

УДК 541.135.5

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ TiO<sub>2</sub>

Б. К. Остафийчук, И. М. Будзуляк, Р. В. Ильницкий, М. Я. Сегин, Л. С. Яблонь

*Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаника, Украина*

E-mail: ivan-budzulyak@rambler.ru

Поступила в редакцию 18.01.10 г.

В работе представлены результаты исследований процессов интеркаляции ионов лития в лазерно облучённый нанодисперсный диоксид титана. Экспериментально установлены режимы лазерной обработки, при которых степень «гостевой» нагрузки и соответственно удельная энергетическая ёмкость соответствующих электрохимических источников тока достигает максимума. Установлены термодинамические особенности токообразования и кинетика процессов внедрения ионов лития в катодный материал. Проанализированы их разрядные характеристики, показана перспектива использования лазерно облучённого TiO<sub>2</sub> в химических источниках тока.

*Ключевые слова:* лазерное облучение, интеркаляция, нанодисперсный диоксид титана.

Lithium ions intercalation into the laser-exposed nanodisperse TiO<sub>2</sub> had been analyzed and its research results are given. The modes of laser treatment, when the degree of the «quest» load and, accordingly, specific energy capacity of the proper electrochemical current sources achieves a maximum, are experimentally set. Thermodynamical peculiarities of current forming and lithium ions intrusion into the cathode material are set. Electrochemical source discharge capability analyzed in scope of laser-exposed TiO<sub>2</sub> using.

*Key words:* laser irradiation, intercalation, nanodispersive titanium dioxide.

## ВВЕДЕНИЕ

Наноматериалы, используемые в качестве катодного материала литиевых источников тока, должны обладать определённой структурой (слоистой, канальной, сотовой), способной обеспечить связывание частиц «гостевого» материала в процессе его электрохимической интеркаляции. Специфические особенности такой интеркаляции, в частности возможность изменения кристаллической структуры материала-«хозяина», которая зависит не только от соотношения размеров частиц материала-«гостя» и соответствующих пустот в материале-«хозяине», но и от характера взаимодействия в системе «хозяин»-«гость», налагают определённые требования к материалу-«хозяину» как катодному материалу литиевых источников тока. Среди таких материалов особое место занимает диоксид титана [1–4] из-за возможности получать TiO<sub>2</sub> различной структуры и морфологии, что позволяет варьировать параметры процесса интеркаляции. Одним из эффективных способов влияния на состояние «гостевых» позиций в материале-«хозяине» является его лазерное облучение, которое благодаря своим специфическим свойствам позволяет избирательно влиять на их структуру и энергетическое состояние.

В данной работе исследовалась зависимость удельных энергетических характеристик литиевых источников питания от условий и режимов лазерной обработки нанодисперсного TiO<sub>2</sub> как катодного материала.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве катодно-активного материала литиевого источника питания использовался нанодисперсный диоксид титана анатазной формы производства концерна «Aldrich» со средним размером поликристаллической частицы 80 нм.

Исходный диоксид титана облучался импульсами Nd:YAG-лазера ( $\lambda = 1.06$  мкм), работающего в режиме модулируемой добротности (длительность импульса  $\tau = 15$  нс, частота следования импульсов  $f = 28$  Гц). Исследовалось две серии образцов, облучённых при энергии в импульсе  $E = 0.02$  Дж, длительность облучения 1, 3, 5, 7, 9, 11, 15 мин и  $E = 0.02$ ; 0.03 и 0.04 Дж, длительность облучения 4.5, 5, 5.5 мин.

Опытные макеты электрохимических источников на основе Li | TiO<sub>2</sub> представляет собой трёх-электродные ячейки. Рабочий электрод для электрохимических ячеек представлял собой прямоугольник из никелевой сетки размером 10x5 мм, на который наносился тонкий слой смеси (~100 мкм), состоящей из 88 мас.% исследуемого вещества, 10 мас.% ацетиленовой сажи (токопроводящая добавка) и 2 мас.% связующего агента (фторопласт). Аналогичным образом литий напрессовывали на такую же никелевую сетку, после чего катод, анод и противозлектрод помещали в стеклянный бюкс с 1М раствором LiBF<sub>4</sub> в  $\gamma$ -бутиролактоне, который

обеспечивал одновременно химическую и электрохимическую стойкость анод-катодной пары в процессе всей работы ячеек. Содержание воды в электролите не превышало 0.003 мас.%. Формирование электрохимической ячейки проводилось в сухом рукавном боксе в атмосфере аргона. После герметизации гальванические элементы выдерживались при комнатной температуре в течение 24 часов.

Частотная дисперсия комплексного импеданса анализировалась в диапазоне  $10^{-2} \div 10^5$  Гц с использованием амплитудно-частотного анализатора «Autolab-12» (Голландия). Расчёт параметров элементов эквивалентной схемы осуществлялся в автоматическом режиме посредством компьютерной программы «FRA-2». Полученные значения использовались как выходные для более точного приближения зависимости  $ImZ = f(ReZ)$  посредством компьютерной программы обработки импедансных спектров «ZView-2».

Электрохимические ячейки разряжались в гальваностатическом режиме при плотности тока  $10 \text{ мкА/см}^2$  и температуре  $25^\circ\text{C}$  до напряжения 1.5 В. Молярную долю интеркалированных ионов лития ( $x$ ) в материал катода определяли по методике, изложенной в работе [5].

Фазово-термодинамический анализ электрохимической литиевой интеркаляции проводился методом ЭДС с использованием формализма спектроскопии электродного потенциала [6]. Исследования выполнялись в термостате «ТС-80 МУ4.2» в интервале температур  $25 \div 55^\circ\text{C}$  с шагом  $5^\circ\text{C}$  и выдержкой при данной температуре в течение 24 часов. Измеренные в процессе интеркаляции релаксированные значения электродвижущей силы (при условии, что напряжение открытой цепи не изменяется после прекращения поляризации более чем на 4 мВ в течение 12 часов) дают возможность на основе модельных представлений [6] судить о механизмах образования интеркалатных комплексов «хозяин»–«гость».

#### ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что одним из наиболее информативных методов исследования процессов, которые происходят в электрохимических системах, является изучение их импеданса в широком диапазоне частот [7].

Особенностью полученных нами диаграмм Найквиста для лазерно модифицированных образцов (рис. 1) является отсутствие ярко выраженной высокочастотной дуги, которая отвечает за кинетический контроль фарадеевских процессов [8].

Известно, что импедансный спектр частот интерпретируется в терминах «эквивалентной электрической схемы», основанной на вероятной физической модели, каждый элемент которой представляет и характеризует электрохимические процессы [8, 9], протекающие на катоде. В зависимости от структуры материала катода, характера процессов переноса заряда спектр в широком диапазоне частот можно описать введением одной, двух или больше временных констант.

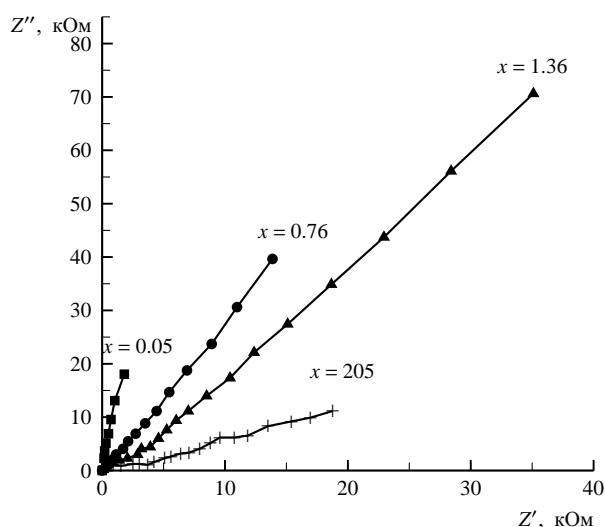


Рис. 1. Диаграммы Найквиста для  $\text{TiO}_2$ -электрода (время облучения 5 мин, энергия 0.02 Дж)

Характерные особенности частотных спектров импеданса позволяют надёжно идентифицировать основные транспортные процессы в  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ -электроде. Первой последовательной стадией процесса является перенос ионов  $\text{Li}^+$  через границу электролит/электрод, в том числе и перенос через поверхностное пассивное состояние, что отражено высокочастотным полукругом. Второй стадией является переход между зёрнами материала катода и, наконец, третья стадия представляет собой диффузию интеркалированного лития через электродную матрицу, на которую дополнительно налагается электронный транспорт за счёт собственной проводимости матрицы [10].

Для полученных спектров импеданса была подобрана эквивалентная схема (рис. 2), которая хорошо описывает поведение электрохимических систем во всём исследуемом диапазоне частот. Серия последовательно включённых звеньев  $R_1|C_1$ ,  $R_2|C_2$ ,  $R_3|C_3$  и  $R_4|C_4$  отображает перенесение заряда соответственно через границу раствор|пассивный слой, через пассивный слой, через границу пассивный слой|интеркалат и через границу зёрен. Однако поскольку на спектре не наблюдается чёткого разделения вклада каждого из звеньев в общий импеданс

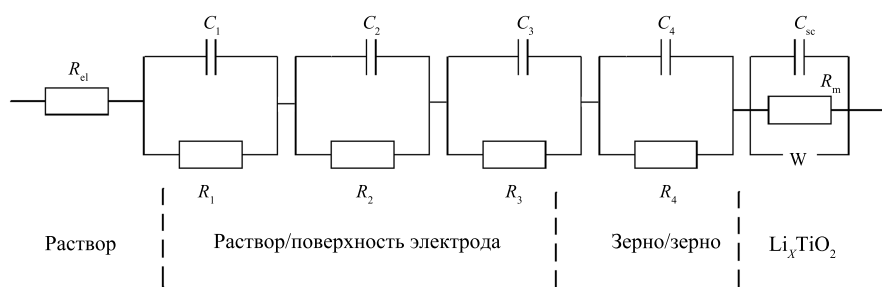


Рис. 2. Модельная эквивалентная схема, модулирующая спектры импеданса  $\text{TiO}_2$ - и  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ -электродов

(см. рис. 1), присвоение каждому из звеньев определённого электрохимического процесса является в значительной степени условным. Звено  $C_{sc}|R_m|W$  связано с переносом заряда через слой диоксида титана. Сопротивление  $R_m$  отображает, по всей видимости, перенос собственных носителей в объёме электрода, то есть обусловлено электронной проводимостью матрицы. Диффузионный импеданс  $W$  обусловлен концентрационной поляризацией при вхождении лития в  $\text{TiO}_2$ . Наконец, элемент  $C_{sc}$  представляет собой электрическую ёмкость матрицы, которая включает в себя ёмкость объёмного пространственного заряда в  $\text{TiO}_2$  и геометрическую ёмкость этого слоя [10, 11].

На рис. 3 показаны экспериментально полученные и смоделированные схемой импедансные характеристики катодного материала на начальной стадии литиевой интеркаляции. Следует отметить, что погрешность по каждому параметру не превышала 10 %.

Годографы для начальной стадии внедрения лития в диоксид титана с разным временем облучения являются однотипными и по форме являются близкими к диаграмме, приведённой на рис. 3. С ростом величины  $x$  в  $\text{TiO}_2$  низкочастотная прямая изменяет свой наклон к оси действительной части импеданса, что свидетельствует о доминантности диффузионно-кинетических процессов при интеркаляции ионов лития. О переходе от кинетического к диффузионному контролю процесса внедрения ионов лития в исследуемый материал свидетельствует постепенная трансформация диаграмм Найквиста при росте величины  $x$  — уменьшение дугообразного участка в области высоких частот и расширение интервала частот прямолинейного участка диаграммы в комплексной плоскости с наклоном в  $45^\circ$  к осям координат.

При выборе эквивалентной схемы для начальной стадии литиевой интеркаляции нанодисперсного  $\text{TiO}_2$  учитывались междозёрненные барьеры, возможность формирования пассивирующей плёнки

на поверхности частиц и наличие в материале «хозяине» областей, ограниченных пространственным зарядом.

Установлено, что для системы образцов, подвергнутых лазерной обработке, длительность разряда зависит от режима обработки и приобретает максимальное значение 1270,00 А·год/кг для ячейки, в которой в качестве катода был использован  $\text{TiO}_2$ , облучённый лазерным пучком с энергией в импульсе 0.02 Дж в течение 5 мин. Разрядные параметры исследуемых систем приведены в табл. 1.

Таблица 1

Разрядные характеристики электрохимических ячеек (1 серия)

№ образца	Время облучения, мин.	«Гостевая» нагрузка $\text{Li}^+$ , $x$	Удельная ёмкость, А·год/кг	Удельная энергия, Вт·год/кг
1	0	3,5	1140	3000
2	1	1,5	187	550
3	3	2,75	810	2050
4	5	4,31	1270	3820
5	7	2,15	630	1730
6	9	1,65	485	1180
7	11	1,7	560	1560
8	15	1,88	630	1840

Фазово-термодинамический анализ процессов электрохимической литиевой интеркаляции осуществлялся методом ЭДС с использованием формализма спектроскопии электродного потенциала.

Для электрохимических источников тока, сформированных на основе лазерно облучённого диоксида титана фирмы «Aldrich», зависимость ЭДС ( $E$ ) от степени «гостевой» нагрузки ( $x$ ) изображена на рис. 4.

В случае отсутствия интеркалированного лития стационарный потенциал  $\text{TiO}_2$  составляет ~3.35 В для исходного и 3.38 В для облучённого лазером материала. С ростом относительной концентрации интеркалированного лития ( $x$ ) ЭДС

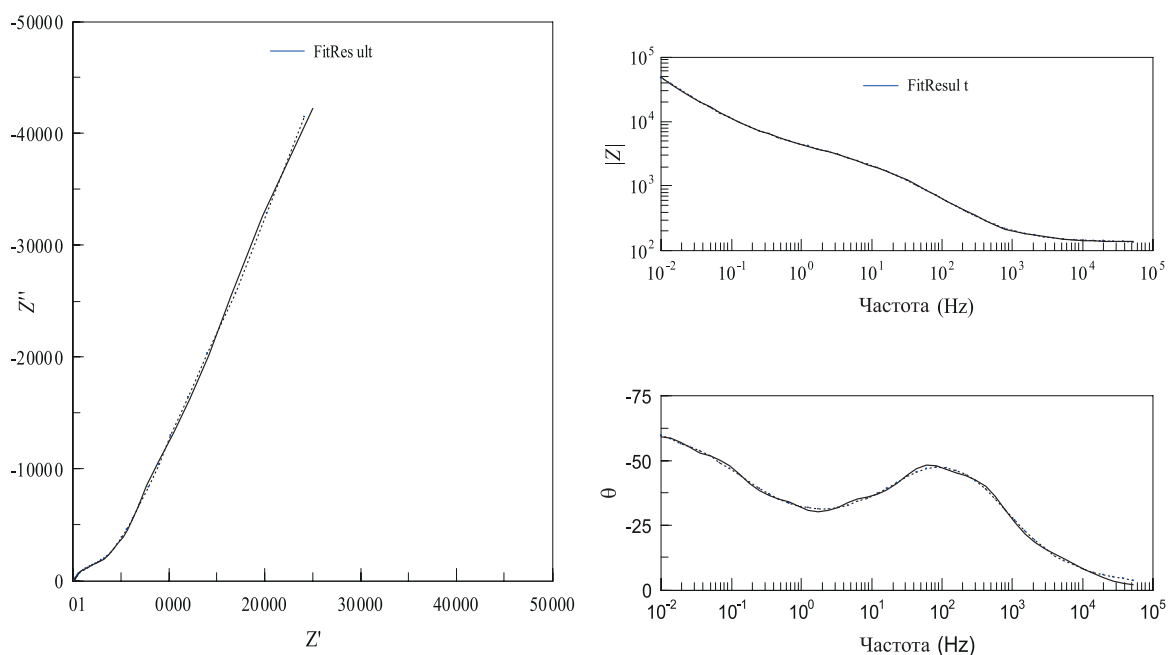


Рис. 3. Типичные экспериментальные кривые Найквиста и Бode для TiO<sub>2</sub>, модифицированного лазером

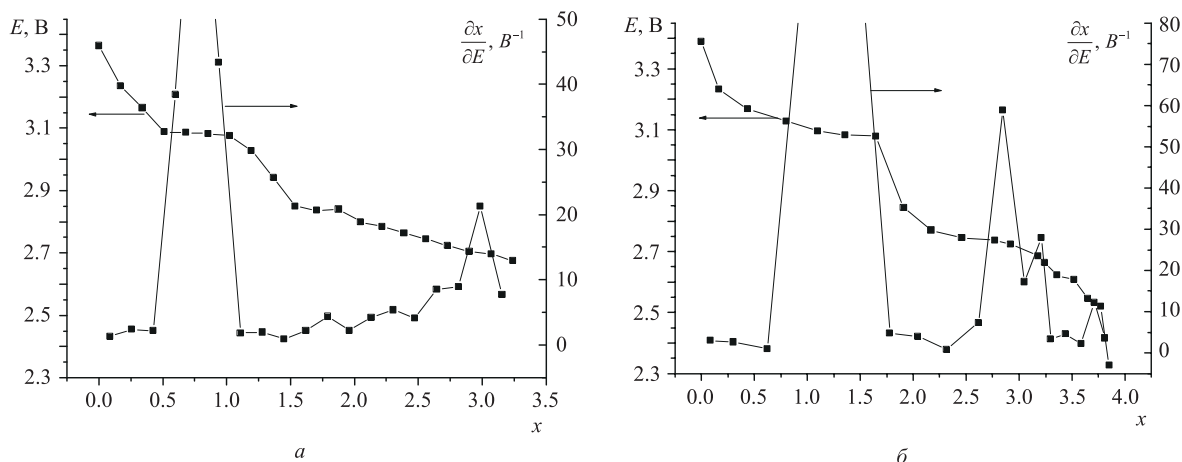


Рис. 4. Зависимость ЭДС и дифференциальной ёмкости от степени «гостевой» нагрузки лития, внедрённого в диоксид титана фирмы «Aldrich»: *a* — исходный *б* — лазерно облучённый в течение 5 мин.

падает. На экспериментальной зависимости  $E = f(x)$  в интервале относительной концентрации интеркалированного лития для исходного  $0.4 < x < 1.1$  и лазерно облучённого  $0.6 < x < 1.7$  диоксида титана  $E$  от  $x$  практически не зависит, а  $dx/dE$  быстро растёт.

Постоянство  $E$  с ростом концентрации интеркалированного лития свидетельствует о структурной перестройке материала («хозяина»), когда в материале формируются новые вакантные — «гостевые» позиции, которые могут занимать ионы лития.

С практической точки зрения именно такие системы «хозяин»—«гость» вызывают наибольший интерес. Для объяснения наблюдаемых максимумов удельных энергетических характеристик после

лазерной модификации нами приводятся результаты исследования электрохимических характеристик образцов, облучённых разными энергиями с близкими по значению временами облучения.

Было обнаружено, что величина энергии в импульсе в значительной степени влияет на вид разрядных кривых исследуемых элементов тока (рис. 5). Для данной серии образцов напряжение разомкнутой цепи электрохимических ячеек составляло приблизительно 3.0–3.3 В, а рабочее напряжение — 2.2 В. Как видно из рис. 5, все разрядные кривые облучённых лазером образцов характеризуются широким участком со стабильным значением напряжения. Плато на разрядной кривой, вероятно, обусловлено особенностями кинетики процесса пе-

реноса частиц лития внутрь каналов, не связанного с преодолением дополнительных потенциальных барьеров. Это можно объяснить тем, что в данном случае размеры канала лазерно облучённого TiO<sub>2</sub> несколько больше, чем в исходном материале.

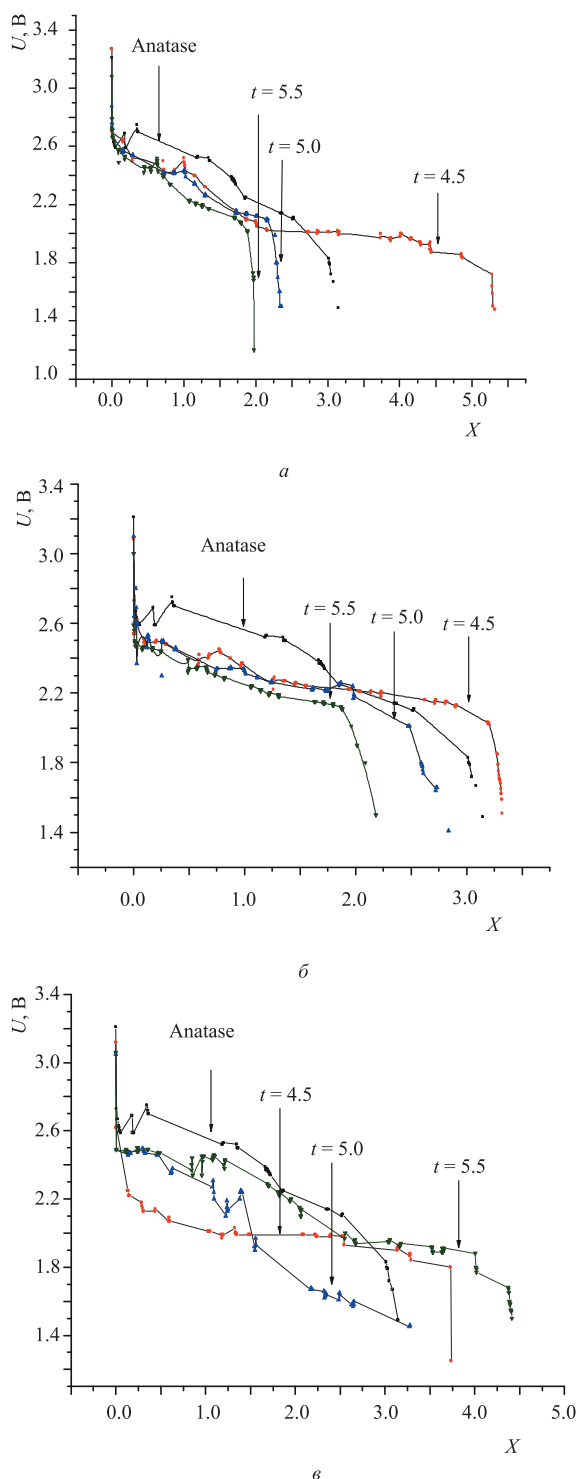


Рис. 5. Разрядные характеристики электрохимических ячеек с катодами на основе диоксида титана, облучённого лазером на протяжении 4,5, 5,0, 5,5 мин при энергии, Дж: 0,02 (а); 0,03 (б), 0,04 (в)

В табл. 2 представлены разрядные характеристики этих систем.

Таблица 2

Разрядные характеристики электрохимических ячеек

№ образца	Энергия в импульсе $E$ , Дж	Время облучения, мин.	«Гостевое» внедрение $\text{Li}^+$ , $x$	Удельная ёмкость, А·год/кг	Удельная энергия, Вт·год/кг
1	0	0	3.145	1053.49	2504.14
2	0.02	4.5	5.319	1782.00	3809.07
3	0.02	5	2.358	790.00	1753.54
4	0.02	5.5	1.978	662.50	1507.63
5	0.03	4.5	3.320	662.50	1507.63
6	0.03	5	2.836	950.00	2150.48
7	0.03	5.5	2.184	731.82	1665.67
8	0.04	4.5	3.737	1252.08	2548.50
9	0.04	5	3.277	1097.83	2273.70
10	0.04	5.5	4.412	1477.97	3251.53

Установлено, что для диоксида титана, облучённого лазерным пучком с энергией 0.02 Дж в течение 4.5 мин, значение удельной ёмкости достигает 1782.00 А·год/кг, что значительно больше удельной ёмкости для исходного материала. Такой результат скорее всего вызван значительным изменением структуры поверхности кристаллитов в результате импульсного лазерного отжига. В этом случае возрастает роль междзёренных границ как возможных путей для диффузионного проникновения лития в структуру в процессе интеркаляции ионов лития. Отметим, что сравнительно высокие значения электрохимических характеристик были получены для образцов, облучённых пучком с энергией в импульсе 0.04 Дж. Данный результат может свидетельствовать об увеличении удельной поверхности в результате энергетической оптимизации высокодефектных областей приповерхностных слоёв наночастиц.

#### Выводы

1. Лазерное облучение нанодисперсного TiO<sub>2</sub> при определённых режимах обработки способно увеличить степень «гостевой» нагрузки и соответственно удельную энергетическую ёмкость литиевых источников тока на 30–45%.

2. Установлено, что в процессе электрохимической интеркаляции ионами лития диоксида титана происходит образование гетерофазных состояний в соответствующих концентрационных интервалах. Аналогичная ситуация наблюдается и при импульсном лазерном облучении исходного TiO<sub>2</sub>.

3. Отмечено, что наблюдаемая эволюция диаграмм Найквиста обусловлена преобладанием диффузионного контроля над кинетическим.

4. Установлено, что лазерное облучение материала приводит к росту области стабильности разрядного напряжения катод-анодной пары, но уменьшает величину «гостевой» нагрузки ( $x$ ).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Muscat J., Harrison N. M.* // Phys. Rev. 1999. Vol. B 59, № 23. P.15457–15463.
2. *Миронюк І. Ф., Лобанів В. В., Остафійчук Б. К., Григорчак І. І., Гльницький Р. В., Лісовський Р. П.* // Вісн. Прикарпат. ун-ту. Математика. Фізика. 2000. Вип. 1. С. 61–72.
3. *Коровин Н. В.* // Электрохимия. 1998. т. 34, № 7. С. 748–754.
4. *Коровин Н. В.* // Электрохимия. 1999. т. 35, № 6. С. 748–754.
5. *Остафійчук Б. К., Гльницький Р. В., Будзуляк І. М., Григорчак І. І., Миронюк І. Ф., Мандзюк В. І., Угорчук В. В.* // Фізика и хімія твердого тіла. 2004. Т. 5, № 4. С. 776–782.
6. *Narada S., Tamaki S.* // J. Phys. Soc. Japan. 1985. Vol. 54, № 1. P. 1642–1647.
7. *Колосницьин В. С., Круглов А. В., Мочалов С. Э.* // Электрохимия. 1993. Т. 29, № 10. С. 1189–1191.
8. *Стойнов З. Б., Графов Б. М., Савова-Стойнова Б., Елкин В. В.* Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991.
9. *Гнеденков С. В., Синябрюхов С. Л.* // Вестн. ДВО РАН. 2006. № 5. С. 6–16.
10. *Зобенкова В. А., Чуриков А. В.* // Электрохим. энергетика, 2004. Т. 4, № 1. С. 29–35.
11. *Churikov A. V., Zobenkova V. A., Pridatko K. I.* // Russian J. Electrochem. 2004. Vol. 40 (1). P. 63–68.