

І.М. Гасюк¹, В.В. Угорчук¹, В.В. Бачук², І.П. Яремій¹

Термічне допіювання α -Fe і Fe₃O₄ та лазерна модифікація нанодисперсного TiO₂

¹ Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна
E-mail Uhorchuk@rambler.ru, тел.: +(03422) 59-60-75

² Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15,
Івано-Франківськ, 76000, Україна, тел.: (03422) 4-22-64 E-mail admin@nuing.edu.ua

В роботі приведені експериментальні результати дослідження процесів електрохімічної інтеркаляції літію в катод, виготовлений із лазерно опроміненого нанодисперсного діоксиду титану, термічно модифікованого α -Fe та Fe₃O₄, та їх інтерпретація на основі сучасних уявлень електрохімії. Визначено оптимальні режими лазерного опромінення та знайдено необхідну кількість модифікуючої речовини для нанодисперсного TiO₂. Проведено аналіз розрядних характеристик матеріалів та перспектив їх використання в якості катодів для електрохімічних джерел живлення.

Ключові слова: інтеркаляція, нанодисперсний діоксид титану, ступінь інтеркаляції, рутил, анатаз, питома ємність, питома енергія, лазерне опромінення.

Стаття поступила до редакції 14.12.2005; прийнята до друку 15.01.2006

Вступ

На даний час ситуація в автономній енергетиці і мікроелектроніці характеризується виникненням принципів суперечностей між вимогами технічного прогресу та можливостями задоволення їх традиційними підходами та технологіями. Для вирішення цих задач широко застосовуються нанотехнології, з допомогою яких можна синтезувати нанорозмірні матеріали, що легко піддаються модифікації, та створювати на їх основі системи із наперед заданими властивостями, зокрема, при створенні накопичувачів енергії і електрохімічних джерел струму. Сучасні вимоги до електрохімічних джерел електричної енергії далеко не завжди задовольняються наявною базою електродних матеріалів як через низьку енерговіддачу, так і через дороговизну та негативний вплив на навколишнє середовище при їх отриманні та використанні. Одним із напрямків пошуку дешевих, екологічно безпечних матеріалів з високою енергетичною ємністю є модифікація традиційних катодних систем [1-5].

Метою даної роботи є розширення відомого класу літєвих джерел живлення і підвищення їх питомих характеристик.

На сьогоднішній день відомий досить широкий клас літєвих джерел живлення [6,8]. В останні роки у якості твердих катодів широко використовується пірогенно отриманий нанодисперсний діоксид

титану [9]. Він володіє рядом практичних переваг, легкодоступний, хімічно стабільний, дешевий і не токсичний. Системи Li –органічний електроліт- TiO₂ за своїми експлуатаційними характеристиками переважають інші аналоги, які впроваджені у виробництво і мають широке практичне застосування [5,7]. Рутильна структурна модифікація TiO₂ є доступнішою за вартісними показниками, проте має нижчі ємнісні та розрядні характеристики, ніж її аналог анатазної форми.

З метою підвищення техніко-експлуатаційних характеристик катодних систем, виготовлених на основі рутильної форми TiO₂, до рівня найвищих показників, отриманих для анатазу, проводилось термічне насичення нанопорошків TiO₂ високодисперсним α -Fe та Fe₃O₄ (магнетит) із наступним лазерним відпалом модифікованих систем.

І. Об'єкти та методи дослідження

В якості катодно-активного матеріалу літєвого джерела струму використовувався нанодисперсний діоксид титану рутильної форми фірми "Дюпон" із середнім розміром частинок 270 нм, який термічно модифікувався твердофазним спіканням з мікродисперсним α -Fe, та магнетитом Fe₃O₄ при температурі 350-400°C у вакуумі при вмісті 10-20 мас. % модифікуючої речовини. При виготовленні

Таблиця 1

Структурні параметри нанокристалічного діоксиду титану, визначенні при кімнатній температурі

Зразок	Параметри ґратки, нм			
	Вихідний		Лазерно опромінений	
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
TiO ₂	0,4589	0,2955	0,4587	0,2954
(TiO ₂) _{0,77} ·(α-Fe) _{0,2}	0.4590	0.2956	0.4590	0.2956
(TiO ₂) _{0,77} ·(Fe ₃ O ₄) _{0,2}	0.4582	0.2951	0.4584	0.2953

порошків для спікання додавали 10 мас.% органічної зв'язуючої речовини – полівінілового спирту. Гомогенізація суміші здійснювалась шляхом перетирання в агатовій ступці протягом 3÷5 хв, одержану пульпу наносили тонким шаром (з розрахунку 3 мг/см²) на нікелеву сітку, після чого спікали у вакуумі при температурі 400°C протягом 1 год. Вигорання зв'язуючої у вакуумі приводило до утворення високопористої каркасної структури матеріалу із нанорозмірним вуглецевим покриттям поверхні пор, “прозорим” для носіїв заряду Li⁺. Ця операція дозволяє уникнути добавлення при виготовленні катода струмопровідних речовин та непровідних зв'язуючих суспензій, які суттєво знижуються процент “корисного” робочого об'єму катода. Літєвий анод напресовували на таку ж нікелеву стрічку, після чого катод, анод і протиелектрод (аналогічний до аноду) поміщались в скляний бокс з 1 М розчином LiBF₄ у γ-бутиролактоні; бокс герметизували. Вміст води в електроліті не перевищував 0,003 ваг. %. Операції проводились у сухому боксі з аргонною атмосферою. Після герметизації джерела струму витримувалися при кімнатній температурі протягом 24 год. Питомі енергетичні характеристики катода визначаються, в першу чергу, наявністю в матеріалі-“господарі” вакантних положень (структурних порожнин, пор, тощо), які можуть займати іони

літію. Одним із можливих способів збільшення таких положень є лазерна модифікація (опромінення) досліджуваного матеріалу [11], тому готові католи опромінювались імпульсами лазера, що працював в режимі модульованої добротності (тривалість імпульсу $\tau = 10$ нс, енергія в імпульсі $E = 0,02$ Дж, частота слідування імпульсів $f = 56$ Гц, тривалість опромінення $t = 1-5$ хвилин). З метою підвищення значення струмів обміну на міжфазній катод-електролітній границі розділу в якості електроліту вибрано 1-1,2 молярний розчин тетрафторборату в γ-бутиролактоні. Зазначений склад електролітної системи забезпечує одночасно хімічну і електрохімічну стійкості анод-катодної пари в процесі всієї роботи елементу.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Рентгенограми отриманого катодного матеріалу знімалися на дифрактометрі ДРОН – 3,0 з використанням Cu K_α – випромінювання у прецезійному режимі. Рентгенофазний аналіз всіх систем свідчить про стійкість рутильної форми TiO₂ у процесі термічної і лазерної модифікації. Зміна параметрів ґратки тетрагональної сингонії наводиться в табл.1.

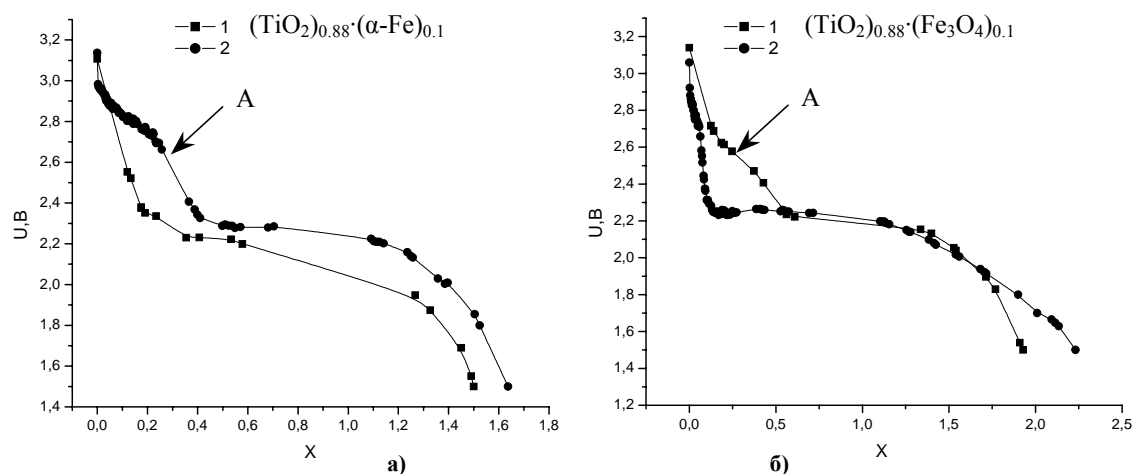


Рис. 1. Залежність напруги електрохімічних комірок виготовлених на основі вихідного (1) TiO₂ та лазерно опроміненого (2) TiO₂ від концентрації впровадженого літію.

Електрохімічна інтеркаляція Li^+ здійснювалась за трьохелектродною схемою в герметичних електрохімічних комірках, які розряджались в гальваностатичному режимі при густині струму 20 мкА/см^2 і кімнатній температурі (рис. 1).

Процес електрохімічної інтеркаляції діоксиду титану описується реакцією:



де x – концентрація “гостьових” іонів літію на одну формульну одиницю TiO_2 , яка визначалась із відомих величин кількості електрики і маси активного матеріалу катоду в припущенні рівномірного розподілу літію

$$x = (nF)^{-1} \frac{M \cdot I}{m \cdot t}, \quad (1)$$

де n – кількість валентних електронів, що беруть участь в реакції згідно окисно – відновного процесу, I – струм, F – число Фарадея, M – молярна маса літію, m – маса активного матеріалу катоду.

Порівняльні криві концентраційної залежності максимального ступеня інтеркаляції Li^+ показані на рис.2. Лазерний відпал вихідних порошків TiO_2 (рутил) не приводить до суттєвої зміни максимального гостьового навантаження, що не суперечить [10], де вказується на невелике підвищення розрядної напруги при незначному зменшенні ступеня впровадження літію у анатаз.

Такий ефект викликаний, найімовірніше, руйнуванням каналних напрямків у структурі діоксиду і створенням запірних шарів у приповерхневих зонах кристалітів. Це підтверджується уширенням дифракційних ліній лазерно-відпалених зразків. Ситуація змінюється при лазерному опроміненні систем, попередньо модифікованих α -Fe та Fe_3O_4 . При монотонній зміні параметра x від вмісту легуючої речовини (при модифікації α -Fe параметр x зменшується, при Fe_3O_4 зростає) хід концентраційних кривих лазерно-відпалених зразків втрачає свій монотонний характер і виникає максимум для концентрації α -Fe та $\text{Fe}_3\text{O}_4 \sim 10\%$. З практичної точки зору саме такі системи викликають найбільший інтерес. Виникнення цих максимумів вимагає додаткових досліджень процесів переносу іонів літію в таких системах. Рис.1 (а,б) ілюструє кінетику процесу переносу зарядів у вихідних та лазерно-відпалених зразках із вмістом модифікуючої речовини 10 %. Розрядні параметри цих систем приведені в ті 2.

Хід розрядних кривих показує, що інтеркаляційні процеси в модифікованих зразках здійснюються у двофазну матричну систему, заповнюваність і потенціал фаз відносно літію суттєво відрізняється. Керуючись рентгенограмами, на яких виявлено тільки лінії TiO_2 (рутил) та незначні рефлекси α -Fe і Fe_3O_4 , можна вважати, що

Таблиця 2

Розрядні характеристики електрохімічних комірок виготовлених на основі вихідного і лазерно опроміненого нанодисперсного TiO_2

	Катодний матеріал	x	C_p , А·год/кг	E_p , Вт·год/кг
Вихідний	$\text{TiO}_2 + \alpha\text{-Fe}$	1,36	459	951
	$\text{TiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	1,93	594	1301
Лазерно опромінений	$\text{TiO}_2 + \alpha\text{-Fe}$	2,07	700	1600
	$\text{TiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	2,23	686	1550

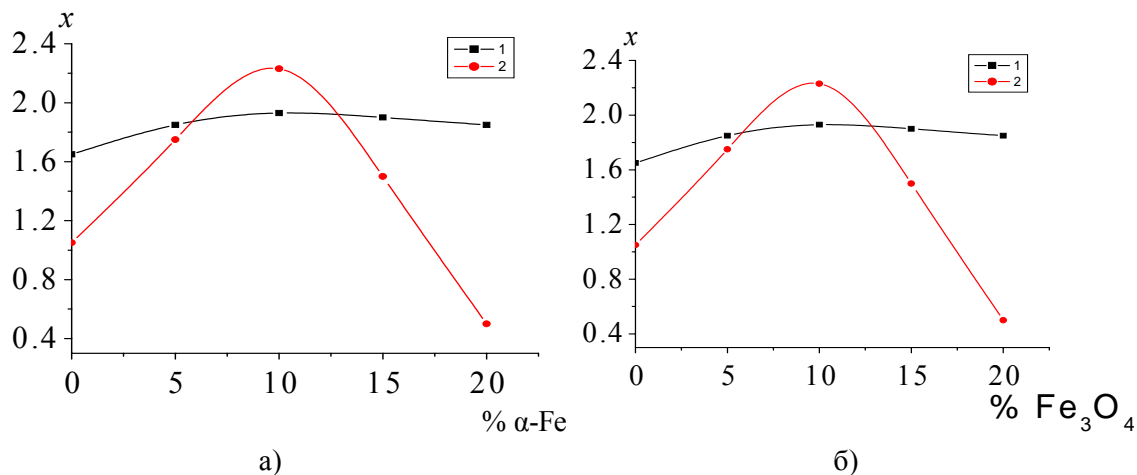


Рис. 2. Порівняльні криві концентраційної залежності максимального ступеня інтеркаляції Li^+ вихідного(1) та лазерно опроміненого (2) від вмісту α -Fe(а) та Fe_3O_4 (б) в катоді.

такими додатковими фазами є α -залізо та магнетит. Магнетит володіє шпінельною структурою із достатньою кількістю пустот великого розміру, що сприяє більш істотному прояву цієї матриці при розряді катода (ділянка А графіку). Результатом імпульсного скануючого лазерного відпалу зразків з Fe_3O_4 є значне порушення поверхні кристалітів і зниження інтеркаляційного потенціалу катода в цілому, що сприяє утворенню широкої області концентрації ($0.1 \leq x \leq 1.4$) із стабільною розрядною напругою $\sim 2,2\text{В}$. Аналогічне опромінення зразків, допійованих $\alpha\text{-Fe}$, приводить до окислення фази α -заліза і утворення нової фази, здатної до інтеркаляції Li^+ . Область стабільності розрядної напруги пересувається у сторону вищих значень x , проте зростає $\sim 0,1\text{В}$ номінальне значення розрядної напруги. Рентгенографічно ефект лазерного опромінення таких зразків проявляється в появі ліній малої інтенсивності від фази, ідентифікувати яку не вдалося через недостатню чутливість методу.

Висновки

1. Встановлено, що лазерне опромінення

матеріалу призводить до невеликого підвищення розрядної напруги катод-анодної пари і зростання області її стабільності.

2. Визначено оптимальні режими лазерного опромінення та знайдено необхідну кількість модифікуючої речовини для нанодисперсного TiO_2 .

3. Вказано на можливість застосування термічно модифікованого і лазерно опроміненого діоксиду титану в якості катодного матеріалу для гальванічних літєвих джерел струму

Робота виконана в рамках проекту №1709 УНТЦ.

Гасюк І.М. – кандидат фізико-математичних наук, викладач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

Угорчук В.В. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

Бачук В.В. – старший викладач кафедри вищої математики ІФНТУНІГ.

Яремій І.П. – кандидат фізико-математичних наук, викладач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] M.K Aydinol, A.F.Kohan, G.Ceder. Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides // *Phys. Rev. B*, **56**(3), pp. 1354-1365 (1997).
- [2] C.S. Wang, G.T. Wu, W.Z. Li. Lithium insertion in ball-milled graphite // *Journal of Power Sources*, **76**, pp. 1-10 (1998).
- [3] J. Rouxel, R. Brec. Low-dimensional chalcogenides as secondary cathode materials: Some geometrical and electronic aspects // *Annu. Rev. Matter. Sci. - Palo Alto*, pp.137–162 (1986).
- [4] А.В. Куранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов и др. Влияние интеркаляции 3d – элементами на структуру и физические свойства титана M_xTiSe_2 ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$) // *ФТТ*, **42**(11), сс. 2029–2032 (2000).
- [5] Н.В. Коровин. Электрохимическая интеркаляция. Структура интеркалируемых материалов и её изменение // *Электрохимия*, **34**(7), сс. 741–747 (1998).
- [6] И.А. Кедринский, В.Е. Дмитренко, Ю.М. Поваров, И.И. Грудянов. *Химические источники тока с литиевым электродом*. Изд-во Красноярского ун-та, Красноярск. 247 с. (1983).
- [7] S. Yanagida, T. Kitamura, M. Kohmoto. Electron Transport in Nano-structured TiO_2 Electrodes for Improvement of Dye-sensitized Solar Cells // *Electrochemistr*, **70**, pp.399-401 (2002).
- [8] И.А. Кедринский, В.Е. Дмитренко, И.И. Грудянов. *Литиевые источники тока*. Изд-во Энергоатомиздат, М. (1992).
- [9] Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко, П.Г. Кашкаров и др. Микроволновая фотопроводимость в нанокристаллическом пористом оксиде титана при импульсном лазерном возбуждении // *ФТП*, **36**(3) сс. 338 –343 (2002).
- [10] Б.К. Остафійчук, Р.В. Ільницький, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак, І.Ф. Миронюк, В.І. Мандзюк, В.В. Угорчук. Особливості інтеркаляції літєм вихідного та лазерно опроміненого нанодисперсного TiO_2 // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(3), сс. 776-782 (2004).
- [11] Ф.Х. Мирзоев, В.Я. Панченко, Л.А. Шелепин. Лазерное управление процессами в твердом теле // *Успехи физических наук*, **166**(1), сс. 3-32 (1996).

I.M. Gasyuk, V.V. Ugorchuk, V.V. Bachuk, I.P. Yaremiy

The thermal doping of α -Fe and Fe_3O_4 and laser modification of nanodispersed TiO_2

*Precarpathian National University named after V. Stefanyk,
Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, e-mail: Roman_Ilnitsky@rambler.ru, phone: +(03422) 59-60-75*

Experimental results of lithium intercalation processes in fo the cathode is made from initial and laser modified nanodispersed titania are given in the work. The results interpretation on the basic of modern presentation of electrochemistry are given in the work too. The optimum regimes of laser irradiation are definite and the necessary quantity of modifying matter is found for nanodispersed TiO_2 . The analysis of discharge characteristics of materials and their use perspectives as cathodes for electrochemical power sources are realised.