

Процеси накопичення заряду в електрохімічних системах, сформованих на основі лазерно-опроміненого композиту TiO_2/C

І.М. Будзуляк*, Р.В. Ільницький, О.В. Морущко, Б.І. Рачій, О.М. Хемій, Л.О. Шийко, Л.С. Яблонь

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57, 76018 Івано-Франківськ, Україна

(Одержано 10.06.2014; опубліковано online 29.11.2014)

Сформована електрохімічна система на основі лазерно-опроміненого композиту нанорозмірний діоксид титану / нанопористий вуглець; досліджені процеси накопичення заряду в таких системах у залежності від складу композиту та впливу на дані процеси лазерного опромінення. Показано, що лазерне опромінення композиту збільшує питому ємність вказаних систем в 50 раз при ступні розряду 5 мА, причиною чого є поява нових та модифікація наявних гострових позицій в складових композиту.

Ключові слова: Композит, Лазерне опромінення, Накопичення заряду, Електрохімічна система.

PACS numbers: 82.45.Yz, 82.47.Uv, 71.20.Tx

1. ВСТУП

Вимоги до електродних матеріалів, на основі яких формують новітні джерела і накопичувачі електричної енергії, спонукають як до пошуку нових, так і до модифікації вже наявних речовин, які б забезпечували високі експлуатаційні характеристики вказаних пристроїв. Зокрема, йдеться про їх високу питому потужність, яка, в свою чергу, можлива за наявності високої провідності електродного матеріалу. Проте, абсолютна більшість найбільш перспективних електродних матеріалів [TiO_2 , TiS_2 , MoS_2 , LiFePO_4][1-3], які володіють високою теоретичною ємністю, термічною стійкістю, високим потенціалом заряду/розряду (~ 4 В відносно літєвого електроду), низькою ціною, екологічною безпекою, є високоомними, їх провідність не перевищує 10^{-8} - 10^{-9} $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Дана обставина звужує області їх застосування, особливо, в ракурсі отримання високопотужнісних джерел струму. Відомі, на даний час, шляхи вирішення даної проблеми полягали в застосуванні струмопровідних добавок. Однак, пряме механічне змішування компонент електродного матеріалу не дає змоги вирішити ще одну проблему, яка полягає у коагуляції наночастинок у випадку, коли електродний матеріал є нанодисперсним. Тому до струмопровідних добавок виставляються додаткові вимоги, зокрема, для того, щоб додатково здійснити матричну ізоляцію наночастинок при умові високої провідності матриці. В якості такої матриці найбільш доцільно використати високопористий вуглець з великою питомою поверхнею (> 1000 m^2/g) та відповідним розподілом пор за розмірами. Важливо відмітити, що введення вуглецю [4] покращує електрохімічні властивості катоду на основі LiFePO_4 . Зокрема, на циклічних вольтамперограмах зменшується зсув між анодним і катодними піками (з 0,8 до 0,5 В), піки звужуються, збільшується горизонтальне плато на залежності «ємність – кількість циклів заряд/розряд». Вказані дані є характерними в тій чи іншій мірі і для ряду інших катодних матеріалів, зокрема, і для діоксиду титану [5].

2. ОПИС ОБ'ЄКТУ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Нами були приготовані дві групи зразків композиту TiO_2/C , вміст TiO_2 в якому становив 10, 20, 30 % відповідно. Використовувався TiO_2 анатазної форми з розміром наночастинок 8-10 нм. У другій групі зразків композит був попередньо опромінений імпульсами YAG-лазера ($t_i = 15$ нс, $E = 0,04$ Дж, частота слідування імпульсів $f = 54$ Гц). Вибір даного режиму лазерного опромінення був встановлений експериментально, виходячи з вимог до електрохімічних властивостей TiO_2 як катоду літєвих джерел живлення [6, 7].

Нанопористий вуглець і наномасштабний TiO_2 ретельно перемішувався, а потім нагрівався в атмосфері аргону з швидкістю 2 $^\circ\text{C}/\text{хв}$. до температури 1000 $^\circ\text{C}$, при якій витримувався протягом 5 хв. Охолодження композиту здійснювалося в режимі виключеної пічки. Отриманий матеріал був використаний для формування електрохімічної трьохелектродної комірки (рис. 1).

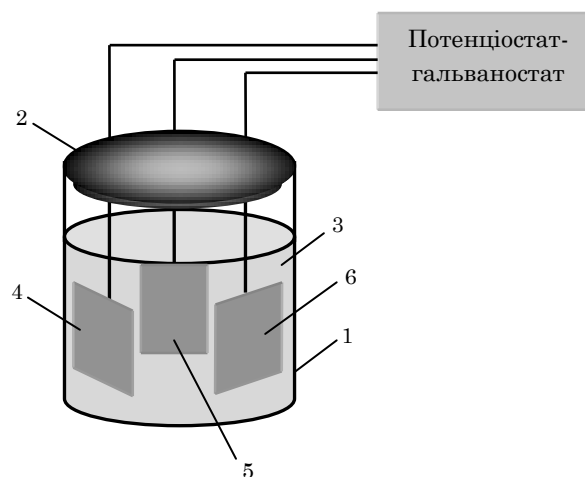


Рис. 1 – Схема трьохелектродної електрохімічної комірки: 1 – скляний блок, 2 – герметична кришка, 3 – електроліт, 4 – робочий електрод, 5 – електрод порівняння, 6 – допоміжний електрод

* ivan-budzulyak@rambler.ru

Електрохімічні дослідження проводились з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2 гальваностатичним та потенціодинамічним методами.

3. ОПИС ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

Аналіз отриманих заряд / розрядних кривих електрохімічних комірок, сформованих на основі отриманого композиту вказує на те, що основні характеристики системи, якими є внутрішній опір і питома ємність, істотно залежать від складу композиту, умов і режимів лазерного опромінення. Зокрема, як видно з рис. 2, для композиту складу $TiO_2/C = 3/7$, дані системи демонструють питому ємність, яка в ~ 15 раз більша, ніж для вихідного композиту ($I = 1$ мА).

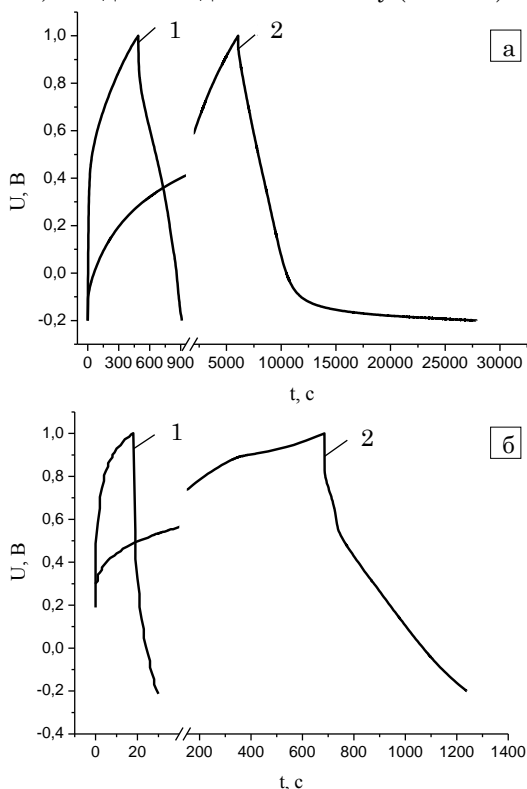


Рис. 2 – Заряд / розрядні криві електрохімічної комірки, сформованої на основі композиту $TiO_2/C = 3/7$: а) заряд / розрядний струм $I = 1$ мА, б) $I = 5$ мА, (1 – вихідний композит, 2 – лазерно-опромінений композит)

Аналогічний результат має місце і при більших струмах, зокрема, при $I = 5$ мА, де зазначене відношення становить 50 (рис. 2б). Причиною такого значного збільшення питомої ємності внаслідок лазерного опромінення компонент композиту є значне збільшення гостьових позицій та їх перебудови внаслідок трансформації структури TiO_2 . Порушення координації атомів титану і кисню призводять до флуктуації кутів і довжин зв'язку $O - Ti - O$ двогранних кутів кисневих октаєдрів і взаємних розміщень останніх в границі діоксиду титану. Такі зміни найбільш ймовірно зумовлені виникненням в приповерхневому шарі термостружних напруг внаслідок теплової дії лазерного випромінювання. Зазначені зміни в системі дефектів істотно впливають на енергетичний і зарядовий стан гостьових позицій та розміри відповідних каналів [8, 9]. Зазначимо, що

опромінювалась суміш діоксиду титану і нанопористого вуглецю, при чому вміст останнього був в декілька разів більший за вміст TiO_2 . Тому взаємний вплив обох компонент один на одного в процесі лазерного опромінення полягає у стимуляції як нових гостьових позицій у TiO_2 , оскільки його частинки оточені вуглецевим матеріалом, коефіцієнт поглинання якого на порядки більший за коефіцієнт поглинання TiO_2 , так і трансформації пористої структури вуглецевого матеріалу, зокрема, появі нових сполук, які адсорбовані на розвинутій поверхні. Найтипівішими з них є H_2 , O_2 , H_2O , CO , CH_2 , NO , NO_2 , $HCOOH$, а також їх фрагменти OH , CH , COH та ін., відповідальні за псевдоємнісне накопичення заряду електрохімічними комітками.

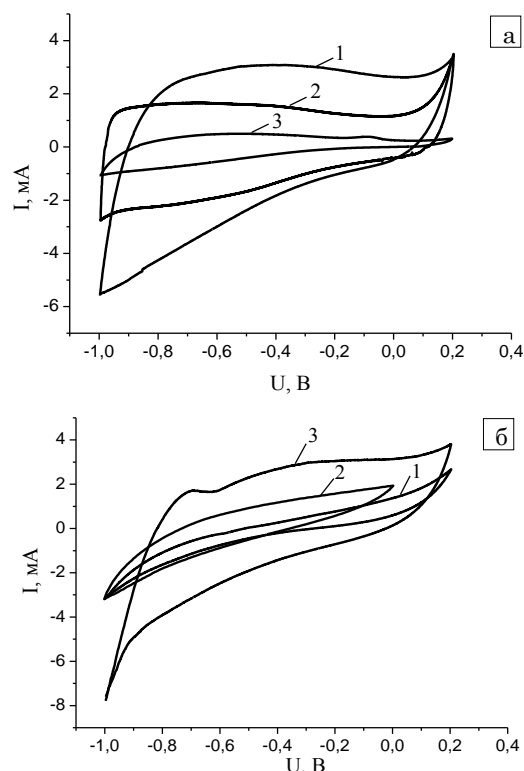


Рис. 3 – Циклічні вольтамперограми електрохімічної комірки, сформованої на основі композиту TiO_2/C : а) вихідний композит, б) лазерно-опромінений композит, (1 – $TiO_2/C = 1/9$, 2 – $TiO_2/C = 2/8$, 3 – $TiO_2/C = 3/7$)

Відомо [10], що утворення пор при лазерному опроміненні є додатковим джерелом тепла, оскільки ріст пористості призводить до зменшення теплопровідності матеріалу і, відповідно, до локалізації зони енерговиділення поблизу поверхні, а нагрів системи поглинутою енергією істотно впливає на кінетику процесів адсорбції – десорбції та на процес переносу адсорбента в порах [11].

Таким чином вказані зміни в спеченому і лазерно-опроміненому композиті, зокрема, в системі дефектів і пор, призводять до різкої зміни ходу заряд / розрядних кривих, яка свідчить про зростання питомої ємності та зменшення внутрішнього опору.

На рис. 3а, б представлено циклічні вольтамперограми вихідного та лазерно-опроміненого композиту TiO_2/C (швидкість сканування 0,001 В/с).

Поява різкої залежності струму від напруги (крива 3 рис. 3б) для лазерно-опроміненого композиту при практично відсутності такої залежності для вихідного матеріалу також підтверджує вклад фарадеївських процесів у загальну ємність електрохімічної системи.

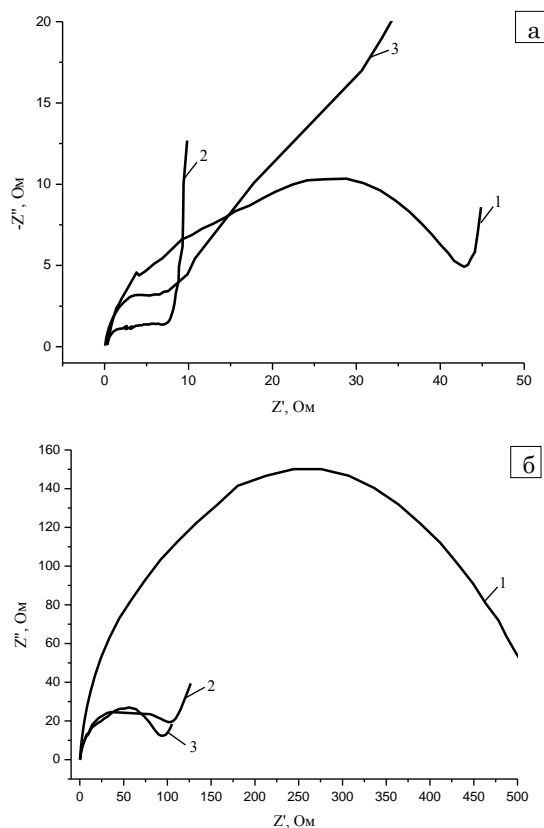


Рис. 4 – Спектр імпедансу Z електрохімічної комірки, сформованої на основі композиту TiO_2/C : а) вихідний композит, б) лазерно-опромінений композит, (1 – $\text{TiO}_2/\text{C} = 1/9$, 2 – $\text{TiO}_2/\text{C} = 2/8$, 3 – $\text{TiO}_2/\text{C} = 3/7$)

Має місце значна трансформація діаграм Найквіста при переході від електрохімічної комірки, сформованої на основі неопроміненого композиту, до

комірки на основі лазерно-опроміненого TiO_2/C (рис. 4).

З допомогою комп'ютерної програми Zview-2 були побудовані еквівалентні електричні схеми, одна з яких для складу $\text{TiO}_2/\text{C} = 2/8$ зображена на рис. 5.

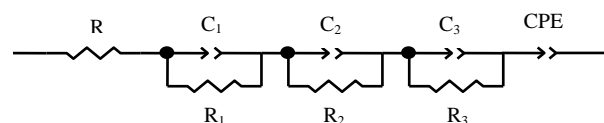


Рис. 5 – Еквівалентна схема для діаграм Найквіста електрохімічної комірки, сформованої на основі композиту $\text{TiO}_2/\text{C} = 2/8$

Тут R – послідовний еквівалентний опір, який включає опір електроліту і електроду. Послідовно включені ланки $R_1 || C_1$, $R_2 || C_2$, $R_3 || C_3$ моделюють перенесення заряду через межу електроліт || електрод та через міжзеренні бар'єри. Значення R_1 , R_2 , R_3 для лазерно-опроміненого композиту становлять 72, 9473 і 40 Ом, відповідно, що значно більше, ніж для неопроміненого композиту (5, 1,7 і 1,6 Ом відповідно). Таким чином трансформація діаграм Найквіста вказує на те, що відповідна електрохімічна система функціонує як електрохімічний конденсатор.

4. ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що використання електродів, сформованих на основі спеченого лазерно-опроміненого композиту TiO_2/C , при струмі 5 мА збільшує питому ємність відповідної електрохімічної системи в 50 разів, що обумовлено появою додаткових доступних гостьових позицій в обох складових композиту.

2. Виявлено, що значний вклад в питому ємність електрохімічної системи, сформованої на основі лазерно-опроміненого композиту, вносять фарадеївські процеси, спричинені появою функціональних груп внаслідок лазерного опромінення.

Charge Accumulation Processes in Electrochemical Systems Formed from Laser Irradiated Composite TiO_2/C

I.M. Budzulyak, R.V. Ilnytsky, O.V. Morushko, B.I. Rachiy, O.M. Hemiy, L.O. Shyiko, L.S. Yablou

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University 57, Shevchenko Str., 76025 Ivano-Frankivsk, Ukraine

The electrochemical system based on laser irradiated composite of nanoscale titanium dioxide/nanoporous carbon is formed, the charge accumulation processes in this system depending on the composition of the composite and the impact of the laser irradiation on these processes are studied. It is shown that the laser irradiation increases the specific capacity of the composite systems 50 times at the discharge current of 5 mA, which is a result of the emergence of new and modified guest positions in composite components.

Keywords: Composite, Laser irradiation, Accumulated charge, Electrochemical system.

Процессы накопления заряда в электрохимических системах, сформированных на основе лазерно-облученного композита TiO₂/C

И.М. Будзуляк, Р.В. Ильницький, О.В. Морушко, Б.И. Рачий, О.М. Хемий, Л.О. Шийко, Л.С. Яблонь

*ГВУЗ «Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника»,
ул. Шевченка, 57, 76018 Ивано-Франковск, Украина*

Сформирована электрохимическая система на основе лазерно-облученного композита наноразмерный диоксид титана / нанопористый углерод; исследованы процессы накопления заряда в таких системах в зависимости от состава композита и влияния на эти процессы лазерного облучения. Показано, что лазерное облучение композита увеличивает удельную емкость указанных систем в 50 раз при токе разряда 5 мА, причиной чего является появление новых и модификация существующих гостевых позиций в составляющих композита.

Ключевые слова: Композит, Лазерное облучение, Накопление заряда, Электрохимическая система.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. M.Stanley Whittingham, *Chem. Rev.* **104**, 4271 (2004).
2. H.G. Yang, C.H. Sun, S.Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S.C. Smith, H.M. Cheng, G.Q. Lu, *Nature* **453**, 638 (2008).
3. Wei-Jun Zhang, *J. Power Sources* **196**, 2962 (2011).
4. Lian Chen, Ping Wu, Kongwei Xie, Jianping Li, Bin Xu, Gaoping Cao, Yu Chen, Yawen Tang, Yiming Zhou, Tianhong Lu, Yusheng Yang, *Electrochim. Acta* **92**, 433 (2013).
5. C. Jiang, J. Zhang, *J. Mater. Sci. Technol.* **29** No 2, 97 (2013).
6. Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Р.В. Ільницький, М.Я. Сегін, Л.С. Яблонь, *Електрохимическая энергетика* **10** № 3, 116 (2010).
7. M. Sehin, I. Budzulyak, L. Yablon, O. Morushko, *Journal of Materials Science and Engineering B* **3** No4, 244 (2013).
8. І.Ф. Миронюк, В.В. Лобанов, Б.К. Остафійчук, Р.В. Ільницький, В.І. Мандзюк, *ФХТТ* **2** № 3, 493 (2001).
9. Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак, І.Ф. Миронюк, *Наноматеріали в пристроях генерування і накопичення енергії* (Івано-Франківськ: ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника: 2007).
10. А.А. Улов, В.А. Гребенников, *Физика и химия обработки материалов* **3**, 21 (1984).
11. В.В. Левданский, *Изв. Академии наук СССР. Сер. Физ.* **49** № 6, 1170 (1985).