

УДК 621.315.592

КІНЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ІНТЕРКАЛЯЦІЇ Li⁺ В ЛАЗЕРНО ОПРОМІНЕНИЙ TiO₂

Електрохімічні властивості опроміненого TiO₂ свідчать про наявність оптимальних режимів лазерного опромінення, при яких питома ємність та енергія досягають значень, що на 43% перевершують вказані величини для неопроміненого TiO₂

Ключові слова: лазерне опромінення, питома ємність, імпедансна спектроскопія

Электрохимические свойства облученного TiO₂ свидетельствуют о наличии оптимальных режимов лазерного облучения, при которых удельная емкость и энергия достигают значений, на 43% превосходящих указанные величины для необлученного TiO₂

Ключевые слова: лазерное облучение, удельная емкость, импедансная спектроскопия

Electrochemical properties of laser pulsed TiO₂ testify to the presence of the optimum parameters of laser irradiation, at which a specific capacitance and energy arrive at values, that on 43% exceed the indicated values for non-irradiated TiO₂

Keywords: laser irradiation, specific capacitance, impedance spectroscopy

Keywords: drive, schematics, transmission

М.Я. Сегін

Молодший науковий співробітник*

E-mail: Sehin_Misha@yahoo.com

Контактний тел.: 097-070-79-24

Б.К. Остафійчук

Доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри,

член-кореспондент НАН України*

І.М. Будзуляк

Доктор фізико-математичних наук, старший научний

сотрудник*

E-mail: ivan-budzulyak@rambler.ru

Контактний тел.: (0342) 59-61-82

Р.В. Ільницький

Кандидат фізико-математичних наук, доцент*

E-mail: Roman_Ilnitsky@rambler.ru

Контактний тел.: (03422) 59-60-75

Л.С. Яблонь

Кандидат фізико-математичних наук, доцент*

Кафедра теоретичної і експериментальної фізики**

Л.М. Гуменюк

Аспірант*

*Кафедра матеріалознавства і новітніх технологій**

**Прикарпатський національний університет імені Василя

Стефаніка

вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76025

1. Вступ

Зростаючі вимоги до джерел електричної енергії, зокрема, до літєвих джерел струму (ЛДС), в плані

підвищення їх питомих енергетичних характеристик, спонукає дослідників до пошуку нових та модифікації вже відомих електродних матеріалів. Висока ємність електрохімічної системи забезпечується в першу чергу

застосуванням високодисперсних та нанорозмірних матеріалів з високорозвиненою активною поверхнею. Зокрема, було виявлено [1], що досить високу питому ємність можуть забезпечити полікристалічні матеріали. Пізніше було встановлено, що перспективними в цьому плані є нанодисперсні матеріали з розупорядкованою структурою, застосування яких призводить до зростання питомої ємності, зменшення поляризації і сприяння кінетичному процесу інтеркаляції іонів літію [2]. Причина позитивного впливу розупорядкування оксидів перехідних металів на їх електрохімічні характеристики полягає у високій стабільності дефектних структур до процесів інтеркаляції іонів літію. Наявність структурних дефектів, особливо поверхневих дефектів для нанодисперсних електродних матеріалів приводить до стабілізації розрядних кривих без видимих змін структури. У зв'язку з цим особливий інтерес представляє дослідження впливу лазерного опромінення на активацію існуючих та створених нових різновимірних дефектів, які служать «гостьовими» позиціями.

Відомо, що стехіометричний оксид TiO_2 , із-за наявності каналів у своїй структурі, може слугувати перспективним активним катодним матеріалом літєвих джерел струму, оскільки наявність кристалографічних порожнин дозволяє розмістити в них шляхом інтеркаляції значну кількість невеликих за розміром іонів літію [3]. Очевидно, що лазерне опромінення нанодисперсного TiO_2 призведе до підвищення густини поверхневих дефектів в порівнянні із неопроміненим, оскільки внаслідок появи градієнту термпружних напруг відбувається міграція дефектів до поверхні зразка, тобто появляються додаткові «гостьові» позиції.

У роботі з метою підвищення енергетичних параметрів (питомої ємності та питомої енергії) проводилось дослідження впливу лазерного опромінення катодних матеріалів на основі TiO_2 на кінетику процесів в електрохімічних системах, сформованих на його основі.

II. Об'єкти і методи дослідження

Дослідження впливу лазерного опромінення на процес інтеркаляції Li^+ в нанодисперсний діоксид титану анатазної форми концерну "Aldrich" (розмір частинок < 25 нм, питома площа поверхні 200 – 220 м²/г) проводилося з використанням Nd: YAG – лазера, що працює в режимі модульованої добротності (довжина хвилі $\lambda = 1,06$ мкм, тривалість імпульсу $\tau = 15$ нс, частота слідування імпульсів $f = 28$ Гц, енергія в імпульсі $E = 0,02 - 0,04$ Дж, тривалість опромінення $t = 3 - 7$ хв).

Електрохімічна інтеркаляція іонів літію здійснювалася у триелектродних скляних боксах в гальваностатичних умовах при густині струму 20 мкА/см². Відстань між катодом і анодом становила ~ 0,6 – 0,9 см. Катод виготовлявся із однорідної суміші механічно змішаного активного матеріалу (88 мас.%), струмопровідної добавки (10 мас.%) та зв'язуючого компоненту (2 мас.%). Для досягнення пастоподібної консистенції до отриманої суміші додавався ацетон; пасту наносили на нікелеву сітку розміром 10×5 мм² і підпресували. Два інші електроди – допоміжний (анод) і порівняльний – виготовляли із літєвої фольги шляхом напресовування останньої на нікелеву

сітку. В якості електроліту використовувався одномолярний (1М) розчин солі тетрафторборату літію ($LiBF_4$) в γ -бутиролактоні, який забезпечує одночасно хімічну та електрохімічну стійкість анод – катодної пари в процесі всієї роботи комірки. Всі операції щодо складання комірки проводилися в рукавичному боксі, осушеному P_2O_5 . Виготовлені комірки витримувалися для досягнення термодинамічної рівноваги протягом 24 год. Концентрація впровадженого літію визначалась за відомими величинами кількості електрики і маси оксидного шару в припущенні, що розподіл літію в шарі є рівномірним. Процес електрохімічної інтеркаляції описується рівнянням:



де x – ступінь «гостьового» навантаження, який визначається як

$$x = (nF)^{-1} \frac{M}{m} It, \quad (2)$$

де n – кількість електронів, які беруть участь в окисно-відновній реакції, F – число Фарадея, M і m – молярна маса і маса зразка матеріалу-«господаря» відповідно, I – розрядний струм, t – час розряду.

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

III. Обговорення експериментальних результатів

Електрохімічні характеристики лазерно опроміненого TiO_2 для різних енергій в імпульсі (інтервал тривалості опромінення 3-7 хв.) наводяться в табл. 1.

Таблиця 1

Зміна питомих енергетичних характеристик TiO_2 в результаті лазерного опромінення

Енергія в імпульсі, Дж	Час опромінення, хв	«Гостьове» навантаження Li^+	Питома ємність, А·год/кг	Питома енергія, Вт·год/кг
0	0	1.87	626.52	1403.39
0.02	3	2.08	696.43	1525.18
0.02	5	2.65	887.50	2076.75
0.02	7	1.57	526.14	1157.50
0.03	3	2.05	685.83	1501.98
0.03	5	2.32	776.14	1862.73
0.03	7	3.28	1098.08	2415.77
0.04	3	1.65	551.14	1267.61
0.04	5	1.47	492.05	1131.71
0.04	7	2.71	907.70	1996.92

У процесі розряду ЛДС суттєво змінюються стан і склад нанодисперсного TiO_2 -катода, причому динаміка катодних процесів для різних режимів опромінення

різна, що істотно впливає на характер розрядних кривих. Флуктуації потенціалу електрода при $x \approx 0,4-0,5$ для кривих 1 і 2 (рис. 1) можна пояснити формуванням і ростом на поверхні катода (по мірі розряду елемента) щільної плівки нерозчинних продуктів електрохімічного процесу. Вказані продукти блокують поверхню TiO_2 -катода і забивають його пори, що призводить до зменшення вільного об'єму електрода. Згідно запропонованій в [4] моделі, через нерегулярну внутрішню пористу структуру пасивної плівки ускладнена конвекція електроліту в середину пор. Наслідком цього є гетерогенність поверхні (наявність на ній як пасивних, так і активних ділянок), що призводить до виникнення електрохімічних осциляцій (в тому числі флуктуацій розрядної напруги) при активно-пасивних трансформаціях поверхні електрода. Хід розрядних кривих 3 і 4 показує, що при інтеркаляційних процесах у лазерно модифікованих зразках продукти електрохімічних реакцій доволі рівномірно розподіляються в об'ємі і на поверхні катода. Тому суттєвого блокування активної поверхні електрода не відбувається, а процес розряду проходить достатньо рівномірно (рис. 1). Розрядні криві комірок практично за весь час розряду монотонно спадають без суттєвих флуктуацій напруги. Розряд густиною струму 20 мкА/см^2 вказує на те, що у випадку лазерно опроміненого TiO_2 більш ефективно використовується активний матеріал, оскільки розрядна крива має більш пологий характер, тобто ємність в даному випадку зростає порівняно з вихідним (табл. 1), при цьому спостерігається невелике підвищення розрядної напруги. Дана особливість поведінки модифікованого діоксиду титану пояснюється авторами [5] зміною структури електродного матеріалу (тобто іншою пористістю, в порівнянні з вихідним TiO_2).

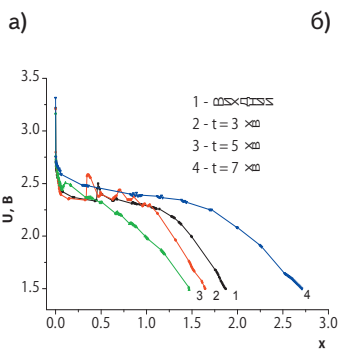
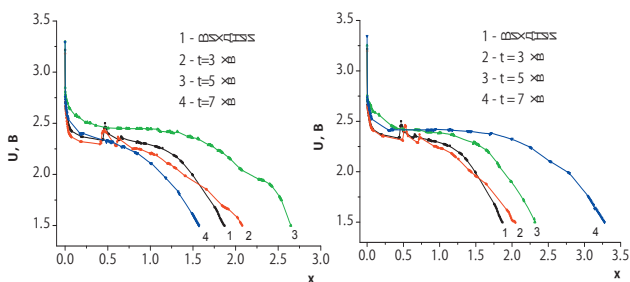


Рис. 1. Залежність напруги (U) електрохімічних комірок, сформованих на основі лазерно опроміненого TiO_2 енергією $E = 0.02 \text{ Дж}$ (а), $E = 0.03 \text{ Дж}$ (б) і $E = 0.04 \text{ Дж}$ (в) від концентрації (x) інтеркальованого літію

Дослідження кінетики інтеркаляції іонів літію у вихідний і лазерно опромінений TiO_2 проводилися методом імпедансної спектроскопії. Було підібрано еквівалентну схему, яка добре описує поведінку досліджуваних електрохімічних систем (рис. 2). Згідно даних імпедансних досліджень встановлено, що процес електрохімічного впровадження іонів літію включає стадії перенесення зарядженої частинки (катіон Li^+) через границю розділу електроліт/пасивний шар, пасивний шар/тверда фаза та дифузію катіона в кристалічну ґратку оксиду. У запропонованій схемі R_{el} – послідовний еквівалентний опір, який включає в себе опір електроліту, опір підвідних проводів та контактів; ланки $R_1||C_1$, $R_2||C_2$ і $R_3||C_3$ відображають перенесення заряду відповідно через границю розчин/пасивний шар, через пасивний шар, через границю пасивний шар/інтеркалат; ланка $C_{sc}||R_{ct}||W$ пов'язана із переносом заряду через шар діоксиду титану. Опір R_{ct} – опір зумовлений електронною провідністю матриці. Дифузійний імпеданс W обумовлений концентраційною поляризацією при входженні літію в TiO_2 . Насамкінець, елемент C_{sc} представляє собою електричну ємність матриці, яка включає в себе ємність об'ємного просторового шару. Оскільки на годографах не спостерігається чіткого розділення вкладу кожної $R||C$ -ланки в загальний імпеданс (рис. 3), то є зміст аналізувати тільки вплив ступеня інтеркаляції на сумарний опір $R_{sum} = R_1+R_2+R_3$ та ємність $C_{pl} = C_1 \cdot C_2 \cdot C_3 / (C_1 \cdot C_2 + C_2 \cdot C_3 + C_1 \cdot C_3)$.

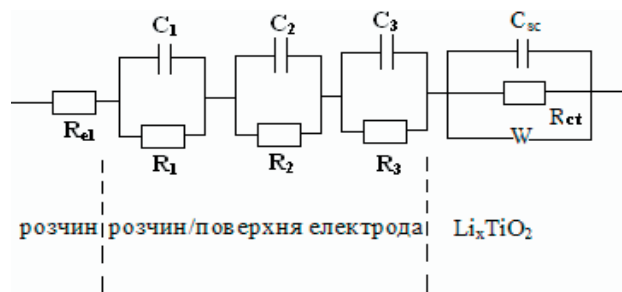


Рис. 2. Модельна еквівалентна схема, яка моделює спектри імпедансу TiO_2 - і Li_xTiO_2 -електродів

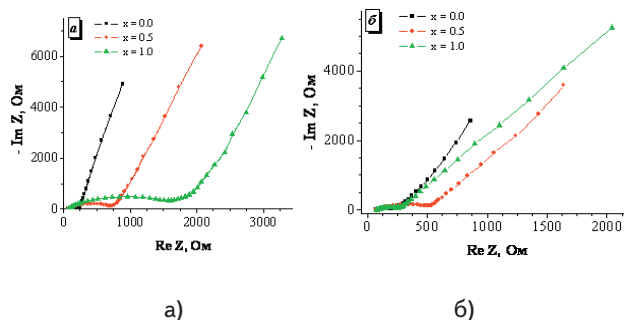


Рис. 3. Діаграми Найквіста для а – вихідного і б – лазерно опроміненого ($E = 0.03 \text{ Дж}$) TiO_2 із різним «гостьовим» навантаженням іонами літію

Один із важливих факторів, що визначає кінетичну поведінку літій-акумуляуючих електродів, є наявність пасивного поверхневого шару. Як відомо, електрохімічне впровадження літію із розчину в електрод

супроводжується утворенням на його поверхні так званої твердоелектролітної проміжної фази, яка призводить до значного зростання внутрішнього опору джерела струму [6-8]. На рис. 4 представлені залежності опору та ємності пасивного поверхневого шару від концентрації впроваджененого літію. Слід відмітити різний характер поведінки кривих $R_{sum}(x)$ та $C_{pl}(x)$, що пояснюється особливостями кінетичних процесів. Зростання ступеня «гостьового» навантаження супроводжується ростом сумарного опору R_{sum} (рис. 4, а, в), що відображає процес формування поверхневого пасивуючого шару. Подальша інтеркаляція і насичення інтеркалату літієм призводить до покращення провідних властивостей пасивного поверхневого шару [9] і, як наслідок, до зменшення загального поверхневого опору (криві 3, 4, рис. 4). У свою чергу, зменшення R_{sum} повинно призвести до росту ємності цього шару C_{pl} , що експериментально підтверджується (рис. 4, б, г).

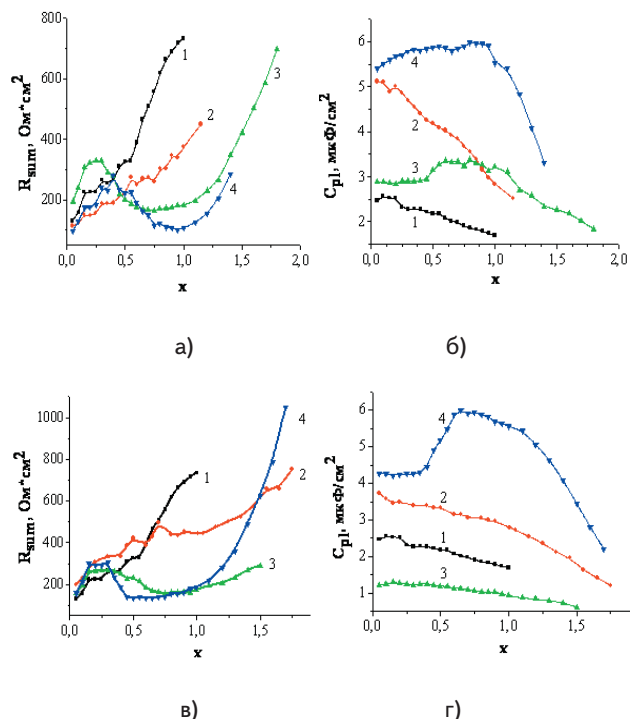


Рис. 4. Залежність сумарного опору R_{sum} та ємності C_{pl} модифікованого лазером TiO_2 (а, б – $E = 0.03$ Дж, в, г – $E = 0.04$ Дж), як функція «гостьового» навантаження (x): 1 – вихідний; 2 – опромінений 3 хв.; 3 – опромінений 5 хв.; 4 – опромінений 7 хв

Вплив режимів лазерної модифікації на початкові значення електронної провідності матриці R_{ct} та характер її поведінки при зміні концентрації впроваджененого літію відображений на рис. 5, а, в. Істотна відмінність поведінки опору R_{ct} при зміні x для вихідного і модифікованих матеріалів зумовлена, в значній мірі, різною вихідною структурою цих матеріалів, зокрема, величиною параметрів ґратки, тобто, густиною та топологією енергетичних станів поблизу рівня Фермі.

Зростання ступеня інтеркаляції призводить до зменшення величини ємності C_{sc} області, обмеженої просторовим зарядом, причому залежність $C_{sc} = f(x)$ носить лінійний характер (рис. 5, б, г).

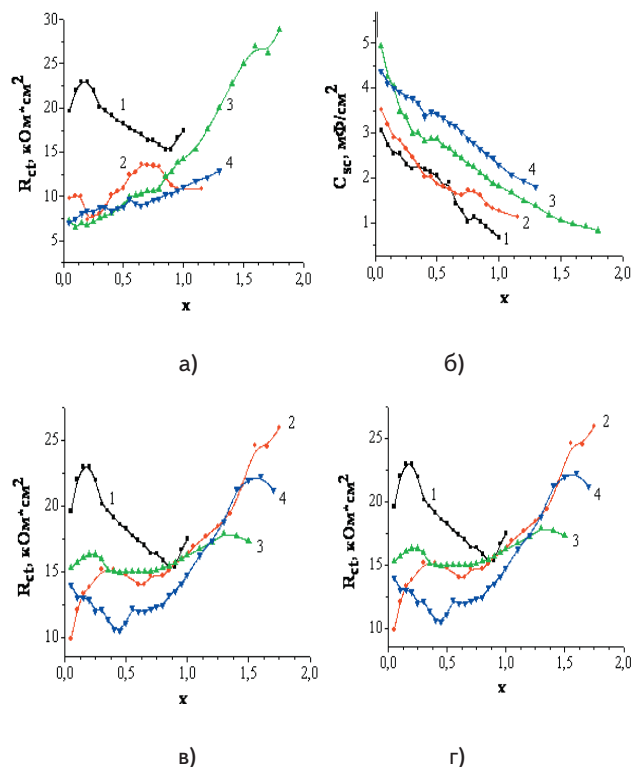


Рис. 5. Залежність опору R_{ct} та ємності C_{sc} області, обмеженої об'ємним просторовим зарядом, модифікованого лазером TiO_2 (а, б – $E = 0.03$ Дж, в, г – $E = 0.04$ Дж) як функція «гостьового» навантаження (x): 1 – вихідний; 2 – опромінений 3 хв.; 3 – опромінений 5 хв.; 4 – опромінений 7 хв

Порівняно низькі значення опорів R_{sum} та R_{ct} , а також високі значення ємності C_{sc} пояснюють отримані найвищі значення питомої ємності 1098 А-год/кг та енергії 2416 Вт-год/кг при розряді літійового елемента в гальваностатичному режимі.

Відомо [10], що залежність коефіцієнта Варбурга від коефіцієнта дифузії D має вигляд:

$$W \sim \frac{1}{\sqrt{D}} \quad (3)$$

На рис. 6 зображено характер поведінки резистивної складової елемента W зі зміною величини «гостьового» навантаження іонів літію у вихідному та лазерно опроміненому TiO_2 . На основі наведених експериментальних даних (рис. 6, а) можна констатувати, що для катодних матеріалів на основі TiO_2 , підданих лазерній дії енергією 0,03 Дж, на початкових стадіях інтеркалювання спостерігається незначне зменшення коефіцієнта Варбурга, що говорить про зростання коефіцієнта дифузії літію. Зростання коефіцієнта D пояснюється високою кількістю «гостьових» позицій, якими є структурні дефекти, активовані в полі дії лазерного випромінювання. В той же час для вихідного катодного матеріалу спостерігається зменшення коефіцієнта дифузії літію, зумовлене нестачею таких позицій. Починаючи з $x \approx 0.5$ для вихідного матеріалу простежується зростання D, зумовлене зменшенням опору матриці за рахунок насичення анатазу TiO_2 літієм в процесі інтеркаляції та виникнення багатой на літій фази [11], що рухається всередину анатазного електроду суцільним фронтом, паралельним до поверхні при інтеркаляції літію [12]. Автори [13, 14], визначаючи

швидкість дифузії літію у вуглецеві матеріали різної природи шляхом аналізу спектрів імпедансу, також встановили, що у всіх випадках відбувається значне зменшення коефіцієнта дифузії в міру інтеркаляції літію аж до $x = 0.5$. В той час в [15] методом гальвано-статичного переривчастого титрування визначено, що коефіцієнт дифузії літію в Li_xCoO_2 проходить через мінімум при $x \approx 0.5$, причому цей мінімум корелює з фазовим переходом в інтеркальованому електродному матеріалі. Подальше зростання коефіцієнта Варбурга як для вихідного, так і для модифікованого TiO_2 пов'язане з поступовою втратою рухливості літію при його високій концентрації і, отже, малій кількості незаповнених октаедричних порожнин. Цікаво зауважити, що для катодних матеріалів, модифікованих енергією 0,04 Дж, коефіцієнт Варбурга набуває порівняно низьких значень на достатньо широкому концентраційному інтервалі x не тільки відносно вихідного катоду, а й відносно катодних матеріалів, модифікованих енергією 0,03 Дж (рис. 6, б).

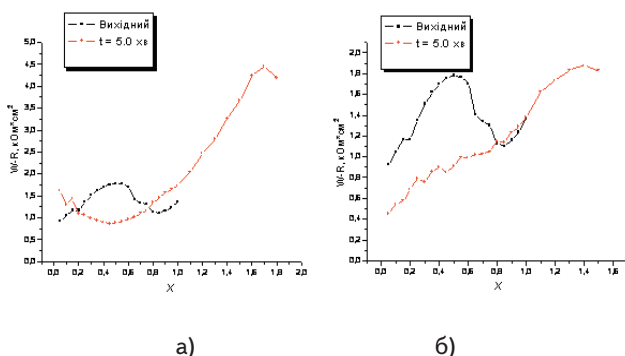


Рис. 6. Зміна резистивної складової імпедансу Варбурга від величини «гостьового» навантаження іонів літію в лазерно опромінену TiO_2 (а – $E = 0.03$ Дж; б – $E = 0.04$ Дж)

Висновки

1. Вперше встановлено, що лазерне опромінення істотно впливає на кінетичні параметри електрохімічних систем на основі нанодисперсного TiO_2 , що дозволяє досягти високих питомих енергетичних і ємнісних характеристик.

2. Методом імпедансної спектроскопії встановлено суттєву різницю у поведінці коефіцієнта Варбурга для катодних матеріалів лазерно модифікованого і вихідного TiO_2 зі зміною концентрації літію, що можна пояснити змінами в дефектній підсистемі внаслідок дії лазерного опромінення.

3. Визначено оптимальні параметри лазерного опромінення, при яких питома ємність і енергія досягають значень, що на 43% перевищують вказані величини для неопроміненого TiO_2 .

Література

1. Косова Н.В. Высокодисперсные материалы для литиевых аккумуляторов: механохимический подход / Н.В. Косова, Е.Т. Девяткина, Д.И. Осинцев // Журнал структурной химии. – 2004. – Т. 45. – С. 144 – 148.

2. Hwang C., New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage / C.Hwang, S. Poquet. Ed. C. Julien et al. // Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. – 2002. – P. 439 – 446.
3. Миронюк І.Ф. Інтеркаляція літію в TiO_2 : енергетичний рельєф, вплив на електронну структуру та особливості термодинаміки процесу / І.Ф.Миронюк, В.В.Лобанов, Б.К.Остафійчук, І.І.Григорчук, Р.В.Льницький, Р.П.Лісовський // Вісник Прикарпатського університету. Сер. Математика. Фізика, 2000. – Вип. 1. – С.148-159.
4. Chenebault P. Impedance analysis of the lithium discharge in Li-SOCl_2 cells: Synergetic effect of SO_2 and $\text{LiAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ / P. Chenebault, D. Vallin, J. Thevenin, R. Wiat // J. Appl. Electrochem. – 1989. – V.19. – P.413-420.
5. Остафійчук Б.К. Структурні зміни нанодисперсного TiO_2 внаслідок лазерного опромінення / Б.К. Остафійчук, М.Я. Серін, І.І. Будзуляк та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, № 4. – С. 773 – 776.
6. Ryu Y. Passivation kinetics of surface films formed on a graphite electrode in organic lithium salt solution as a function of salt anion type / Y. Ryu, S. Pyun // J. Electroanal. Chem. – 1997. – V.433. – P. 97–105.
7. Yazami R. Surface chemistry and lithium storage capability of the graphite-lithium electrode / R. Yazami // Electrochim. Acta. – 1999. – V. 45. – P.87–97.
8. Churikov A. Lithium Intercalation into Titanium Dioxide Films from a Propylene Carbonate Solution / A. Churikov, V. Zobenkova, K. Pridatko // Russian Journal of Electrochem. – 2004. – V.40, №1. – P.63–68.
9. Churikov V. Application of pulse methods to the determination of the electrochemical characteristics of lithium intercalates / V. Churikov, A. Ivanishev // Electrochim. Acta. – 2003. – V. 48. – P.3677–3691.
10. Naraayanan S. Electrochemical impedance spectroscopy of lithium-titanium disulfide rechargeable / S. Naraayanan, D. Shen, S. Surampudi and others // J. Electrochem. Soc. – 1993. – V.140, №7. – P.1813–1819.
11. Wagemaker M. Two Phase Morphology Limits Lithium Diffusion in TiO_2 (Anatase): A 7Li MAS NMR Study / M. Wagemaker, R. van de Krol, A. Kentgens and others // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V. 123, №46 – P.11454 – 11461.
12. Wagemaker M. Nano – morphology of lithiated thin film TiO_2 anatase probed with in situ neutron reflectometry / M. Wagemaker, R. van de Krol, A. van Well // Physica B: Condensed Matter. – 2003. – V.336, №1-2. – P.124-129.
13. Takami N. Structural and kinetic characterization of lithium intercalation anodes for secondary lithium batteries / N. Takami, A. Satoh, M. Hara and others // J. Electrochem. Soc. – 1995. – V. 142, №2. – P. 371–379.
14. Takami N. Large hysteresis during lithium insertion into and extraction high- capacity disordered carbons / N. Takami, A. Satoh, T. Ohsaki and others // J. Electrochem. Soc. – 1998. – V.145, №2 – P.478–482.
15. Hong J. Relationship Between Calorimetric and Structural Characteristics of Lithium-Ion Cells II. Determination of Li Transport Properties / J. Hong, J. Selman // J. Electrochem. Soc. – 2000. – V.147, №9. – P.3190–3194.