

О.В. Морушко¹, М.Я. Сегін², Л.С. Яблонь¹, І.М. Будзуляк¹, О.Р. Кисляк²

Термодинаміка та кінетика процесів інтеркаляційного струмоутворення в термічно та лазерно модифікованому нанодисперсному TiO_2

¹ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна, ivan-budzulyak@rambler.ru, тел: +(03422) 59-61-82
²ДВНЗ «Івано-Франківський національний медичний університет»,
вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

Модифіковано структуру діоксиду титану послідовно термічною та лазерною обробками, проаналізовано залежність зміни вільної енергії Гіббса реакції інтеркалювання літієм від ступеня “гостьового” навантаження та з’ясовані особливості кінетики процесів інтеркаляційного струмоутворення в такій структурі.

Ключові слова: термічна лазерна модифікація, діоксин титану, інтеркаляційне струмоутворення

Стаття поступила до редакції 12.12.2011; прийнята до друку 15.03.2012.

Вступ

Процеси передачі заряду від інтеркалянта до матриці є рушійною силою інтеркаляції, вони визначають фізико-хімічні властивості сполук інтеркалювання. Інтеркаляція цілеспрямовано змінює вихідну атомно-молекулярну структуру низькорозмірного матеріалу-“господаря” та формує на атомно-молекулярному рівні визначені структури. Проте при інтеркалюванні оксидів перехідних металів літієм, як відомо, передача електронів відбувається на рівні атомів матриці, компенсуючи при цьому їхній додатній заряд, і величина цього переносу залежить від взаємного енергетичного розташування інтеркалянта та рівня Фермі в забороненій зоні. Таким чином, впливаючи на положення хімічного потенціалу матриці, можна впливати на енергетику інтеркаляційного струмоутворення загалом. У зв’язку з цим постає проблема пошуку способів впливу та дослідження властивостей. Одним з можливих способів такого впливу є застосування комбінованого методу термічної та лазерної модифікації нанорозмірного $n\text{-TiO}_2$, яка дозволяє формувати структури з прогнозованими характеристиками. Аналізуючи отримані результати, можна констатувати відповідний прогрес в технології отримання лазерно модифікованих структур $n\text{-TiO}_2$ [1-5] та з’ясуванні окремих фізичних та електрохімічних властивостей. Однак, за нашими даними, на сьогодні відсутні відомості про систематичне дослідження фазово-термодинамічних та кінетичних параметрів

інтеркаляційного струмоутворення в таких структурах, тим більше про дослідження впливу комбінованого методу термічної та лазерної модифікації на процес літійової інтеркаляції. Такі дослідження дали б змогу не тільки цілеспрямовано модифікувати катодні матеріали, але і виявити нові унікальні властивості, не притаманні вихідним структурам.

З’ясування особливостей термодинамічної та кінетичної поведінки таких матеріалів являється необхідною умовою розуміння фізичних процесів в них під час інтеркаляції і важливою задачею для формування катодних матеріалів із наноструктур з заданими властивостями. Саме цьому питанню і присвячена дана робота.

Метою даної роботи є дослідження сорбційної здатності рутилу та анатазу відносно води і встановлення можливих причин, які перешкоджають інтеркаляції Li^+ в поліморфи TiO_2 із-за наявності сорбованої води.

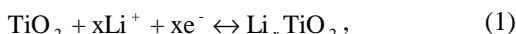
І. Об’єкти і методи дослідження

Термічна модифікація $n\text{-TiO}_2$ (анатаз концерну “Aldrich”) проводилася шляхом його витримки у вакуумній камері з залишковим тиском 10^{-6} Па при температурах (t) 500 та 700°C на протязі 1 год. Нанопорошок був спресований у таблетки Ø1 см.

Дослідження впливу лазерного опромінення на процес інтеркаляції Li^+ в термічно модифікований нанодисперсний діоксид титану (розмір частинок

17,3 та 21,3 нм відповідно) 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 5 хв).

Електрохімічна інтеркаляція йонів літію здійснювалася за трьохелектродною схемою в гальваностатичних умовах при густині струму 20 мкА/см². Відстань між катодом і анодом становила $\sim 0,6 - 0,9$ 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 підпресовували. 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 визначалася 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 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.

Електрохімічний метод впровадження літію дозволяє одночасно контролювати термодинамічні параметри процесу за методом ЕРС [6] та кінетичні характеристики за допомогою імпедансної спектроскопії.

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 $-\text{Im } Z = f(\text{Re } Z)$ - кривих за допомогою комп’ютерної програми обробки імпедансних спектрів “ZView-2”.

Вивчення термодинаміки процесу електрохімічної літєвої інтеркаляції проводилося методом

ЕРС [6]. Дослідження проводилися 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, 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 “господар-гість”.

II. Результати та їх обговорення

Електрохімічні характеристики модифікованого n-TiO₂ для різних температур та енергій в лазерному імпульсі (тривалість опромінення 5 хв.) наводяться в табл. 1.

Таблиця 1

Зміна питомих енергетичних характеристик термічно модифікованого n-TiO₂ в результаті лазерного опромінення

Температура термічної обробки $t, ^\circ\text{C}$.	Енергія в лазерному імпульсі E , Дж	“Гостьове” навантаження Li^+	Питома ємність, А·год/кг
Вихідний	0	1,8	620
	0,02	2,7	887
	0,03	2,3	776
	0,04	1,5	492
500	0	2,9	971
	0,02	3,3	1115
	0,03	3,5	1182
	0,04	2,7	901
700	0	2,4	802
	0,02	4,4	1378
	0,03	3	998
	0,04	2,1	705

У залежності від концентрації (x) впровадженного інтеркалянта спостерігається цілий ряд фазових переходів: неперервних, першого, другого і 2,5 родів. Для їх експериментального виявлення та встановлення їх природи найчастіше використовують найбільш універсальний і доступний метод спектроскопії електродного потенціалу, оскільки рентгеноструктурні методи дослідження не можна застосувати у випадку, коли ретикулярна електронна густина впроваджених атомів значно менша від такої ж у матеріалі-“господарі”. У таких випадках на рентгенограмах практично не фіксують фазових переходів, пов’язаних зі зміною стану “гостьової” підсистеми, якщо при цьому не змінюється положення важких атомів.

На рис. 1 наведена зміна енергії Гіббса процесу літєвої інтеркаляції як функція тривалості гальваностатичного розряду для катодних матеріалів на основі n-TiO₂. З отриманих результатів насамперед впливає суттєва відмінність літєвого інтеркаляційного процесу у отриманій структурі

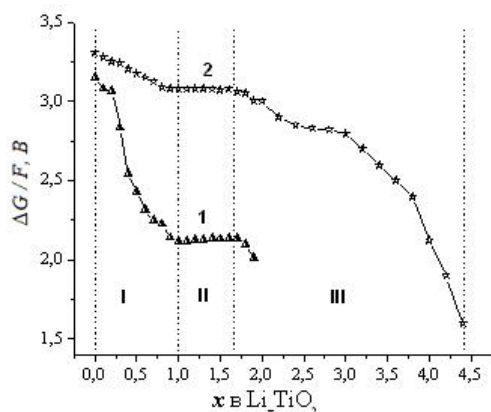


Рис. 1. Залежність зміни енергії Гіббса електрохімічних комірок від концентрації впровадженого літію, виготовлених на основі вихідного (1) і модифікованого ($t = 700^\circ\text{C}$, енергія в лазерному імпульсі 0.02 Дж) (2) катодних матеріалів

порівняно з вихідною не тільки за значенням розрядної ємності та енергії, але і за самим характером зміни енергії Гіббса, як функції літійового “гостьового” навантаження. Ці дані яскраво ілюструють факт суттєвого впливу електронної будови діоксиду титану на параметри струмоутворюючого процесу та демонструють методи цілеспрямованого керування цією енергією модифікацією.

Проведення процесу інтеркаляції призводить до зсуву рівноважного електродного потенціалу Li_xTiO_2 у від’ємну область. Таким чином всю фазову діаграму можна умовно розбити на три концентраційні області (рис. 1). У першій для модифікованого матеріалу залежність зміни енергії Гіббса ($\Delta G(x)$) від концентрації впровадженого літію є набагато слабшою в порівнянні з вихідним діоксидом титану. При цьому така залежність ΔG від x забезпечує більшу розрядну питому енергію. Фазовий перехід першого роду (двохфазна область II) супроводжується суттєвим зсувом зміни енергії Гіббса процесу інтеркаляції, викликаним різною вихідною енергетичною топологією структурних дефектів, і спадає з наступним збільшенням x у III області.

Як видно з рис. 1 в концентраційному інтервалі “гостьового” навантаження $0 < x \leq 1,0$ та $1,7 < x \leq 4,4$ утворюється ряд нестехіометричних сполук інтеркалювання Li_xTiO_2 , що підтверджено відповідними хронопотенціограмами для кожної визначеної величини x . Область незалежності зміни вільної енергії Гіббса реакції впровадження Li^+ – це двухфазна область, в якій співіснують фази LiTiO_2 та $\text{Li}_{1,7}\text{TiO}_2$. В даній області похідна $F\partial x/\partial(\Delta G)$ прямує до безмежності, що вказує на фазовий перехід першого роду, який викликаний сильною взаємодією “гість-господар” з утворенням дальнього порядку, тобто, існуванню в зазначеному інтервалі двухфазної області. Якщо нова фаза знаходиться в рівновазі з попередньою, то маємо гетерофазну систему з

відповідним плато на $\Delta G(x)/F - x$ діаграмі. Фазовий перехід I роду може бути зумовлений і міжатомною взаємодією “гість-гість” [7]. Таким чином, горизонтальність розрядної кривої, яка має прикладний характер, повинна би визначатись фазовим переходом I роду не тільки за рахунок хімічної взаємодії катіонів літію з аніонами матриці, але і внаслідок притягувальної взаємодії між впровадженим літієм. Отже, в даному випадку збільшення розрядної ємності можна досягнути, реалізувавши ситуацію, при якій кулонівське відштовхування змінилося б на притягання між гостьовими компонентами.

В умовах, коли локальне утворення зв’язку між інтеркальованими атомами і площинами матриці не залежить від ступеня інтеркаляції x , тобто, енергія зв’язку E_0 є постійною величиною, композиційну зміну хімічного потенціалу впровадженого атома літію можна записати у вигляді суми вкладів ентропії заповнення октаедричних позицій, взаємодією між собою впроваджених атомів, зміни положення рівня Фермі і енергетичного вкладу, необхідного для розсування площин.

Для з’ясування природи виявлених закономірностей проаналізуємо рівняння для зміни вільної енергії Гіббса $\Delta G(x)$ інтеркаляційного процесу [8]:

$$\Delta G(x) = eE(x) = m_i(x) - m_0 = kT \ln \left| \frac{x}{1-x} \right| + N\omega x + [E_F(x) - E_F(0)] + L \frac{\partial c}{\partial x} + E_0 \quad (3)$$

де $\mu_i(x)$ – хімічний потенціал впровадженого літію в діоксид титану, μ_0 – хімічний потенціал літію в металевому літії, k – стала Больцмана; N – число найближчих сусідніх місць; ω – енергія взаємодії “гість-гість”; E_F – положення рівня Фермі; c – відстань між площинами; L – коефіцієнт, що визначається потенціальною функцією Леннарда-Джонса, E_0 – енергія взаємодії “гість-господар”.

Якщо прийняти до уваги наближення про незалежність E_0 від концентрації впровадженого “гостьового” компоненту, а також те, що у зазначеному контексті конфігураційна ентропія (перший член рівняння (3)) та зміна параметру ґратки (четвертий член рівняння (3)) теж не мають безпосереднього стосунку до спостережуваного впливу модифікації на термодинаміку процесу формування двухфазного стану інтеркалату, оскільки їхній вклад суттєвий лише при найменших (початкових) значеннях x [9], то визначальними за вищезазначені закономірності природно вважати явища, які пов’язані із впливом модифікації на вихідну електронну підсистему матеріалу, що викликає зміни в енергії взаємодії “гість-гість” та положенні рівня Фермі внаслідок перебудови енергетичної топології системи власних дефектів в забороненій зоні. У другому випадку (III член) контрольована зміна власного енергетичного спектру дасть змогу “конструювати” вигляд розрядної кривої за допомогою зміни положення рівня Фермі.

В нашому випадку більший вииграш в енергії зумовлений тим, що під дією комбінованої термічної

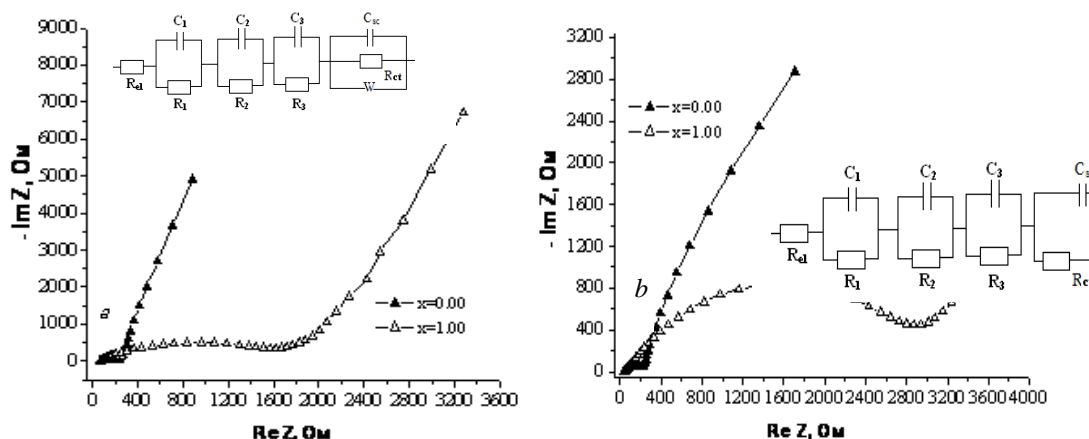


Рис. 2. Діаграми Найквіста для *a* – вихідного і *б* – модифікованого ($t = 700^{\circ}\text{C}$, $E = 0.02$ Дж) TiO_2 . На вставці відповідні еквівалентні електричні схеми.

та лазерної модифікації змінюється енергетична топологія електронних станів, що опосередковано призводить до зменшення енергії кулонівського відштовхування між “гостьовими” компонентами, а незаповнені енергетичні стани для впроваджуваних електронів будуть лежати глибше у забороненій зоні. З однієї сторони, такі стани являються пастками для вільних носіїв заряду, а з іншої – виступають центрами деформації ґратки. Це в свою чергу дає можливість розглядати електрони, локалізовані на них, як полярони малого радіуса.

Тому, для пояснення керованого впливу модифікації на термодинамічні процеси інтеркаляційного струмоутворення враховано взаємовплив інтеркалата і інтеркалянта. Результатом такого впливу являється як розмиття енергетичного рівня інтеркалянта, так і трансформація зонного спектру кристалічної матриці. Даний ефект залежить від взаємного положення енергетичного рівня інтеркалянта (валентний електронний стан інтеркальованого іона літію попадає в заборонену зону) і зонного спектру, їх електронного обміну і взаємодії. Однак із за наявності структурних дефектів матриці вихідний стан спектру можна ціленапрямлено змінювати зовнішніми факторами. Ця обставина може приводити до росту концентрації носіїв в кристалі та енергетики загалом.

Рівняння (3), записане виходячи з простих модельних уявлень, дуже корисне для інтерпретації окремих ділянок $\Delta G(x)/F - x$ діаграм і більш повного розуміння процесу утворення інтеркалатів. Зміна третього члену, тобто електрохімічного потенціалу електронів під час інтеркалювання діоксиду титану викликає особливе зацікавлення не тільки у зв'язку з практичною відсутністю експериментальних даних, але з їх необхідністю для вивчення електронних процесів у таких структурах.

Все вищенаведене, в свою чергу, дозволяє зробити висновок про важливий вплив зміни електронної будови (внаслідок відповідної суттєвої взаємозалежності положення рівня Фермі та ступеня “гостьового” навантаження) на параметри катодного струмоутворення, так як вона згідно рівняння (3) визначає не тільки енергетичні, але і потужнісні

параметри.

Таким чином, лазерне опромінення термічно модифікованого діоксиду титану, суттєвим чином впливаючи на термодинамічні характеристики катоднополяризованих електродів, повинно специфічним чином проявлятися і на характері кінетики катодної поляризації. Справді, характер отриманих термодинамічних закономірностей добре узгоджений із закономірностями впливу модифікації на кінетичні параметри процесу формування досліджуваних інтеркалатів.

Отримані діаграми Найквіста (рис. 2) складаються з видовженої дуги у високочастотному діапазоні та низькочастотної прямої вітки під кутом близько 45° у ділянці частот $0.5 \cdot 10^{-2}$ Гц, що є типовим для процесу інтеркалювання.

Це означає, що розсіювання носіїв заряду на міжфазній межі електроліт|| TiO_2 здійснюється кількома потенціальними бар'єрами: розчин / пасивний шар, пасивний шар, пасивний шар / інтеркалат. Відповідні потенціальні бар'єри моделюються ланками $R_1 \parallel C_1$, $R_2 \parallel C_2$ і $R_3 \parallel C_3$. Наведені експериментальні дані для вихідної структури добре моделюються імпедансною моделлю у представленні Войта [10] зображеною на вставці (рис. 2, а). Ланка $C_{sc} \parallel R_{ct} \parallel W$ 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 , елемент C_{sc} представляє собою електричну ємність матриці, яка включає в себе ємність об'ємного просторового заряду (ОПЗ). Починаючи з концентрації $x = 0.95$ для модифікованої структури спостерігається сильна трансформація діаграми Найквіста до вигляду, представленого на рис. 2, б. Її характерною особливістю являється незавершеність низькочастотної ділянки, яка з точки зору методики експерименту обумовлена обмеженістю діапазону вимірювань. Отримані годографи задовільно моделюються в концентраційному інтервалі $0.95 \leq x \leq 4.4$ еквівалентною схемою Рендлса-Ершлера доповненою трьома $R \parallel C$ -ланками, що показує необхідність врахування більш складного

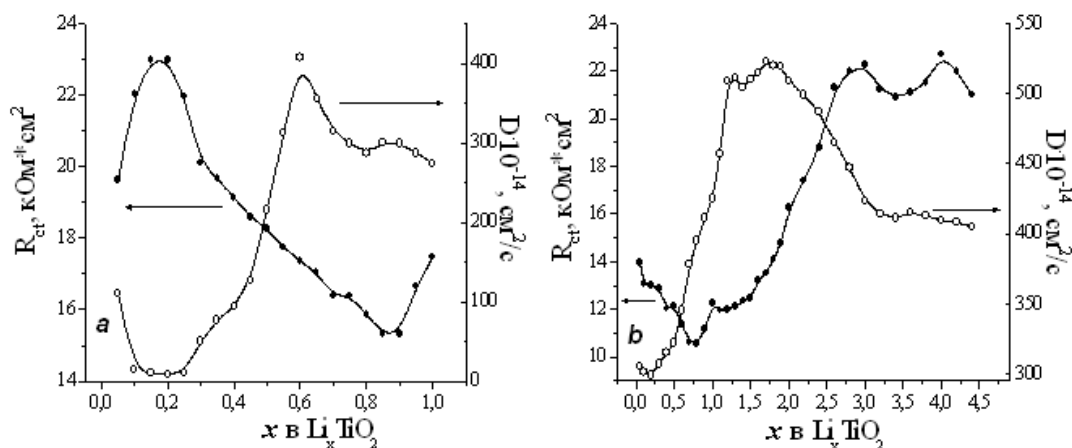


Рис. 3. Залежність коефіцієнта дифузії літію (D) та опору стадії перенесення заряду (R_{ct}) від концентрації впровадженого літію для вихідного (а) та модифікованого ($t = 700^\circ\text{C}$, $E = 0,02$ Дж) (b) TiO_2 .

енергетичного рельєфу (вставка на рис. 2, б).

Важливим кінетичним параметром інтеркаляційного струмоутворення являється опір стадії перенесення заряду (R_{ct}) через потенціальний рельєф TiO_2 , який визначає енергетичні характеристики джерел струму. Він, за даних умов, у більшій мірі визначається густиною та топологією енергетичних станів поблизу рівня Фермі. Опір стадії перенесення заряду визначався в автоматичному режимі за допомогою інсталюваної комп'ютерної програми. Похибка вимірювання складала 7 %. Сканування R_{ct} вздовж осі гостьового навантаження x загалом показує його немонотонний характер (рис. 3) і, очевидно, пов'язаний з суттєвою перебудовою за даних умов енергетичної топології електронних станів поблизу рівня Фермі. Його різкий ріст у концентраційному інтервалі $0 < x < 0,15$ (рис. 3, а) зумовлений компенсацією вільних носіїв заряду у вихідній матриці при інтеркаляції Li^+ і пов'язаний зі зсувом рівня Фермі до середини забороненої зони.

Для модифікованого матеріалу на початковій стадії інтеркаляції спостерігається зменшення опору стадії перенесення заряду, тобто відбувається покращення головних кінетичних параметрів процесу (рис. 3, б). В околі $x = 0,8$ залежність $R_{ct} - x$ має чітко виражений мінімум для якого $R_{ct} = 10,6$ $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Таку поведінку R_{ct} можна пояснити локалізацією носіїв на дефектних енергетичних рівнях над рівнем Фермі, внесених та перерозподілених при модифікації. У ділянці $0,2 < x < 0,9$ для вихідної структури спостерігається зменшення опору стадії перенесення заряду до $R_{ct} = 15,2$ $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. В інтервалі $0,8 < x \leq 2,8$ для модифікованої матриці (рис. 3, б) спостерігається збільшення опору стадії перенесення заряду до $22,7$ $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. В інтервалі значень $x = 2,8 \div 4,4$ інтеркаляція літію відбувається без суттєвої зміни опору стадії перенесення заряду.

Вище проаналізований параметр R_{ct} відповідає в основному за так званий кінетичний контроль катодного процесу. Водночас, при інтеркаляційному струмоутворенні дуже важливу роль відіграє дифузійний контроль, зумовлений опором дифузії інтеркалянта, що впроваджується в матрицю

матеріалу-“господаря”. Як відомо з [6], хімічний коефіцієнт дифузії визначається наступним чином:

$$D = D_0 \frac{F}{RT} x \frac{\partial E}{\partial x} \quad (4)$$

де D_0 – “фізичний” коефіцієнт дифузії, який не враховує термодинамічний фактор Вагнера, а E – значення електрорушійної сили, яке задається співвідношенням (3), а отже і електронною енергетичною структурою, у формуванні якої приймає участь система власних дефектів. Відмітимо, що для фазового переходу I роду дана формула (4) не застосовується в силу частинної похідної $\frac{\partial E}{\partial x}$.

Проведено оцінку коефіцієнта дифузії іонів літію в матрицю матеріалу-“господаря” з використанням рівності:

$$s = \frac{V_m}{nF\sqrt{2D}} \cdot \frac{\partial E}{\partial x}, \quad (5)$$

де σ – коефіцієнт Варбурга, x – ступінь інтеркаляції, V_m – середнє арифметичне молярних об'ємів неінтеркальованої та інтеркальованої матриці, E – рівноважний електродний потенціал інтеркальованої фази, n – кількість електронів, які беруть участь в електрохімічному процесі (для літію $n = 1$), D – коефіцієнт дифузії літію, F – стала Фарадея.

Оскільки

$$V_m = \frac{M(\text{TiO}_2) + M(\text{Li}_x\text{TiO}_2)}{2r}, \quad (6)$$

де $M(\text{TiO}_2)$ – молярна маса діоксиду титану, r – усереднена густина за фазовим складом діоксиду титану, то з рівності (5) виходить, що

$$D = \frac{1}{2} \left(\frac{M(\text{TiO}_2) + M(\text{Li}_x\text{TiO}_2)}{2rFs} \right)^2 \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)^2, \quad (7)$$

Величина коефіцієнта Варбурга σ , який відповідає імпедансу Варбурга W , знаходилась як тангенс кута нахилу лінійної частини графіка залежності дійсної складової імпедансу $\text{Re } Z$ від $\omega^{-1/2}$.

Величина $\frac{\partial E}{\partial x}$ розраховувалась з допомогою даних,

отриманих із залежностей напруги відкритого кола (або ЕРС) електрохімічної комірки від ступеня інтеркаляції (рис. 1).

Залежність коефіцієнта дифузії процесу літійового інтеркалювання, який пов'язаний зі зміною положення рівня Фермі через термодинамічний фактор Вагнера [11], для вихідної та модифікованої матриць має складний характер у всій концентраційній ділянці (рис. 3). На початку дослідженої ділянки для вихідної структури (рис. 3, а) до $x = 0,15$ відбувається зменшення коефіцієнта дифузії літію до значення $1,4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ і зростання розглянутого R_{ct} . В області $0,15 \leq x \leq 0,25$ D є найнижчим. Це, напевно, пов'язане в даному разі з суттєвою перебудовою за даних умов енергетичної топології станів дефектів поблизу рівня Фермі і як наслідок – сильного падіння $\frac{\partial E}{\partial x}$ в термодинамічному факторі Вагнера. Цікаво

зауважити (рис. 3, б), що при $0,05 < x \leq 0,15$ відбувається як зменшення коефіцієнта дифузії, так і зменшення опору стадії перенесення заряду, тобто для випадку кінетики зі спільним дифузійно-кінетичним контролем погіршення дифузії компенсується, в певній мірі, зменшенням опору стадії перенесення заряду. В інтервалі $0,25 < x \leq 0,60$ для вихідного матеріалу (рис. 3, а) спостерігається збільшення швидкості дифузії до $D = 4,23 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ (що відповідає зменшенню імпеданса Варбурга), а R_{ct} зменшується. На ділянці $0,15 < x \leq 0,80$ (рис. 3, б) зменшення опору стадії перенесення заряду відповідає зростанню коефіцієнта дифузії іонів літію. В інтервалі значень $x = 1,0 \div 1,5$, що відповідає фазовому переходу I роду, інтеркаляція літію відбувається без суттєвої зміни коефіцієнта дифузії та R_{ct} . Важливо відзначити, що в даному концентраційному інтервалі D приймає високі значення, більші від $5,2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$, що перевищують джерел струму з літійовим анодом [6]. Зменшення величини D для обох структур (рис. 3, а і б) спостерігається на кінцевій стадії інтеркаляції внаслідок заповнення всіх можливих “гостьових” позицій.

Таким чином, запропонований нами підхід до вирішення задачі підвищення енергогенеруючої спроможності катодних матеріалів на основі діоксиду титану заснований на мінімізації падіння зміни вільної енергії Гіббса як функції концентрації впровадженого гостьового компоненту $\Delta G(x)$ з ростом x шляхом цілеспрямованого керування впливом II і III членів рівняння (3) за рахунок відповідної зміни електронної будови матеріалу-“господаря”. Насамперед видно, що порівняно з вихідними нанорозмірними енергогенеруючими частинками діоксиду титану їх термічна обробка у вакуумі при 700°C та наступне лазерне опромінення з енергією в імпульсі $0,02 \text{ Дж}$ на протязі 5 хв .

забезпечує як вищу енергетичну спроможність, так і практично ідеальну структуру розрядної кривої. Фізичний механізм підвищення питомої ємності і енергії найімовірніше полягає у такій зміні енергетичної топології структурних дефектів, при якій збільшується густина станів на рівні Фермі і виникають глибокі рівні у забороненій зоні.

Висновки

1. Термічна обробка діоксиду титану у вакуумі при 700°C та наступне лазерне опромінення з енергією в імпульсі $0,02 \text{ Дж}$ на протязі 5 хв . призводить до:

- підвищення коефіцієнта дифузії на всьому концентраційному діапазоні експлуатації електрохімічних джерел енергії;
- зростання питомої ємності для Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення до 1378 мАгод/г в порівнянні з 620 мАгод/г для вихідного нано- TiO_2 .

Запропонований метод модифікації структури TiO_2 дозволяє легко інтегрувати його в промислове виробництво катодного матеріалу з огляду на його структурно-енергетичну особливість. Отримані результати засвідчують перспективність запропонованого підходу до створення джерел струму, які володітимуть суттєво вищими питомими потужністю та ємністю.

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

Морущко О.В. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Сегін М.Я. – старший викладач кафедри медичної інформатики, медичної і біологічної фізики ДВНЗ «Івано-Франківський національний медичний університет»;

Яблонь Л.С. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Будзуляк І.М. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Кисляк О.Р. – асистент кафедри медичної інформатики, медичної і біологічної фізики ДВНЗ «Івано-Франківський національний медичний університет»;

- [1] Пат. 58507 (Україна), 2249/ЗУ/10. Спосіб лазерної модифікації властивостей електродного матеріалу для літійового електрохімічного джерела струму / Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Ільницький Р.В., Сегін М.Я.; Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника. Опубл. 11.04.2011. Бюл. № 7.
- [2] М. Я. Сегін, І. М. Будзуляк, Р. В. Ільницький та ін. Зміна структури нанодисперсного TiO_2 в полі дії лазерного випромінювання // *Фізична інженерія поверхні*. **8**(3), сс. 222-227 (2010).
- [3] Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, М.Я. Сегін, Р.В. Ільницький, Д.И. Попович. Структура и электрохимическая активность лазерно-облученного диоксида титана // *Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: II Международная научно-технической конференция*. Плес, Россия, с. 207. (2010).
- [4] Б.К. Остафійчук, М.Я. Сегін, І.І. Будзуляк та ін. Структурні зміни нанодисперсного TiO_2 внаслідок лазерного опромінювання // *Фізика і хімія твердого тіла*, **10** (4), сс. 773-776 (2009).
- [5] Б.К. Остафійчук, М.Я. Сегін, Р.В. Ільницький, І.І. Будзуляк, Я.Т. Соловко. Влияние лазерного облучения на электрохимические свойства ячеек, сформированных на основе TiO_2 // *Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы XI Международной конференции*. Новочеркасск, Россия, сс. 3 – 6 (2010).
- [6] Thompson A. G. Electrochemical studies of lithium intercalation in titanium and tantalum dichalcogenides // *Phys. B + C*. 99B. (1-4), pp. 100-105 (1980).
- [7] А.Ю. Підлужна, І.І. Григорчак, М.В. Никипанчук, Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, М.М. Міцов, Л.С. Яблонь. Li^+ -інтеркаляція в тальк, легований киснем і сіркою // *Фізика і хімія твердого тіла*, **11**(2), сс. 447-452 (2010).
- [8] A.S. Nagelberg, W.L. Worrell Nagelberg A.S. Alkali metal intercalated transition metal disulfides: a thermodynamic model // *J. Sol. State Chem.*, **38**(3), pp. 321-334 (1981).
- [9] R. Shollhorn. Geometrical and electronic constraiuble in redox intercalation systems // *Proc. NATO Advantige Researche Work.* – Dordrecht (Holland) pp. 323-340 (1986).
- [10] З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова и др. *Электрохимический импеданс*. Наука, М. 336 с. (1991).
- [11] Н.В. Коровин. Интеркаляция в катодные материалы. Коэффициент диффузии лития // *Электрохимия*, **35**(6), сс. 738-746 (1999).

O.V. Morushko¹, M.Y. Sehin², L.S. Yablon¹, I.M. Budzulyak¹, O.R. Kyslyak²

Thermodynamic and Kinetic of Processes Intercalation Current in Thermally and Laser Modified Nanodispersed TiO_2

¹Stefanyk Precarpathion National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

²Ivano-Frankivsk National Medical University, 2, Halytska, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

It is modified matrix of titania in turn of the thermal and laser treatments. The dependence of Gibbs energy change of the intercalation reaction of lithium with the guest load degree change was analyzed. The characters of the kinetic processes intercalation current in this structure were determined.