPE_{2P}	CPE_{diffT}	CPE_{diffP}	R_{ct}	C_{ssT}	C_{ssP}
0,05	22,3	24,4	17,3	0,65	331	61,8	0,97	15,7	0,71	0,32	112,7	0,95
0,10	22,8	38,4	15,4	0,64	724	54,5	0,96	11,8	0,72	0,68	116,4	0,93
0,164	22,6	39,9	9,6	0,70	785	50,9	0,97	10,7	0,69	0,93	105,5	0,93
0,215	22,7	110,7	4,7	0,54	970	47,3	0,95	12,9	0,7	0,91	90,9	0,93

Величини вимірюються в: R_s, R_1, R_2 – Ом·см²; CPE_{1T}, CPE_{diffT} – мкОм·см²·с^{-1/2}; R_{ct} – кОм·см²; CPE_{2T}, C_{ssT} – мкФ·см²

Як видно з табл. 1, у зазначеному діапазоні значень x параметр R_s залишається незмінним. Опір R_1 , який приписували опору ПТШ, зростає, що свідчить про збільшення його товщини. Величина CPE_{1T} зазнає поступового зменшення, різко зростаючи при $x = 0,215$. Можна припускати, що формування ПТШ відбувається поступово на поверхні катодного матеріалу, залишаючи не закриті ним острівки композита. При досягненні значення $x = 0,215$ має місце “заліковування” всієї поверхні композита, що призводить до різкого збільшення як активного, так і дифузійного опорів проникненню іонів літію. Аналогічна поведінка стосовно зростання опорів спостерігається й для параметрів схеми R_2 і R_s . Неоднорідно розподілена ємність має тенденцію до спаду за рахунок зменшення питомої поверхні композита внаслідок формування ПТШ.

При збільшенні ступеня впровадження x не вдалося провести однозначного розділення межі розділу електроліт-ПТШ та ПТШ-композит. Тому ми запропонували ЕЕС (рис. 3), у якій

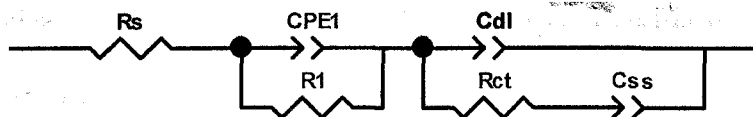


Рис. 3. ЕЕС, яка моделює процес упровадження іонів літію в діапазоні $0,265 \leq x \leq 0,991$

ці дві межі розділу об'єднані в одне ціле – ланка $CPE_1 \parallel R_1$. Крім того, елемент постійної фази дифузійного типу CPE_{diff} замінюється елементом постійної фази ємнісного типу C_{dl} , який характеризує неоднорідно розподілену ємність ПЕШ. Елемент C_{ss} при досягненні значень $x \sim 0,921$ має тенденцію до переходу до дифузійного типу (табл. 2).

З табл. 2 виходить, що опір електроліту помітним чином не змінюється під час другого етапу процесу впровадження, що свідчить про рівноважний стан системи катод / електроліт / анод. Величина опорів R_1 монотонно зростає до значення $x = 0,571$, після чого спостерігається різке його зменшення. Можна припустити, що до вказаного значення x збільшується товщина ПТШ, що призводить до збільшення опорів. Цей процес є наслідком побічних електрохімічних реакцій на межі розділу катод / електроліт і, у першу чергу, пов'язаний з деструкцією компонентів електроліту. Різке зменшення опорів може бути пов'язане, ймовірно, з появою додаткової фази, яка виникає в катодній системі. Згідно з даними [13] можна припускати, що такою фазою є LiF, яка буде впливати на імпедансний відгук системи через заповнення поверхневих пор матеріалу

та зменшення, унаслідок цього, його питомої поверхні. Величина опору перенесення заряду R_{ct} змінюється до значення $x = 0,571$ аналогічно опору R_l (рис. 4), після чого має місце немонотонна зміна як у бік його зменшення, так і збільшення.

Таблиця 2

Значення структурних компонент схеми для $0,265 \leq x \leq 0,991$

x	R_s	R_l	CPE_{IT}	CPE_{IP}	CPE_{dlT}	CPE_{dlP}	R_{ct}	C_{ssT}	C_{ssP}
0,265	22,1	269,5	23,4	0,55	34,5	0,90	1,68	1,13	0,89
0,320	22,5	385,0	19,5	0,57	32,4	0,90	2,25	1,05	0,89
0,370	22,8	491,4	16,8	0,58	30,9	0,91	2,59	0,98	0,89
0,420	23,3	617,4	14,6	0,58	29,8	0,91	3,19	0,84	0,89
0,469	23,6	665,8	12,9	0,59	28,0	0,91	3,52	0,80	0,88
0,519	23,5	702,9	12,7	0,59	26,9	0,90	3,79	0,76	0,87
0,571	23,9	757,6	12,9	0,58	26,2	0,90	4,43	0,69	0,88
0,622	23,2	610,0	13,2	0,58	25,5	0,90	4,12	0,62	0,87
0,672	22,9	528,0	13,5	0,58	24,7	0,89	4,26	0,55	0,87
0,721	22,0	208,2	13,5	0,59	22,2	0,87	4,02	0,51	0,86
0,771	23,4	201,6	13,2	0,59	20,7	0,86	5,92	0,40	0,85
0,822	23,0	196,6	10,2	0,61	20,4	0,86	5,34	0,36	0,84
0,871	22,5	201,3	4,7	0,63	19,3	0,87	4,43	0,29	0,80
0,921	22,2	237,3	4,4	0,66	18,5	0,87	4,16	0,22	0,76
0,971	22,5	241,0	4,1	0,69	17,1	0,84	5,07	0,15	0,71
0,991	22,8	254,1	3,0	0,72	16,7	0,80	6,60	0,11	0,71

Величини вимірюються в:

R_s, R_l – Ом·см²; CPE_{IT} – мкОм·см²·с^{-1/2}; R_{ct} – кОм·см²; CPE_{dlT} – мкФ·см²; C_{ssT} – мФ·см²

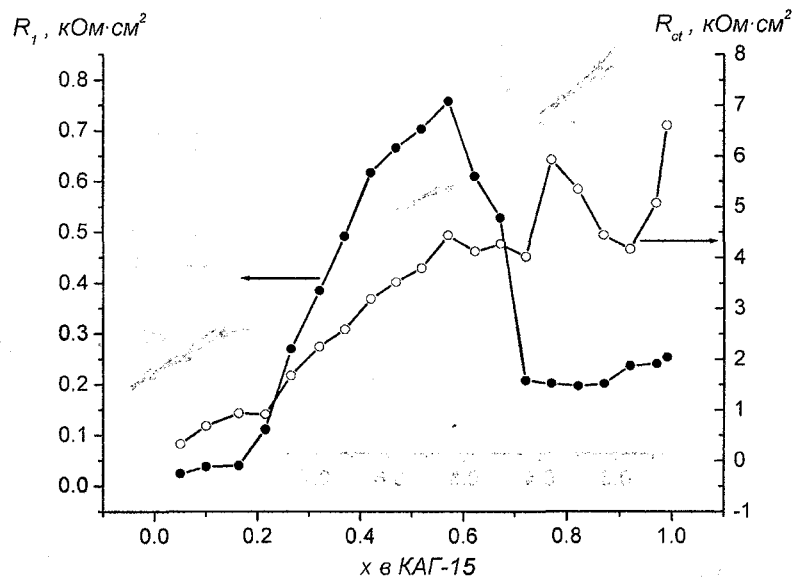


Рис. 4. Залежність опорів R_l і R_{ct} від ступеня впровадження x

Поведінка елемента CPE_{I-T} аналогічна, як і для початкових стадій впровадження – монотонне зменшення дифузійного опору за рахунок формування ПТШ до $x = 0,571$ (рис. 5). Після цього відбувається незначне його збільшення до $x = 0,771$, що може вказувати опосередковано на появу нової фази в катодному матеріалі. На кінцевій стадії впровадження його величина зменшується, а сам елемент, будучи елементом дифузійного типу (при $x = 0,265$ $CPE_{I-P} = 0,55$), має тенденцію до переходу до емнісного типу (при $x = 0,971$ $CPE_{I-P} = 0,69$).

Поведінка елементів ЕЕС, які характеризують структурні параметри катодного матеріалу – CPE_{dl-T} і C_{ss-T} , є подібною (рис. 6). При збільшенні ступеня впровадження в усьому діапазоні

значень x ці параметри монотонно спадають. Оскільки обидва параметри являють собою елементи ємнісного типу (табл. 2), то стає зрозумілою їх квазілінійна залежність від x . Формування ПЕШ та додаткових фаз типу LiF зумовлює поступове зменшення вільної питомої поверхні, унаслідок чого ємність як ПЕШ, так і геометрична ємність катодного матеріалу зменшується.

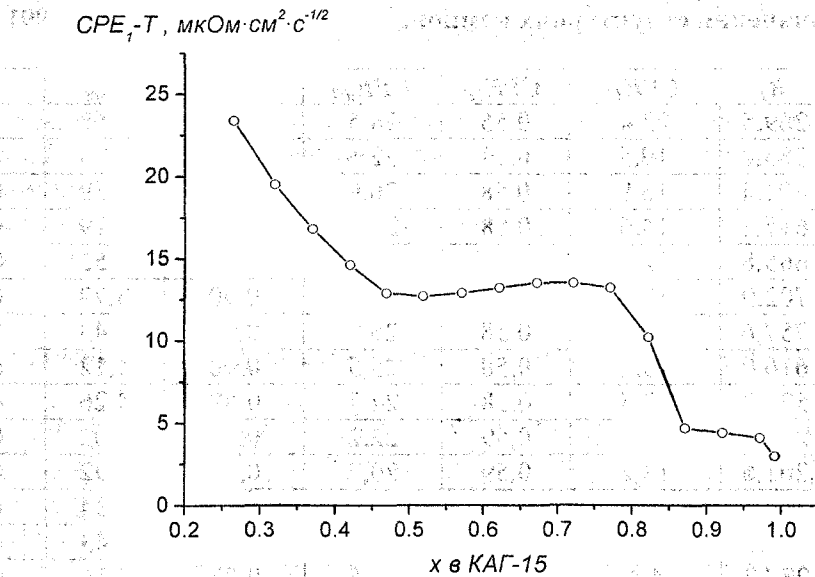


Рис. 5. Залежність елемента CPE_{T-T} від ступеня впровадження x

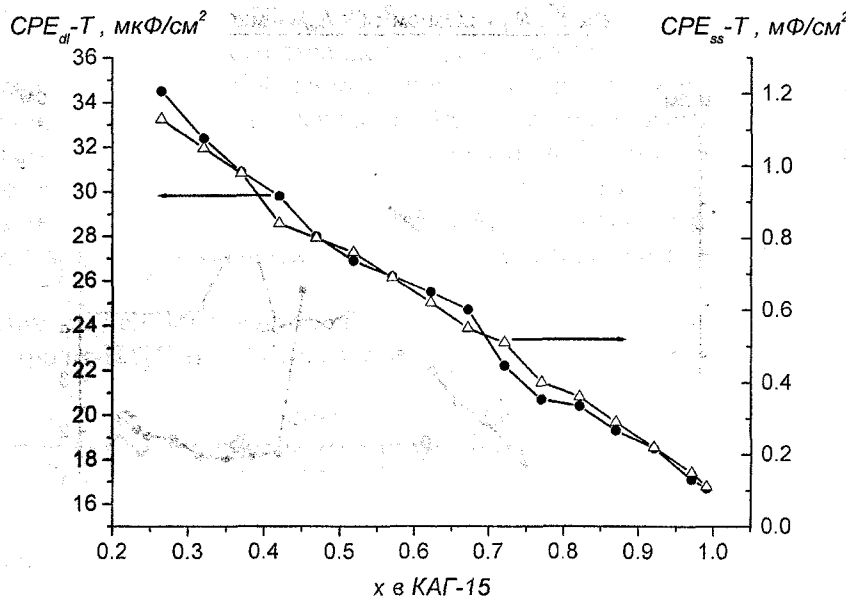


Рис. 6. Залежність параметрів ЕЕС CPE_{dl} і CPE_{ss} від значення x

Для нанокompозита КАГ-15, опроміненого протягом 2 хв, імпедансні залежності (рис. 7) помітним чином не відрізняються від діаграм Найквіста, отриманих для матеріалу, опроміненого лазером протягом 1 хв. Проте ЕЕС, яка задовільно описує поведінку досліджуваної електрохімічної системи, не містить двох $CPE \parallel R$ -ланок на початковій стадії впровадження іонів літію, а у всьому діапазоні значень x описується схемою, поданою на рис. 3.

Параметри ЕЕС подані в табл. 3, а їх залежність від ступеня “гостьового” навантаження іонів літію в нанокompозиті КАГ-15 подана на рис. 8–10.

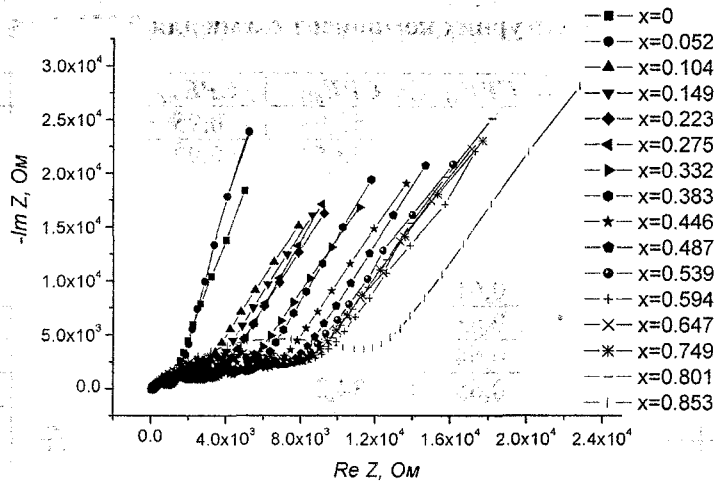


Рис. 7. Діаграми Найквіста лазерно опроміненого композита КАГ-15 (час опромінення 2 хв)

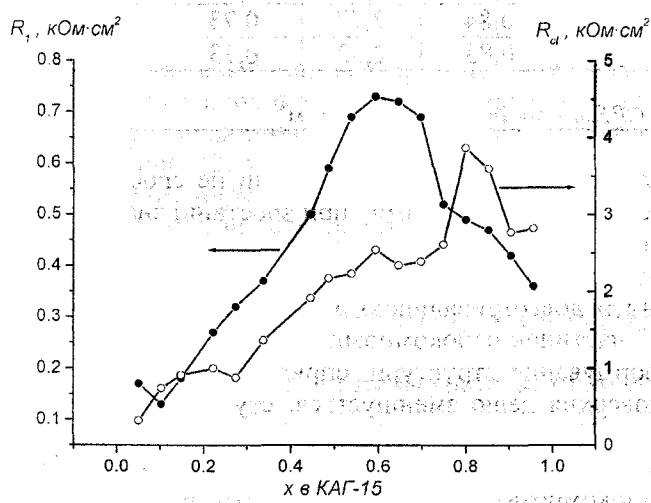


Рис. 8. Залежність опорів R_1 і R_{ct} від ступеня впровадження x

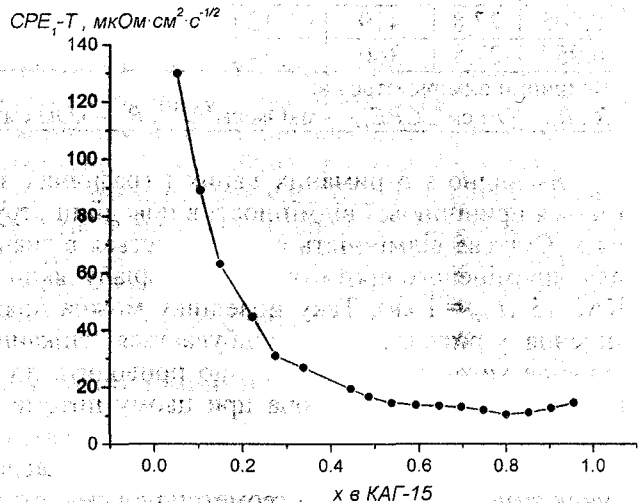


Рис. 9. Залежність елемента CPE_1-T від ступеня впровадження x

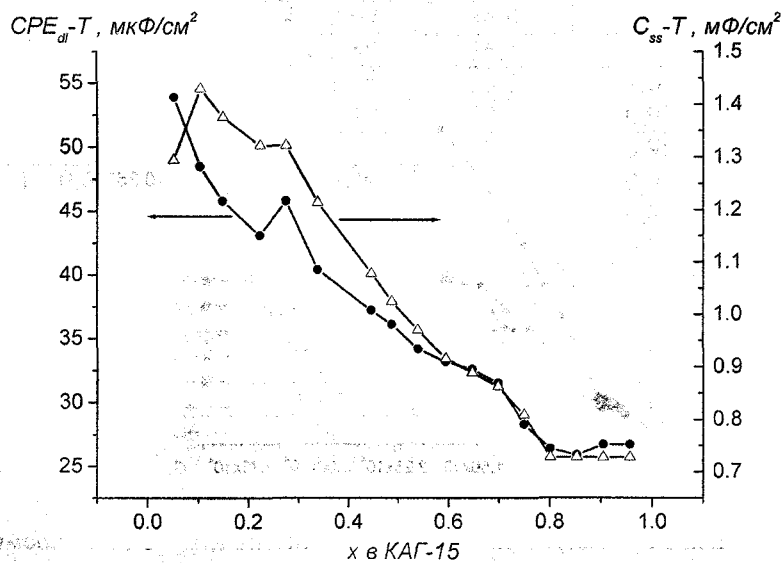


Рис. 10. Залежність параметрів ЕЕС CPE_{dl} і C_{ss} від значення x

Значення структурних компонент схеми для $0,052 \leq x \leq 0,957$

x	R_s	R_l	CPE_{IT}	CPE_{IP}	CPE_{dIT}	CPE_{dIP}	R_{ct}	C_{ssT}	C_{ssP}
0,052	27,7	167	129,9	0,51	53,9	0,95	0,32	1,29	0,89
0,104	28,5	128	89,0	0,53	48,5	0,92	0,74	1,43	0,78
0,149	28,0	184	63,1	0,54	45,8	0,91	0,91	1,37	0,79
0,223	28,2	265	44,5	0,57	43,1	0,92	1,00	1,32	0,78
0,275	27,9	316	30,8	0,59	45,8	0,94	0,88	1,32	0,79
0,338	28,9	367	26,7	0,61	40,4	0,91	1,36	1,21	0,76
0,446	29,7	501	19,3	0,63	37,2	0,90	1,91	1,08	0,77
0,487	30,2	588	16,7	0,64	36,1	0,89	2,17	1,02	0,77
0,539	30,3	688	14,5	0,65	34,2	0,90	2,23	0,97	0,76
0,594	30,7	732	13,7	0,65	33,2	0,91	2,54	0,92	0,75
0,647	30,0	715	13,4	0,65	32,6	0,91	2,34	0,89	0,75
0,698	29,8	685	13,0	0,65	31,5	0,90	2,39	0,86	0,75
0,749	28,2	518	11,9	0,65	28,3	0,87	2,61	0,81	0,76
0,801	30,0	490	10,4	0,66	26,4	0,87	3,87	0,73	0,76
0,853	29,0	469	11,1	0,65	25,9	0,85	3,60	0,73	0,77
0,905	27,8	419	12,6	0,63	26,7	0,84	2,77	0,73	0,76
0,957	27,5	360	14,5	0,63	26,7	0,83	2,82	0,73	0,76

Величини вимірюються в:
 R_s, R_l – Ом·см²; CPE_{IT} – мкОм·см²·с^{-1/2}; R_{ct} – кОм·см²; CPE_{dIT} – мкФ·см²; C_{ssT} – мФ·см²

Як видно з отриманих даних і графічних залежностей, між обома зразками не спостерігається принципової відмінності в поведінці структурних елементів ЕЕС при зростанні значення x . Суттєва відмінність спостерігається в значеннях величини опору перенесення заряду R_{ct} для опроміненого протягом 2 хв матеріалу, який майже у 2 рази менший від цього значення для КАГ-15 ($t_{опр} = 1$ хв). Таку поведінку можна пояснити довготривалішою дією лазерного опромінення, у результаті чого відбувається “спікання” частинок нанокompозита між собою, інтенсивніше вигорання домішок, що приводить до формування структури, сприятливої до впровадження іонів літію. Хоча при цьому питома поверхня дещо зменшується, ступінь упровадження при такій дії лазера зростає в 1,3 рази.

Залежність параметрів ЕЕС від x , які характеризують накопичення іонів літію як за рахунок ємності ПЕШ, так і геометричної ємності нанокompозита, є спадною (рис. 10): така поведінка пояснюється аналогічно, як і для попереднього зразка.

Кардинально відмінна картина спостерігається під час дослідження кінетики впровадження іонів літію в композит КАГ-15, опромінений протягом 3 хв. Годографи імпедансу для цього зразка подані на рис. 11.

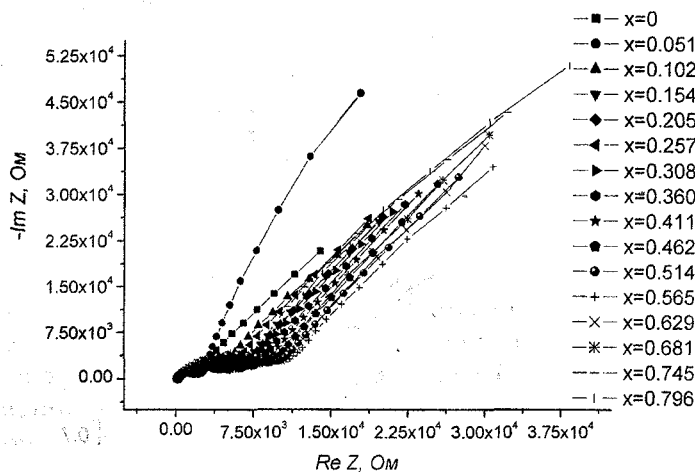


Рис. 11. Діаграми Найквіста лазерно опроміненого композита КАГ-15 (час опромінення 3 хв)

Концентраційний інтервал упровадження іонів літію в даному випадку можна розділити на три:

- перша стадія – $0 < x < 0,102$. Цій стадії відповідає ЕЕС, подана на рис. 12, а.

- друга стадія – $0,102 \leq x < 0,745$ (ЕЕС подана на рис. 12, б).
- третя стадія – $0,745 \leq x \leq 0,950$ (ЕЕС подана на рис. 12, в).

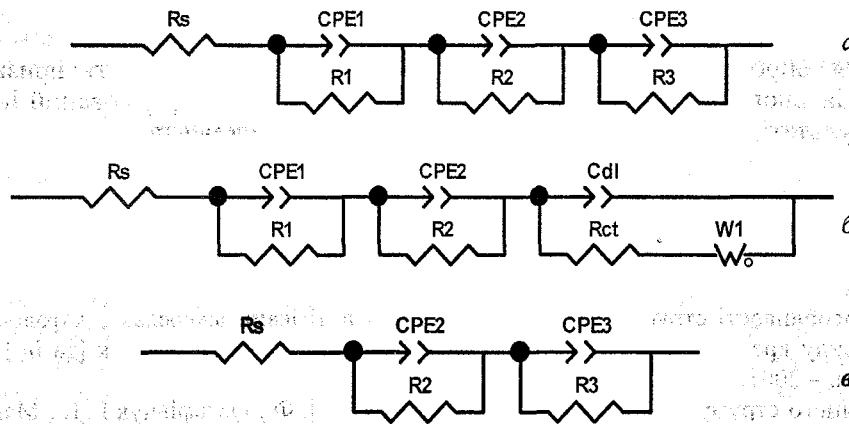


Рис. 12. ЕЕС, які моделюють процес упровадження іонів літію в наноккомпозит КАГ-15 ($t_{\text{опр}} = 3$ хв):
а) $0 < x < 0,102$; б) $0,102 \leq x < 0,745$; в) $0,745 \leq x \leq 0,950$

Припускається, що опромінення матеріалу протягом 3 хв приводить до часткового оплавлення частинок композита, зменшення його питомої поверхні, унаслідок чого створюється бар'єр для проникнення іонів літію в структуру матеріалу, за що відповідає $CPE3 \parallel R3$ -ланка на ЕЕС (рис. 12, а). При збільшенні ступеня впровадження ЕЕС набуває вигляду б), у який послідовно опору перенесення заряду R_{ct} підключається елемент Варбурга W_0 , який описує дифузійний опір, що створюється, проникненню іонів літію в матеріал-“господар”. На кінцевій стадії впровадження, ймовірно, відбувається завершення формування фази LiF, зникають відмінності в межах розділу поверхонь та спостерігається блокування подальшому входженню літію в катодний матеріал. Значення структурних елементів ЕЕС подані в табл. 4.

Таблиця 4

Значення структурних компонент схеми для композита КАГ-15 (3 хв)

x	R_s	R_1	CPE_{1T}	CPE_{1P}	R_2	CPE_{2T}	CPE_{2P}	R_3	CPE_{3T}	CPE_{3P}
0,051	26,1	0,08	70,7	0,48	0,48	42,0	0,90	0,082	1,00	0,88

x	R_s	R_1	CPE_{1T}	R_2	CPE_{2T}	C_{dl}	R_{ct}	W_R
0,102	27,2	0,18	17,4	0,74	39,2	1,13	0,020	5,6
0,154	26,8	0,31	8,8	1,02	35,0	1,11	0,028	9,0
0,205	27,2	0,35	6,1	0,99	36,0	1,09	0,035	10,2
0,257	27,2	0,27	6,0	0,80	36,1	1,09	0,040	11,0
0,308	27,9	0,36	4,8	1,06	33,6	1,04	0,049	10,4
0,360	28,1	0,41	4,3	1,19	32,4	0,99	0,055	11,4
0,411	29,0	0,49	3,7	1,25	32,6	0,96	0,063	12,5
0,462	29,0	0,63	2,9	1,29	32,7	0,90	0,056	14,5
0,514	29,0	0,82	2,5	1,29	33,2	0,85	0,056	11,8
0,565	29,3	0,99	2,2	1,33	33,6	0,79	0,041	8,1

елемент CPE_{1T} є елементом дифузійного типу: $0,59 \leq CPE_{1P} \leq 0,74$;

елемент CPE_{2T} є елементом ємнісного типу: $0,91 \leq CPE_{2P} \leq 0,92$;

елемент CPE_{dl} є елементом ємнісного типу: $0,76 \leq CPE_{1P} \leq 0,80$.

x	R_s	R_2	CPE_{2T}	CPE_{2P}	R_3	CPE_{3T}	CPE_{3P}
0,745	28,1	1,46	28,7	0,74	0,045	0,70	0,80
0,796	29,7	1,67	28,3	0,73	0,051	0,61	0,81
0,848	28,8	1,32	31,5	0,72	0,056	0,57	0,80
0,899	27,7	1,08	35,6	0,70	0,063	0,53	0,79
0,950	27,5	0,71	47,1	0,67	0,078	0,48	0,76

Величини вимірюються в: R_s – Ом·см²; R_1, R_2, R_{ct} – кОм·см²; CPE_{1T} – мкОм·см²·с^{-1/2}; CPE_{2T} – мкФ·см⁻²; C_{dl} – мФ·см⁻²; R_3, R_{ct} – МОм·см²; CPE_{3T} – мФ·см⁻²; W_R – кОм·см²·с^{-1/2}

Таким чином, для досліджуваних матеріалів процес упродовження іонів літію має стадійний характер. На початковій стадії відбувається формування ПТШ на поверхні матриці $\text{SiO}_2\text{-C}$, що призводить до співіснування відкритої до іонів літію поверхні композита та взаємодії іонів літію з ПТШ, що зумовлює повну пасивацію матриці. Середня стадія характеризується появою нової фази впровадження типу LiF та її локалізацією на межі розділу ПТШ / композит. При збільшенні ступеня впровадження її кількість зростає, що в результаті призводить до виникнення потенціального бар'єра щодо проникнення іонів літію в сформований інтеркалянт та, у кінцевому результаті, до повного розряду електрохімічного елемента.

1. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. – М. : Физматлит, 2001.
2. Гусев А. И. Эффекты нанокристаллического состояния / А. И. Гусев // Успехи физ. наук. – 1998. – № 168 (1). – С. 55–83.
3. Петров Ю. И. Физика малых частиц / Ю. И. Петров. – М. : Наука, 1982.
4. Термодинамічні особливості струмоутворюючого процесу в літєвих джерелах з катодом на основі пірогенного діоксиду кремнію / І. Ф. Миронюк, В. М. Огенко, Б. К. Остафійчук [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – № 2 (4). – С. 735–741.
5. Джерело електричного струму : патент Н01М 4/36 / Миронюк І. Ф., Остафійчук Б. К., Мандзюк В. І., Будзуляк І. М., Григорчак І. І., Челядин В. Л. (Україна). – № 80761 ; заявл. 12.12.05 ; опубл. 25.10.07, Бюл. № 17.
6. Термодинамічні властивості електрохімічного кола Li / LiBF_4 (γ -бутиролактон) / SiO_2 / В. І. Мандзюк, І. Ф. Миронюк, Б. К. Остафійчук, І. І. Григорчак // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – № 5 (4). – С. 767–773.
7. The laser irradiation influence on activated carbon properties doped some metals / I. M. Budzulyak, Y. T. Solovko, M. V. Berkeshchuk [et al.] // The VI-th International Conference "Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons (ION2006)". – Poland : Kazimierz Dolny, 2006. – P. 112–113.
8. Перераспределение примесей в активированном углероде, обусловленное лазерным воздействием / М. В. Беркешчук, И. М. Будзуляк, Я. Т. Соловко, Д. И. Попович // Электрохимическая энергетика. – 2006. – № 6 (2). – С. 92–96.
9. Миронюк І. Ф. Вплив умов одержання пірогенного кремнезему на розміри його проточастинок та агрегатів / І. Ф. Миронюк, В. М. Огенко, О. О. Чуйко // Укр. хім. журн. – 2000. – № 66 (11). – С. 25–30.
10. Электрохимический импеданс / Стойнов З. Б., Графов Б. М., Савова-Стойнова Б., Елкин В. В. – М. : Наука, 1991. – 331 с.
11. The electrochemistry of noble metal electrodes in aprotic organic solvents containing lithium salts / Aurbach D., Daraux M. L., Faguy P. W., Yeager E. // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1991. – V. 297. – P. 225.
12. Matsuo Y. Surface layer formation on thin-film LiMn_2O_4 electrodes at elevated temperatures / Matsuo Y., Kostecki R., McLanlon F. // Journal of Electrochemical Society. – 2001. – V. 148. – P. A687.
13. Solid electrolyte interphase formation on lithium-ion electrodes: a ^7Li nuclear magnetic resonance study / Wang Y., Guo X., Greenbaum S. [et al.] // Electrochemistry and Solid State Letter. – 2001. – V. 4. – P. A68.

The effect of laser irradiation on the kinetics of electrochemical insertion of lithium ions into nanocomposite $\text{SiO}_2\text{-C}$ is investigated by the impedance spectroscopy method. It is set, that lithium insertion has a stage character related to forming on the cathode material surface of solid electrolyte interface (SEI). The growth of irradiation time doesn't affect substantially on kinetic parameters, which are responsible for processes that take place on the electrolyte / SEI and SEI / electrode boundaries, however predetermines the considerable change of descriptions, which characterize the properties of cathode material.

Key words: nanocomposite $\text{SiO}_2\text{-C}$, laser irradiation, impedance spectroscopy.

Мандзюк Володимир Ігорович – к.ф.-м.н., доцент кафедри радіофізики і електроніки Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Нагірна Надія Іванівна – м.н.с. кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

ЗМІСТ

<i>М.Я. Сегін, І.М. Будзуляк, Б.К. Остафійчук, О.В. Морушко, Л.С. Яблонь</i> Літєві джерела струму на основі лазерно модифікованого діоксиду титану	3
<i>І.М. Гасюк, В.В. Угорчук, Л.С. Кайкан, Ю.С. Кайкан</i> Нанодисперсний магнетит в аморфній матриці як катодний матеріал для літєвих акумуляторів струму	14
<i>В.О. Коцюбинський, І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.В. Мокляк, В.М. Гунько, К.Б. Остафійчук, П.І. Колковський</i> Нанодисперсний діоксид титану, допований іонами перехідних металів: синтез та властивості	21
<i>Б.І. Рачій, І.М. Будзуляк, Б.К. Остафійчук, О.В. Морушко, Л.С. Яблонь</i> Електрохімічні властивості термічно модифікованого нанопористого вуглецю	29
<i>Л.С. Кайкан, Т.Б. Грушевський, Ю.С. Кайкан</i> Електричні властивості нестехіометричної кераміки $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_4$	41
<i>І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, В.В. Угорчук, П.О. Сулим, Ю.С. Кайкан</i> Температурні залежності діелектричних та провідних властивостей магній-заміщеної літій-залізної шпінелі на основі імпедансних досліджень	45
<i>В.І. Мандзюк, Н.І. Нагірна</i> Імпедансна спектроскопія лазерно опромінених наноконкомпозитів $\text{SiO}_2\text{-C}$	54
<i>І.М. Будзуляк, Р.П. Лісовський, Н.Я. Іванічок</i> Фізико-хімічні принципи формування та основи функціонування гібридних електрохімічних конденсаторів	63
<i>І.М. Будзуляк, О.В. Морушко, Д.І. Попович, Л.С. Яблонь</i> Структурні зміни енергетичного стану електронної підсистеми активованого вуглецю, ініційовані лазерним опроміненням	72
<i>В.Д. Федорів, В.В. Мокляк, І.П. Яремій, С.І. Яремій</i> Магнітна мікроструктура нанодисперсного оксиду заліза, синтезованого золь-гель методом	80
<i>Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, О.В. Морушко, П.М. Микитейчук, Л.С. Яблонь, І.П. Яремій</i> Моделювання процесу радіаційного дефектоутворення в приповерхневих шарах ФГП, імплантованих іонами фтору	84
<i>В.Д. Федорів, І.П. Яремій, П.М. Райтер, Т.І. Присяжнюк, Ю.В. Гавенчук, С.І. Яремій, В.В. Куровець, У.О. Томин</i> Система автоматизованого керування рентгенівським дифрактометром типу ДРОН	90

CONTENTS

<i>M.Ya. Sehin, I.M. Budzulyak, B.K. Ostafiychuk, O.V. Morushko, L.S. Yablon</i> Lithium power sources on the basis of laser modified titania	3
<i>I.M. Gasyuk, V.V. Ugorchuk, L.S. Kaykan, J.S. Kaykan</i> Nano dispersed magnetite in amorphous matrix like a cathode material to lithium current accumulators	14
<i>V.O. Kotsyubynsky, I.F. Muronyuk, V.L. Chelyadyn, V.V. Mokliak, V.M. Gun'ko, K.B. Ostafiychuk, P.I. Kolkovsky</i> Nanodispersed titania doped by transitions metals oxides: synthesis and properties	21
<i>B.I. Rachiy, I.M. Budzulyak, B.K. Ostafiychuk, O.V. Morushko, L.S. Yablon</i> Electrochemical properties of thermal modified nanoporous carbon	29
<i>L.S. Kaykan, T.B. Grushevky, J.S. Kaykan</i> Electrical properties of non-tochiometric ceramic $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_4$	41
<i>I.M. Gasyuk, L.S. Kaykan, V.V. Ugorchuk, P.O. Sulym,</i> Dielectric qualities of lithium iron spineless doped by ion Mg^+ on basis of impedance temperature researches	45
<i>V.I. Mandzyuk, N.I. Nahirna</i> Impedance spectroscopy laser irradiated nanocomposites $\text{SiO}_2\text{-C}$	54
<i>I.M. Budzulyak, R.P. Lisovsky, N.Ya. Ivanichok</i> Physical and chemical principles and fundamentals of performance hybrid electrochemical capacitors	63
<i>I.M. Budzulyak, O.V. Morushko, D.I. Popovych, L.S. Yablon</i> Structural changes in energy of electronic subsystem activated carbon initiated by laser irradiation	72
<i>V.D. Fedoriv, V.V. Moklyak, I.P. Yaremiy, S.I. Yaremiy</i> Magnetic microstructure of nanodispersed iron oxide synthesized by a sol-gel method	80
<i>B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, O.V. Morushko, P.M. Mykyteychuk, L.S. Yablon, I.P. Yaremiy</i> Modeling of radiation defect in the surface layers ferrite-garnet films, implanted fluorine ions	84
<i>V.D. Fedoriv, I.P. Yaremiy, P.M. Raiter, T.I. Prysyzhnyuk, Y.V. Havenchuk, S.I. Yaremiy, U.O. Tomya</i> System of the automated management by DRON X-ray diffractometer	90