

І.М. Будзуляк¹, І.І. Григорчак², Р.В. Ільницький¹, Л.С. Яблонь¹

Лазерна стимуляція інтеркаляційних процесів у низькорозмірних структурах

¹Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна
E-mail: l_yablon@yahoo.com, тел: +(03422) 59-61-82

²Національний університет "Львівська політехніка", вул. Бандери, 12, Львів, Україна

У роботі представлені дослідження впливу лазерного опромінювання на інтеркаляційні процеси в структурах графіту і тальку. Встановлено, що в результаті опромінювання концентраційна залежність кінетичних параметрів літєвої інтеркаляції в тальку, згідно аналізу діаграм Найквіста, істотно змінюється у бік збільшення опору стадії перенесення заряду. В графіті лазерне опромінювання істотно знижує опір стадії перенесення заряду в інтеркалаті $C < H_2SO_4 >$, а в інтеркальованому дрібнодисперсному графіті, в результаті зменшення міжшарової відстані, очищає його від домішкових фаз. Отримані результати представляють інтерес з прикладної точки зору при формуванні накопичувачів електричної енергії.

Ключові слова: інтеркаляція, діаграми Найквіста, дрібнодисперсний графіт, тальк, лазерне опромінення

Стаття постуила до редакції 07.06.2008; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ

Інтеркаляція "гостьових" компонент у матеріали-"господарі" низької симетрії, зокрема в двомірні структури, які представляють собою набір щільно упакованих площин, володіє рядом особливостей, які пов'язані з наявністю слабких ван-дер-ваальсових зв'язків між сусідніми площинами і "гостьові" компоненти [1]. Проте далеко не завжди такі структури вдається інтеркалювати відповідними компонентами традиційними способами. Характерною особливістю даних інтеркалатних комплексів "господар-гість" є їх здатність до ефективного модифікування зовнішніми фізичними полями, зокрема лазерним опроміненням. Розвинення наукових досліджень в цьому напрямку викликає інтерес не тільки з фундаментальної точки зору, але і з прикладної, як технологічний підхід до формування конденсаторних структур для кіл змінного струму. Зокрема в роботі [2] нами була запропонована стимуляція інтрекаляційних процесів з допомогою лазерного опромінення.

У пропонованій роботі нами розвинутий даний метод для тальку і графіту, які представляють значний інтерес як електродні матеріали джерел електричної енергії [3].

Тальк ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) з точки зору інтеркаляційної кристаліноінженерії викликає значний інтерес через те, що структурний магній може бути замінений на Fe, Ni, Al, Cr. Для експериментів нами

вибирався добре структурований тальк високої чистоти, середній розмір частинок якого не перевищував 10 мкм.

Проведено дослідження впливу імпульсного лазерного опромінення тальку китайського виробництва (енергія в імпульсі $E = 0,03$ Дж, $\tau = 15$ нс, частота слідування імпульсів 56 Гц, тривалість опромінення 5, 10 та 15 хвилин) на енергетичні характеристики його "гостьових" позицій. Інтеркаляційна активація «гостьових» позицій порошкового тальку проводилася шляхом впровадження кріоліту (Na_2SiF_6) при температурі 800 °C протягом 2

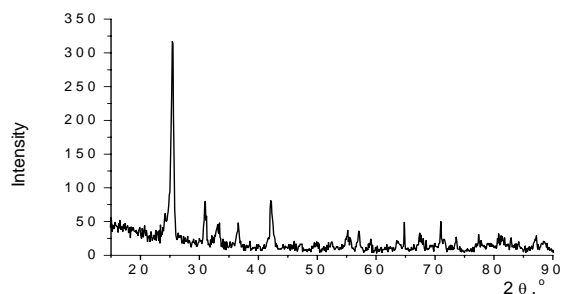


Рис. 1. Рентгенодифрактограма інтеркаляційномодифікованого тальку за технологією II годин. Охолодження здійснювалося в режимі виключеної печі. Дані рентгенівських досліджень виявили впровадження фториду натрію, отриманого після розкладу кріоліту при вказаній температурі. При цьому ймовірними є два напрямки модифікації

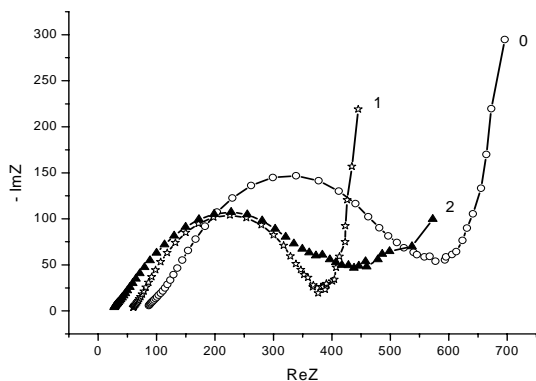


Рис. 2. Діаграми Найквіста для вихідного тальку (0) та інтеркаляційно активованого режимами I(1) та II(2).

структури: фазовий перехід з утворенням α -кристаліту та утворення впорядкованого інтеркалату зі зменшеною відстанню між шарами. Для запобігання розкладу Na_2SiF_6 температуру нагріву було зменшено до 400°C при збільшенні тривалості процесу. Деінтеркаляція проводилася шляхом екстракції при кімнатній температурі в децимо-

лярному розчині азотної кислоти в статичному режимі протягом 24 годин (зміна розчину за цей час проводилася 7 разів). Після цього здійснювалася відмивка дистильованою водою при кімнатній температурі до рН дистильованої води. Висушування проводилося при температурі 120°C протягом 8 годин. Результати рентгеноструктурного аналізу (рис. 1) вказують на зміщення положень дифракційних максимумів як кристалітної, так і вихідної фази тальку в сторону менших кутів розсіяння, яке зумовлене збільшенням параметрів кристалічних ґраток фаз в деінтеркальованому зразку ($\Delta d \approx 0,02$). Це повинно призвести до зменшення бар'єру межі розділу електроліту з твердим тілом та збільшення коефіцієнту дифузії. Дійсно, опір стадії перенесення заряду після інтеркаляційної модифікації знижується помітним чином практично в однаковій степені при двох режимах активації, але суттєве збільшення коефіцієнту дифузії спостерігається після другого режиму (рис. 2).

Встановлено, що лазерне опромінення при вказаних режимах опромінення призводить до суттєвого зниження термодинамічної вигідності "гостьових" позицій. Так, при збільшенні тривалості опромінення від 5 до 15 хвилин зміна вільної енергії

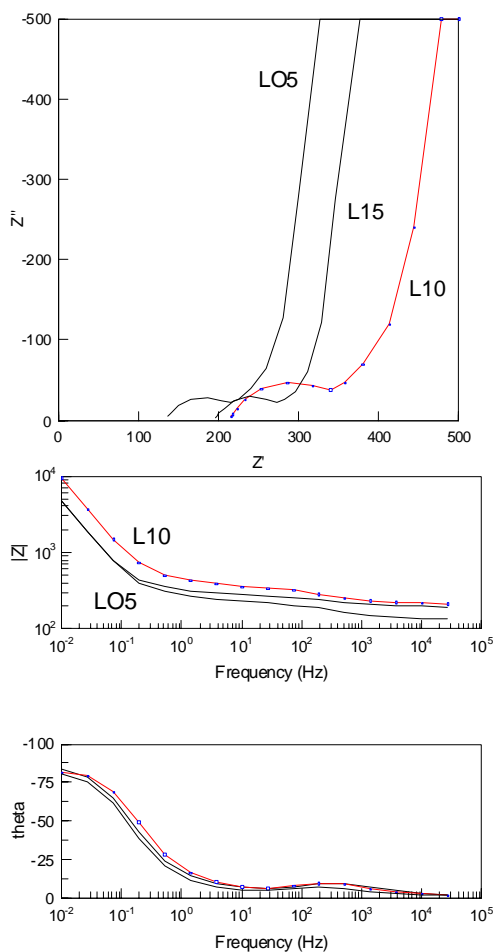


Рис. 3. Діаграми Найквіста та Bode-залежності неінтеркальованого, опроміненого імпульсами лазера китайського тальку протягом 5(LO5), 10(L10) та 15(L15) хвилин.

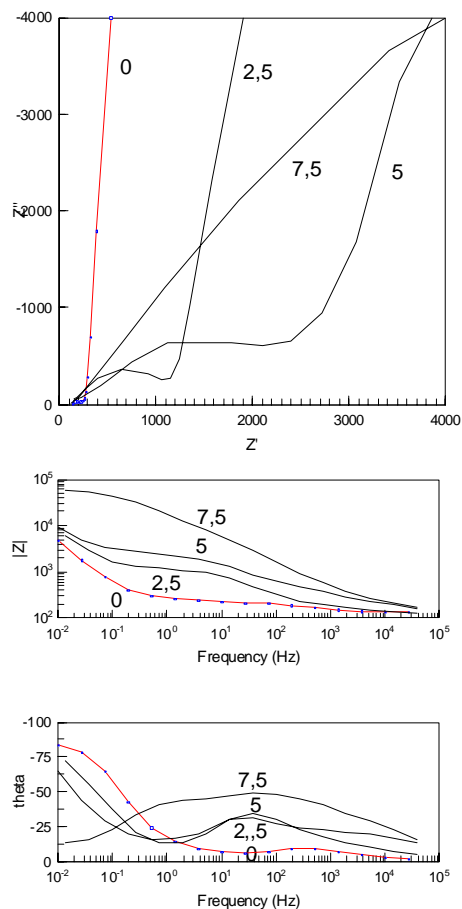


Рис. 4. Діаграми Найквіста та Bode-залежності для процесу літєвого інтеркалювання лазерно опрацьованого китайського тальку протягом 5 хвилин для різних значень x .

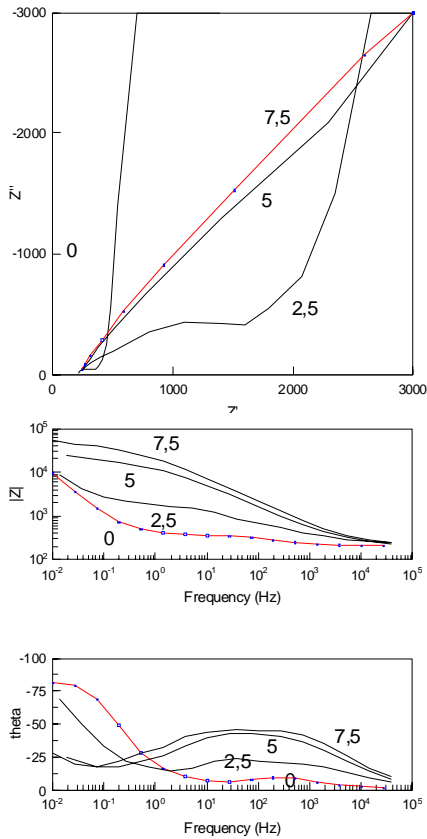


Рис. 5. Діаграми Найквіста та Боде – залежності для процесу літєвого інтеркалювання лазерно опрацьованого китайського тальку протягом 10 хвилин для різних значень x .

Гіббса процесу літєвої інтеркаляції від початкового значення $\sim 3,25$ В до 2, 6 В та розрядної напруги від 2,6 В до 2,4 В відповідає зменшенню “гостювого” навантаження відповідно від $x = 20$ до $x = 14$ та від $x = 3$ до $x = 0,7$. Тому моделювання діаграм Найквіста (рис. 3) відповідними еквівалентними схемами електрохімічних систем тальк-літій вимагає введення в схему великого опору стадії перенесення заряду (R_{ct}), більшого від 10 ГОм, причому це значення зростає при збільшенні тривалості опромінення. Високе ($n > 0,8$) значення показника степеня для елемента постійної фази (СРЕ) і незалежність його від дози лазерного опромінення дають підстави допустити утворення внаслідок лазерного опромінення видозміненого запірного поверхневого шару на частинках тальку.

Експериментальні результати вивчення впливу лазерного опромінення ($E = 0,03$ Дж, $\tau = 15$ нс, частота слідування імпульсів 56 Гц, тривалість опромінення 5, 10 та 15 хвилин) тальку китайського виробництва на кінетику літєвої інтеркаляції показані на рис. 4-6. Як видно з рисунків, лазерне опромінення істотно впливає на концентраційну залежність кінетичних параметрів літєвої інтеркаляції. Зокрема, немонотонна зміна опору стадії перенесення заряду як в неопроміненому тальку, так і при його опроміненні протягом 5 та 10 хвилин змінюється на монотонну, а при 15-

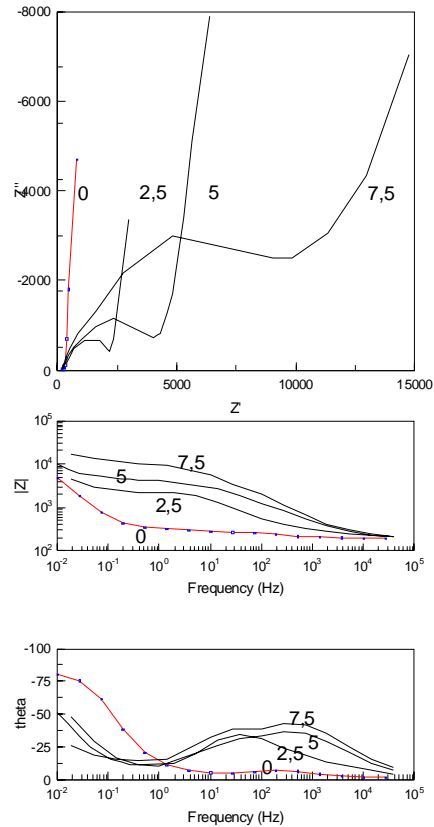


Рис. 6. Діаграми Найквіста та Боде – залежності для процесу літєвого інтеркалювання лазерно опрацьованого китайського тальку протягом 15 хвилин для різних значень x .

хвилинному опроміненні ще й з одночасним ростом його абсолютного значення. Найімовірніше це зумовлено ростом пасиваційної плівки на поверхні матеріалу і її визначальним впливом на кінетичні процеси.

Характерною особливістю інтеркалатних комплексів “господар-гість” є їх здатність до ефективного модифікування зовнішніми фізичними полями, зокрема лазерним опроміненням. Розвинення наукових досліджень в цьому напрямку викликає інтерес не тільки з фундаментальної точки зору, але і з прикладної, як технологічний підхід до формування конденсаторних структур для кіл змінного струму. Одним з таких комплексів є дрібно-

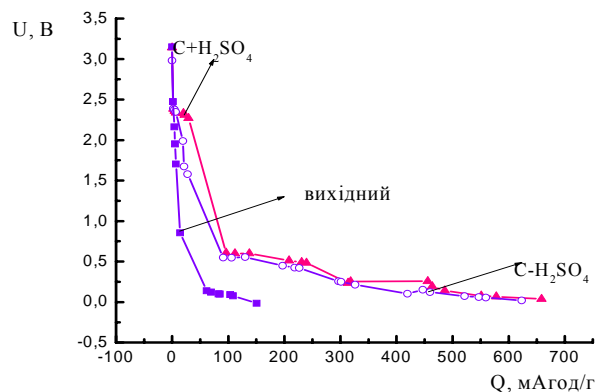


Рис. 7. Вплив H_2SO_4 на розрядну ємність кремнезему при його літєвій коінтеркаляції.

дисперсний графіт, інтеркальований сірчаною кислотою, лазерне опромінення якого істотно змінює його структуру та властивості. Встановлено, що попередня інтеркаляція сірчаної кислоти в графіт призводить до майже чотириохватного зростання літєвого гостьового навантаження. Виміряна питома ємність утвореного коінтеркалату $\text{Li}_x\text{C}<\text{H}_2\text{SO}_4>$ склала величину, близьку до 700 мАгод/г, що є надзвичайно перспективним для застосування його як анодного матеріалу (рис. 7). При цьому діаграма Найквіста, яка моделювалася паралельно з'єднаними R_{ct} та елементом постійної фази з малим фазовим відхиленням, трансформується шляхом зсуву вправо по вісі $\text{Re}Z$, з ростом модуля комплексного імпедансу майже у 100 разів на частоті 10^5 Гц.

Для інтеркаляційної активації графіту застосовувався фторид кобальту (CoF_2). Процес інтеркаляції проводили при температурі 920°C впродовж 3 годин в потоці аргону. При цьому швидкість нагріву до 420°C складала 20 град/год з подальшою витримкою 20 годин. Нагрівання до температури 920°C проводилося зі швидкістю 60 град/год, а швидкість охолодження складала 50 град/год. Деінтеркаляція та висушування проводилися за схемою, описану вище для порошкового тальку. Як видно з рис. 8, маємо подібну до інтеркаляційно модифікованого тальку ситуацію в частині перенесення заряду між рідкою та твердою фазами – падіння опору стадії перенесення заряду. Проте, дифузійні процеси є менш інтенсивними, найімовірніше за рахунок неповного виведення фториду кобальту в процесі деінтеркаляції.

Дослідження проводилися на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в CoK_α – випромінюванні. Зйомка проводилася в режимі реєстрації по точках: крок сканування $\Delta 2\theta = 0,1^\circ$, час експозиції $\tau = 3$ с з виводом інформації на комп'ютер.

На дифрактограмі від інтеркальованого дрібнодисперсного графіту додаткових рефлексів в порівнянні з вихідним графітом не виявлено (рис. 9). Присутні лінії від графіту і від домішкових фаз. Однак, дифракційні лінії, що відповідають міжшаровим віддалям, зсунуті в сторону менших кутів. Подвійна міжшарова віддаль у цьому випадку зростає порівняно з вихідним графітом на $0,05 \text{ \AA}$ і

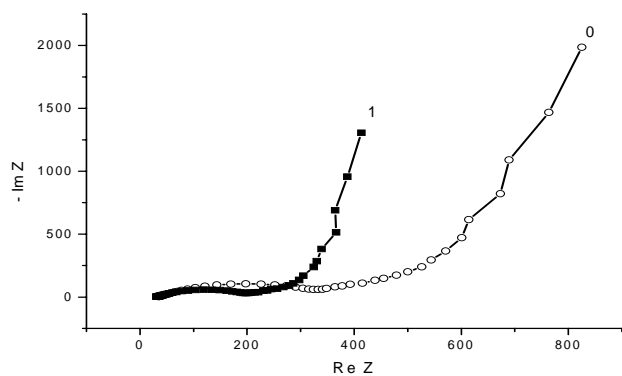


Рис. 8. Діаграми Найквіста для вихідного та інтеркаляційно модифікованого графіту.

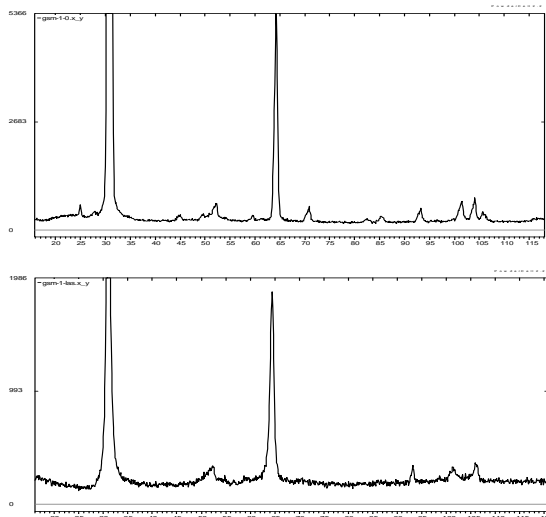


Рис. 9. Дифрактограми вихідного (а) та лазерно-опрацьованого (б) дрібнодисперсного графіту.

становить $6,72 \text{ \AA}$, що відповідає механізму інтеркалювання I ступеня. Однак, збільшення півширини дифракційних ліній у 1,8 рази в порівнянні з вихідним графітом свідчить про нерівномірність входження інтеркалянта по об'єму зразка. На дифрактограмі від інтеркальованого графіту, опроміненого лазером, простежуються практично лише дифракційні лінії, що відповідають міжшаровим лініям. Повністю відсутні рефлекси від домішкових фаз. Різко знижена інтенсивність рефлексів графіту, які не пов'язані з міжшаровими віддалями. Подвійна міжшарова віддаль зменшується в цьому випадку до величини $6,70 \text{ \AA}$. При цьому зменшується півширина дифракційних ліній, що зумовлено підвищенням структурної досконалості кристалітів. Отже, лазерне опромінення інтеркальованого дрібнодисперсного графіту приводить до повної очистки від домішкових фаз, часткового зниження вмісту інтеркалянта і підвищення структурної досконалості кристалітів графіту. Експериментально встановлено, що одноразове опромінення сполук інтеркалювання графіту з сірчаною кислотою лазером ($E=1,2 \text{ Дж/см}^2$, тривалість імпульсу 15 нс) призводить до незначного

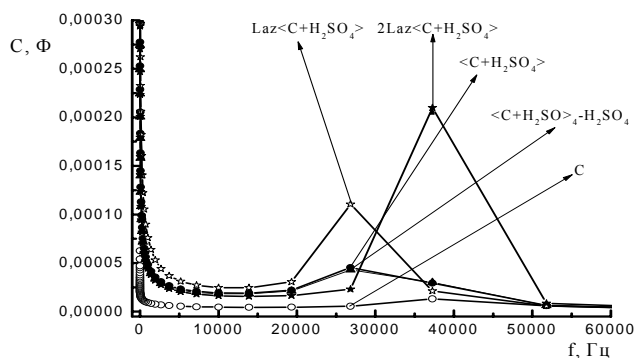


Рис. 10. Вплив лазерного опромінення на ємність подвійного електричного шару межі розділу інтеркалату $\text{C}<\text{H}_2\text{SO}_4>$ з електролітом.

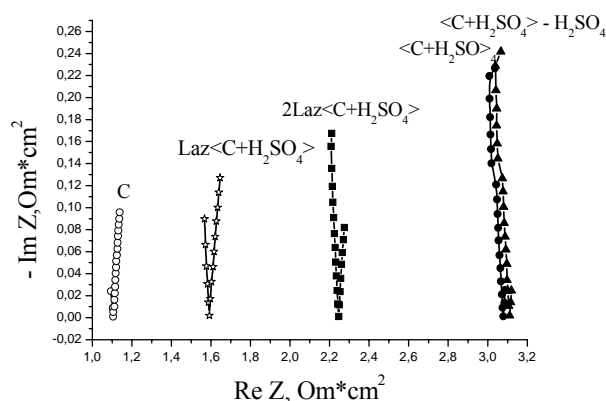


Рис. 11. Вплив інтеркалювання сірчаною кислотою і лазерного опромінення графіту на вид діаграм Найквіста.

зсуву резонансного піку ємності (що появився після впровадження сірчаної кислоти) подвійного електричного шару межі розділу з електролітом у низькочастотну область, при невеликому зростанні опору стадії перенесення заряду калієвої

інтеркаляції. Збільшення вдвічі дози лазерного опромінення викликає сильне зміщення означеного піку у високочастотну область (рис. 10) з одночасним зростанням його абсолютного значення, яке досягає високого значення ~ 300 мФ/г у кілогерцовому діапазоні. Лазерне опромінення при тих же режимах інтеркалату $C<H_2SO_4>$ суттєво знижує опір стадії перенесення заряду при літєвій коінтеркаляції та частково реверсує викликане впровадженням сірчаної кислоти зміщення вздовж вісі ReZ діаграми Найквіста (рис. 11).

Будзуляк І.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Григорчак І.І. – доктор технічних наук, професор кафедри інженерного матеріалознавства і прикладної фізики;

Ільницький Р.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Яблонь Л.С. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики.

- [1] Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак, І.Ф. Миронюк. *Наноматеріали в пристроях генерування і накопичення електричної енергії*. ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ. 200 с. (2007)
- [2] Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак, Л.С. Яблонь. Получение, свойства и возможности применения в нанoeлектронике лазерных интеркалатов // *Журнал технической физики*, 72(6), сс. 41-44 (2002).
- [3] K. Mogyorosi, I. Dekany, J. H. Fendler. Preparation and Characterization of Clay Mineral Intercalated Titanium Dioxide Nanoparticles // *Langmuir*. 19. pp. 2938-2946 (2003).

І.М.Будзуляк¹, І.І.Григорчак², Р.В.Ільницький¹, Л.С. Яблонь¹

Laser Stimulation of Intercalation Processes in Low-Dimensional Structures

¹Precarpathion National University named after V. Stefanyk,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

²National University "Lvivska politechnika", 12, Bاندery St., Lviv, Ukraine

The laser irradiation influence on intercalation processes in the graphite and talc structures was studied. The kinetic parameters of concentration dependence for lithium ions intercalation and the fact of charge transfer resistance increasing for irradiated talc were established. Laser modification entails the decreasing of charge transfer resistance for graphite intercalation compound $C<H_2SO_4>$ and the purification of microdispersed graphite as the result of interplanar distance decreasing. The got result are important for applied science as novel technological approach energy accumulator cell development.