

М.Я. Сегін<sup>1</sup>, І.М. Будзуляк<sup>1</sup>, С.І. Будзуляк<sup>2</sup>, Р.В. Ільницький<sup>1</sup>, В.О. Коцюбинський<sup>1</sup>,  
О.В. Морущко<sup>1</sup>, Л.С. Яблонь<sup>1</sup>

## Термодинамічні закономірності процесу електрохімічного впровадження літію у вихідний та лазерно опромінений нанодисперсний TiO<sub>2</sub>

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна, [ivan-budzulyak@rambler.ru](mailto:ivan-budzulyak@rambler.ru), тел: +(03422) 59-61-82  
<sup>2</sup>Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова,  
просп. Науки, 41, Київ 28, 03028, Україна

В роботі досліджено вплив лазерного опромінення на термодинаміку процесу електрохімічної інтеркаляції іонів літію у катода, виготовлені із вихідного і лазерно опроміненого нанодисперсного діоксиду титану. Встановлено, що лазерне опромінення майже вдвічі збільшує величину максимального літійового “гостьового” навантаження, утворює гетерофазні системи та суттєво змінює концентраційний генезис температурної залежності ентропії розчинення літію.

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

*Стаття постуила до редакції 15.05.2010; прийнята до друку 15.09.2010.*

### Вступ

У даний час діоксид титану, що володіє “гостьовими” позиціями, розглядається як перспективний електродний матеріал для джерел струму з інтеркаляційним механізмом струмоутворення [1-3]. Лазерне опромінення нанодисперсного діоксиду титану, як було показано в [4, 5], суттєво впливає на енергетичний і зарядовий стан “гостьових” позицій і, таким чином, може служити інструментом для його модифікації, як катодного матеріалу для літійових джерел струму (ЛДС). З цією метою нами досліджувалися можливість трансформації властивостей нанодисперсного діоксиду титану анатазної форми концерну “Aldrich” для збільшення питомих енергетичних характеристик ЛДС, сформованих на його основі, шляхом зміни тривалості лазерного опромінення і енергії в імпульсі та вплив опромінення на термодинамічні особливості процесу електрохімічного впровадження іонів літію в даний матеріал.

### I. Експериментальна частина

Розмір частинок вихідного матеріалу складав < 25 нм, питома площа поверхні 200–220 м<sup>2</sup>/г. Імпульсне лазерне опромінення досліджуваних

матеріалів проводилося у вакуумі (P~10<sup>-5</sup> Тор) з використанням Nd:YAG-лазера, що працює в режимі модульованої добротності (довжина хвилі  $\lambda = 1,06$  мкм, тривалість імпульсу  $\tau = 10$  нс, частота слідування імпульсів  $f = 28$  Гц, енергія в імпульсі  $E = 0,02-0,04$  Дж, тривалість опромінення  $t = 4,5-5,5$  хв.).

Рентгеноструктурні дослідження реалізовані на дифрактометрі STOE STADI P з лінійним позиційно-чутливим детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінье, мод Брегга-Брентано на проходження (CuK $\alpha_1$ -випромінювання;  $\lambda = 1,54060$  Å; зігнутий Ge-монохроматор [111] типу Іоганна; крок сканування 0,015°2 $\theta$ , час сканування в кроці 400 с).

З метою оцінки експлуатаційних параметрів (питомої ємності  $C_n$  і питомої енергії  $E_n$ ) ЛДС, в яких використовувався катод із лазерно опроміненого анатазу, були виготовлені електрохімічні комірки, параметри яких наведені у табл. 1.

Вивчення термодинаміки процесу електрохімічної літійової інтеркаляції проводилося з використанням формалізму спектроскопії хімічного потенціалу [6]. Дослідження проводились в термостаті “ТС – 80 МУ4.2” в інтервалі температур 25÷55 °С з кроком 5 °С та витримкою при даній температурі протягом 24 год. На основі даних релаксованих значень електрорушійної сили,

Таблиця 1

Розрядні характеристики електрохімічних комірок, виготовлених на основі вихідного і лазерно опроміненого нанодисперсного TiO<sub>2</sub>

№ зразка	Енергія в імпульсі E, Дж	Час опромінення, хв.	Параметри ґратки, Å		Гостьове впровадження Li <sup>+</sup>	Питома ємність, А·год/кг	Питома енергія, Вт·год/кг
			a	c			
1	0	0	3.7884	9.5086	1.87	626.52	1403.39
2	0,02	4,5	3.7874	9.5057	1.43	479.55	1040.61
3	0,02	5	3.7878	9.5039	2.65	887.50	2076.75
4	0,02	5,5	3.7866	9.5027	1.78	594.87	1344.41
5	0,03	4,5	3.7884	9.5034	2.07	694.07	1575.53
6	0,03	5	3.7872	9.5054	2.32	776.14	1862.73
7	0,03	5,5	3.7873	9.5050	2.12	676.19	1514.67
8	0,04	4,5	3.7874	9.5042	2.11	705.22	1636.12
9	0,04	5	3.7866	9.5016	1.47	492.05	1131.71
10	0,04	5,5	3.7877	9.5033	3.50	1171.60	2659.51

поміряних в процесі інтеркаляції (при умові, що напруга відкритого кола не змінюється після припинення поляризації не більше ніж на 4 мВ протягом 12 годин), були встановлені закономірності утворення інтеркалатних комплексів “господарість”. При цьому були використані модельні представлення, запропоновані в [7].

## II. Результати та їх обговорення

Із температурної залежності ЕРС була розрахована зміна ентропії розчинення літію ( $\Delta S$ ) в досліджуваних зразках при використанні літійового електроду порівняння згідно співвідношення:

$$\Delta S = F \cdot \left( \frac{\partial E}{\partial T} - 0.000534 \right) \quad (1)$$

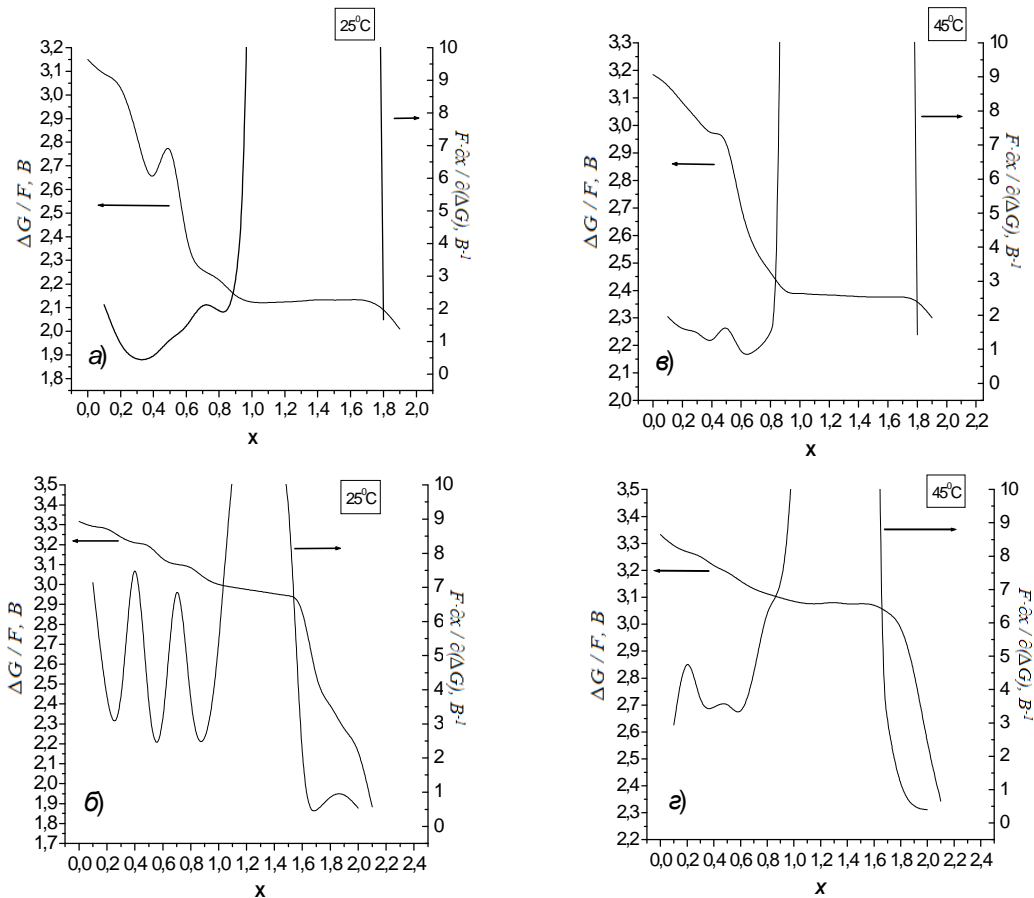


Рис. 1. Залежність зміни енергії Гіббса та диференціальної ємності електрохімічних комірок від концентрації впроваджененого літію при різних температурах, виготовлених на основі вихідного (а – в) і лазерно опроміненого (E = 0,03 Дж) (б – г) катодних матеріалів (анатаз).

де  $E$  – ЕРС електрохімічної комірки, виміряна в режимі відкритого кола,  $T$  – абсолютна температура.

На рис. 1 наведені залежності зміни енергії Гіббса реакції інтеркалювання катіонами літію та диференціальної ємності від концентрації “гостьового” компоненту. Як видно з рис. 1, в лазерно опромінену матеріалі залежність зміни енергії Гіббса ( $\Delta G(x)$ ) від концентрації впровадженого літію при  $x < 1,6-1,8$  є набагато слабшою в порівнянні з вихідним діоксидом титану. При цьому така залежність  $\Delta G$  від  $x$  забезпечує більшу розрядну питому енергію. Слабка залежність  $\Delta G(x)$  для лазерно опроміненого нанодисперсного  $\text{TiO}_2$  в околах  $x = 0,4$ ;  $x = 0,7$  та в інтервалі  $1,05 < x < 1,58$  ( $0,9 < x < 1,8$  для вихідного  $\text{TiO}_2$ ) і пов’язані з ними максимуми на залежностях  $F\partial x/\partial(\Delta G)$  вказують на фазові переходи, а інтервали різкого спаду при  $x \sim 0,55$  та  $x \sim 0,9$  відповідають впорядкуванню підсистеми інтеркалянту [8].

Горизонтальна ділянка на  $\Delta G(x)/F - x$  і зв’язані з нею нескінченні розриви (де  $F\partial x/\partial(\Delta G) \rightarrow \infty$ ) в області  $0,9 < x < 1,8$  для вихідного  $\text{TiO}_2$  (рис. 1, а), ймовірно, відповідає фазовому переходу першого роду, який викликаний сильною взаємодією “гість-господар” з утворенням дальнього порядку, тобто, існуванню в зазначеному інтервалі двофазних областей. Якщо нова фаза знаходиться в рівновазі з попередньою, то маємо гетерофазну систему з відповідним плато на  $x - \Delta G(x)/F$  діаграмі. При зростанні температури до  $45^\circ\text{C}$  область нескінченного розриву практично не змінюється і знаходиться в межах  $0,85 < x < 1,8$  (рис. 1, в). Флуктуації потенціалу електрода при  $x \approx 0,4 - 0,5$  (рис. 1, а), які спостерігаються і на розрядних кривих, можна пояснити формуванням та ростом на поверхні катода, по мірі розряду елемента, пасивної плівки.

Природу фазових переходів в околі  $x = 0,4$  та  $x = 0,7$  (рис. 1, б) можна пояснити переходами II роду типу “порядок – безпорядок” в “гостьовій” підсистемі, які зумовлені перезаселенням “гостьового” літію з тетраедричних позицій в октаедричні, тоді як в інтервалі  $1,05 < x < 1,58$  маємо

фазовий перехід першого роду. Поява такої двофазної області, як вже згадувалося, зумовлена сильною взаємодією “гостьових” катіонів з іонами “господаря”, при якій може виникати певний порядок аж до утворення сполуки постійного складу, що знаходиться у рівновазі з попередньою фазою. У вказаній гетерофазній області може відбуватися поступове збільшення концентрації кількості другої фази, яка співіснує з іншою не інтеркальованою фазою діоксиду титану, на початку розряду. Внаслідок лазерного опромінення відбувається звуження даного інтервалу вліво по концентраційній осі порівняно із вихідним. Зовсім інша картина спостерігається при зростанні температури до  $45^\circ\text{C}$ , при якій нескінченний розрив спостерігається в області  $0,9 < x < 1,7$  (рис. 1, з).

З метою з’ясування природи спостережуваних відмінностей визначено зміну ентропії процесів струмоутворення, як функції ступеня „гостьового” навантаження та температури.

Збільшення в додатному напрямку  $\Delta S$  у відповідних концентраційних інтервалах (рис. 2) характеризує розупорядковані структури. За виключенням вище означених концентраційних інтервалів,  $\Delta S(x)$  веде себе звичним чином: є від’ємна і спадає до більш від’ємних значень по мірі зростання  $x$ , що пояснюється зменшенням кількості незайнятих “гостьових” позицій. Загалом, ентропія розчинення літію, як видно, є немонотонною функцією ступеня інтеркаляції.

Встановлено, що ріст температури призводить до стандартної поведінки системи “інтеркалат-інтеркалянт”, в якій відбувається зменшення зміни ентропії (рис. 3 і 4). Це, ймовірно, зумовлено перерозподілом “гостьових” іонів в структурі матеріалу-“господаря”, внаслідок якого відбувається заповнення вакантних позицій для іонів літію при вищих температурах. Слід відмітити, що температурна залежність ентропії розчинення  $\text{Li}$  у вихідному і лазерно опромінену катодних матеріалів з ростом концентрації інтеркалянту перестає бути монотонною.

Отримані результати показують, що лазерне

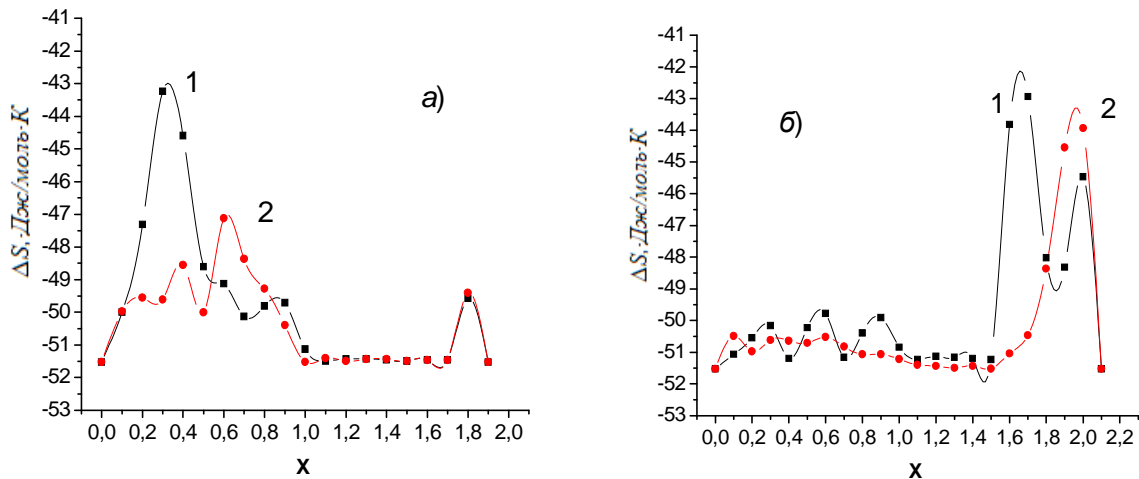


Рис. 2. Ентропія розчинення літію в вихідному (а) і лазерно опроміненому ( $E = 0,03$  Дж) (б)  $\text{TiO}_2$ , як функція “гостьового” навантаження при 298К (1) та 318К (2).

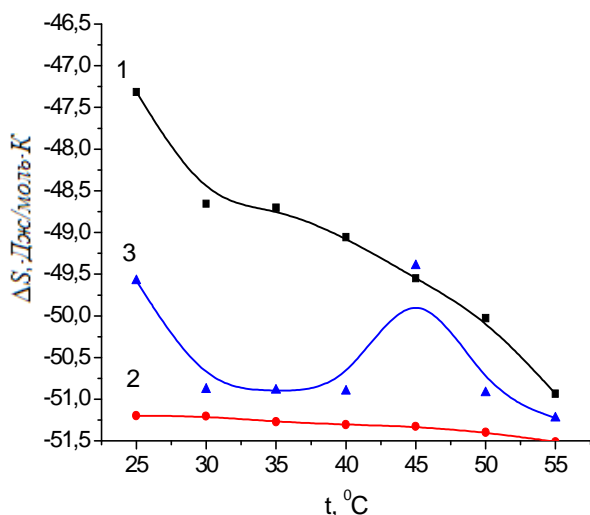


Рис. 3. Температурна залежність зміни ентропії розчинення літію в вихідному  $\text{TiO}_2$  для різних концентрацій іонів літію: 1- $x = 0,2$ ; 2- $x = 1,0$ ; 3- $x = 1,8$ .

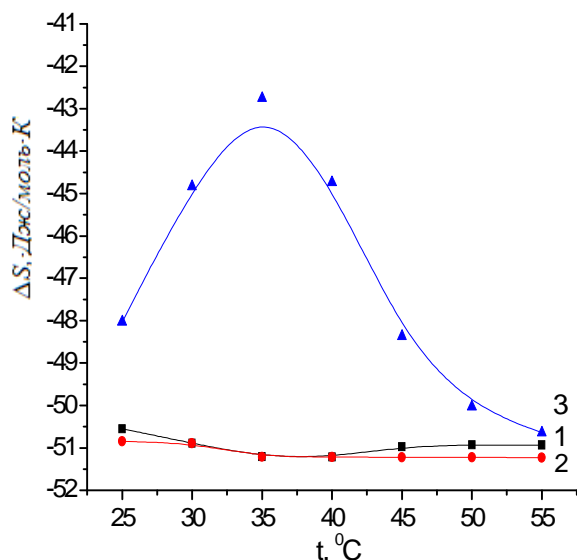


Рис. 4. Температурна залежність зміни ентропії розчинення літію в лазерно опромінену ( $E = 0,03$  Дж)  $\text{TiO}_2$  для різних концентрацій іонів літію: 1- $x = 0,2$ ; 2- $x = 1,0$ ; 3- $x = 1,8$ .

опромінення  $\text{TiO}_2$  у зазначених енергетичних і часових межах, в основному, призводить до збільшення питомих енергетичних характеристик електрохімічних комірок, створених на основі досліджуваних матеріалів. Однією із можливих причин такого збільшення є зростання кількості "гостьових" позицій в опромінену  $\text{TiO}_2$  (табл. 1) із

залежності  $\Delta G(x)/F - x$  для вихідного  $\text{TiO}_2$  слідує, що при низьких ступенях електрохімічного інтеркалювання весь літій однорідно розподілений в об'ємі інтеркалату. Ріст ступеня інтеркалювання до  $x = 0,35 \div 0,50$  зумовлює утворення градієнта концентрації літію в напрямку електричного поля, утруднення подальшої інтеркаляції та виникнення і росту товщини пасивного поверхневого шару, сформованого іонами літію.

## Висновки

1. Показано, що в процесі електрохімічної інтеркаляції іонами літію в діоксиді титану спостерігається утворення гетерофазних станів у відповідних концентраційних інтервалах. Лазерне опромінення вихідного  $\text{TiO}_2$  призводить до звуження вказаних інтервалів. Крім того лазерне опромінення матеріалу при відповідних режимах призводить до невеликого підвищення розрядної напруги (0,1-0,3 В) даної електрохімічної комірки та ступеню впровадженого літію.
2. Встановлені оптимальні параметри лазерного опромінення, при яких питома ємність та енергія досягають значень, що на 47 % перевищують вказані величини для неопроміненого  $\text{TiO}_2$ .

Робота виконана в рамках проекту CRDF/USA ID (UKX2-9200-IF-08) і Міністерства освіти і науки України (М/130-2009).

**Сегін М.Я.** – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
**Будзуляк І.М.** – доктор фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
**Будзуляк С.І.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;  
**Ільницький Р.В.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
**Коцюбинський О.В.** – кандидат фізико-математичних наук, докторант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
**Морушко О.В.** – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
**Яблонь Л.С.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики.

- [1] S. Nishimura, N. Abrams, A. Bradley et al. // *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 6306 (2003).
- [2] В.А. Зобенкова, А.В. Чуриков. // *Электрохимическая энергетика*, 4(1), 29 (2004).
- [3] С.И. Чернухин, С.А. Кириллов, Т.В. Лесничая, В.Д. Присяжный. // *Вісник Харківського національного університету*, (648), (2005); *idem, Хімія*, 12, вип. 35: 242 (2005).
- [4] Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк, І.М. Будзуляк, Р.В. Ільницький, В.О. Коцюбинський, Д.І. Попович, М.Я. Сегін // *Матеріали XI Міжнародної конференції "Фізика і технологія тонких плівок та наносистем"*. Івано-Франківськ, Україна, 7-12 травня, 2007 р., сс. 28-29.

- [5] 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*, **10**(4), сс. 773-776 (2009).
- [6] A.G. Thompson Electrochemical studies of lithium intercalation in titanium and tantalum dichalcogenides // *Phys. B + C*. В 99, (1-4), pp. 100-105 (1980).
- [7] S. Harada, S. Tamaki. EMF measurements on hydrogenated palladium alloys and their thermodynamic properties // *J. Phys. Soc. Japan*, **54**(1), pp. 1642-1647 (1985).
- [8] W.R. McKinnon, R.R. Haering Physical mechanisms of intercalation // *Modern Aspects of Electrochemistry*. New York. (15), pp. 235-261 (1983).

М.Я. Сегін<sup>1</sup>, І.М. Будзуляк<sup>1</sup>, С.І. Будзуляк<sup>2</sup>, Р.В. Ільницький<sup>1</sup>,  
В.О. Котсубинський<sup>1</sup>, О.В. Морущко<sup>1</sup>, Л.С. Яблонь<sup>1</sup>

## **Thermodynamic Regularities of Electrochemical Introduction of Lithium into the Source and Laser Irradiated Nanopowder TiO<sub>2</sub>**

<sup>1</sup>*Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*  
<sup>2</sup>*Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS Ukraine, 41 Prospect Nauky, Kyiv 03028, Ukraine*

The influence of laser irradiation on thermodynamics of lithium ions electrochemical intercalation process into cathode made from initial and laser pulsed nanodispersed TiO<sub>2</sub> is investigated. Laser irradiation turned out to increase twice the value of maximum lithium “guest” loading, constricting heterophase area and changing contrarily concentration genesis of temperature dependence of entropy of lithium dilution