

УДК 541.136

ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЛАЗЕРНО-ОБЛУЧЕННОМ РУТИЛЕ,
МОДИФИЦИРОВАННОМ α -Fe и Fe_3O_4

И.М. Гасюк, И.М. Будзуляк, В.В. Угорчук, В.О. Коцюбинский, С.А. Галигузова

Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаника, Ивано-Франковск, Украина

Поступила в редакцию 02.11.05 г.

Исследована возможность повышения катодных характеристик нанодисперсного диоксида титана рутильной формы путем лазерного облучения термически модифицированных систем $\text{TiO}_2 + \alpha\text{-Fe}$ и $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$. Установлены оптимальные режимы модификации микродисперсными железосодержащими частицами. На основании рентгеноструктурных, мессбауэровских и микроскопических исследований сделан вывод о наличии глобульной структуры модифицированного катодного материала. Указано на возможность использования допированного рутила в качестве катодного материала наряду с анатазной формой диоксида титана.

The increasing of cathode characteristics of nanodispersed materials on the base of nanodispersed titania modified by $\alpha\text{-Fe}$ and Fe_3O_4 injection and also laser irradiation has been studied and models of Fe-containing particles injection was optimized. The globule structure of modified cathode materials was established as a result of complex experimental investigations (X-ray diffractometry, Mössbauer spectroscopy, optical microscopy). The possibilities of doped titania (rutile and anatase form's) using as highly effective cathode materials of lithium batteries was presented.

ВВЕДЕНИЕ

Традиционные материалы и технологии, используемые в производстве электрохимических источников тока, уже не в состоянии удовлетворить современные запросы потребителей энергии, работающих в автономном режиме. Поэтому в настоящее время ведутся интенсивные поиски принципиально новых катодных материалов, которые обладают высокой удельной энергоотдачей и в то же время остаются дешевыми, широко распространенными и экологически безопасными [1–3].

Среди таких материалов особое внимание уделяется нанодисперсным формам оксидов металлов, которые относительно легко поддаются различным способам модификации и тем самым открывают широкие возможности для достижения высоких эксплуатационных параметров литиевых источников тока (ЛИТ). Одним из таких материалов является нанодисперсный диоксид титана анатазной формы. Используя его в качестве катодного материала, удалось достичь высоких удельных характеристик ЛИТ [4]. Среднее значения разрядного напряжения литиевых элементов на основе TiO_2 составляет 2.2–2.3 В, что не соответствует общепринятым стандартам 1.5 или 3.5 В. Тем не менее такие системы целесообразно использовать в построении батарей для потребителей энергии, работающих при номинальных напряжениях 4.5 или 6 В, а также нестандартных элементов питания особого назначения. С точки зрения доступности, стоимости и технологичности получения более предпочтительной является рутильная структурная модификация TiO_2 , однако если использовать ее в качестве катодного материала в чистом виде, то она существенно уступает по удельным характеристикам анатазной форме.

В настоящей работе исследованы возможности трансформации свойств рутильной формы TiO_2 путем допирования α -железом и оксидом железа Fe_3O_4 и лазерного облучения с целью использования её в качестве катодного материала ЛИТ наряду с ее анатазной формой

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА
И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве исходных материалов в исследовании использовались нанодисперсный диоксид титана рутильной формы фирмы «Дюпон» со средним размером частиц 270 нм, микродисперсный $\alpha\text{-Fe}$ и магнетит Fe_3O_4 . Подготовка шихты для катода элемента ЛИТ включала в себя тщательное перемешивание исходных составляющих с последующим добавлением 10%-ного водного раствора поливинилового спирта в качестве связующего. Полученную смесь гомогенизировали путем перетирания ее в агатовой ступке на протяжении 3–5 минут, затем полученную пульпу наносили тонким слоем (из расчета 3 мг/см²) на никелевую сетку и отжигали в вакууме с остаточным давлением не более 10^{-2} мм рт.ст. при температуре 400°C на протяжении одного часа. Выгорание связующего в вакууме приводило к образованию высокопористой каркасной микроструктуры материала с наноразмерным углеродным покрытием поверхности пор, которое беспрепятственно могут преодолевать ионы Li^+ . Такое применение поливинилового спирта позволяет отказаться при изготовлении катода от использования токопроводящих добавок и непроводящих связующих суспензий, существенно снижающих удельные характеристики ЛИТ. Известно, что процессы токообразования определяются, в первую очередь, наличием

в материале «гостевых» позиций (структурных полостей, пор и т.п.), которые могут занимать ионы лития [5]. Одним из возможных способов увеличения количества таких позиций является лазерное облучение исследуемого материала, вследствие чего генерируется большое количество неравновесных вакансий и, как следует из работы [6], их релаксация приводит к образованию микропор. Поэтому полученные нами образцы катодов облучались импульсами лазера, работающего в режиме модулируемой добротности (длительность импульса $\tau = 15$ нс, энергия в импульсе $E = 0.02$ Дж, частота следования импульсов $f = 56$ Гц, длительность облучения $t = 60-80$ с). В качестве электролита ЛИТ использовался 1–1.2 молярный раствор тетрафторбората лития в γ -бутиролактоне, который обеспечивает для исследуемого материала одновременно химическую и электрохимическую стойкость анод-катодной пары в течение всего периода работы элемента, а также повышает значения токов обмена на межфазной границе катод–электролит.

Измерения интеркаляционно-разрядных характеристик электрохимических систем осуществлялись по трехэлектродной схеме. Электрохимическая ячейка, собранная в герметическом стеклянном боксе, содержала катод, литиевый анод и аналогичный аноду противозлектрод, служащий электродом сравнения. Анод и противозлектрод изготавливались на прессовкой металлического лития на очищенную никелевую сетку, заполнение ячеек которой составляло 50%. К никелевой сетке предварительно приваривали молибденовые стержни диаметром 0.5 мм, служившие для токоотвода и измерений. Ячейки герметизировались резиновыми притертыми пробками, через которые наружу выводились молибденовые электроды. Технологические операции по изготовлению ячеек проводились в осушенном перчаточном боксе с аргоновой атмосферой. После Герметизации источники тока выдерживались при комнатной температуре на протяжении 24 часов, а затем разряжались в гальваностатическом режиме с плотностью тока 20 мкА/см^2 до конечного напряжения 1.5 В.

Рентгенограммы катодного материала сняты на дифрактометре ДРОН-3.0 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения в прецизионном режиме. Анализ рентгенограмм исходных и модифицированных образцов показывает, что термическое допирование α -Fe и Fe_3O_4 почти не проявляется в регистрации структурных рефлексов от допирующих веществ (рис.1), при этом параметры решетки тетрагональной структуры TiO_2 в пределах ошибки эксперимента остаются неизменными (табл.1).

Тем не менее, интеркаляционные и электрохимические характеристики исходных и модифицированных веществ катодов различаются существенно. Разрядные кривые электрохимических ячеек (рис.2,3)

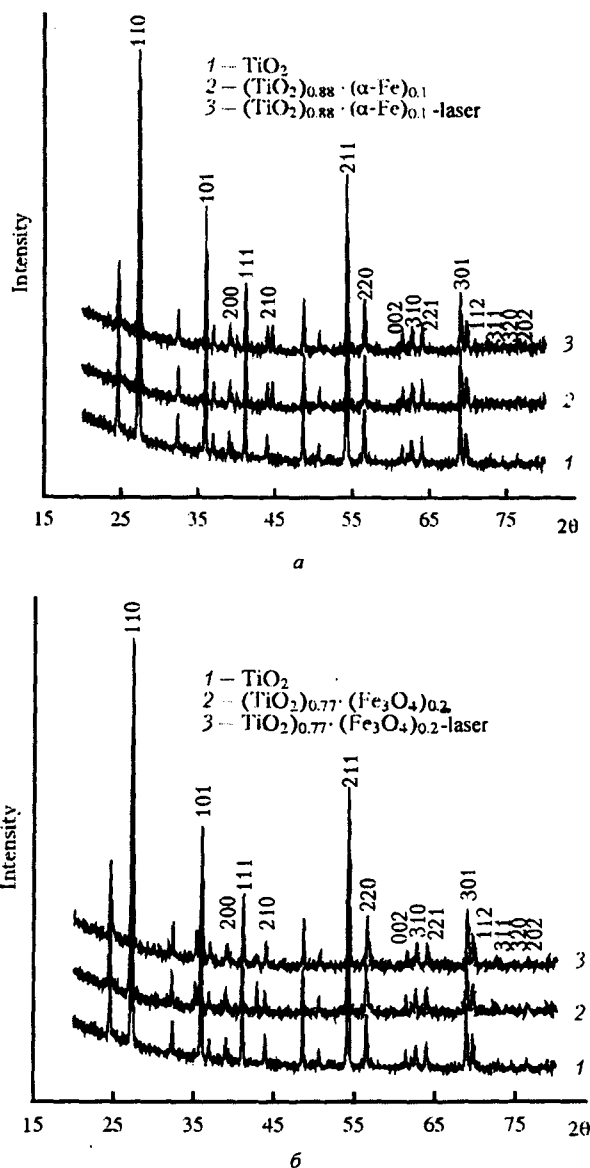


Рис. 1. Сравнительные рентгенограммы исходных термически модифицированных α -Fe (а) и Fe_3O_4 (б) и лазерно облученных катодных материалов

Таблица 1

Изменение параметров решетки рутильной формы TiO_2 в результате допирования и лазерного облучения

Образец	Параметры решетки TiO_2 , нм			
	Исходный		Облученный лазером	
	a	c	a	c
TiO_2	0.4589	0.2955	0.4587	0.2954
$(\text{TiO}_2)_{0.77}(\alpha\text{-Fe})_{0.2}$	0.4590	0.2956	0.4590	0.2956
$(\text{TiO}_2)_{0.77}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.2}$	0.4582	0.2951	0.4584	0.2953
Ошибка $\pm$	0.0002			

характеризуют сравнительные зависимости максимальной степени электрохимического внедрения Li^+ в термически допированные катоды до и после лазерного облучения. Лазерный отжиг чистого нано-

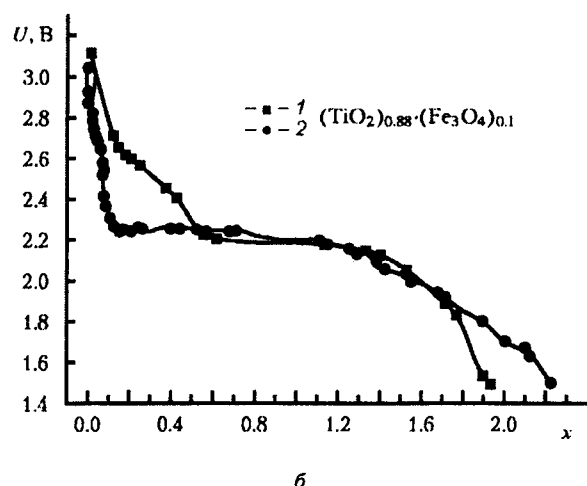
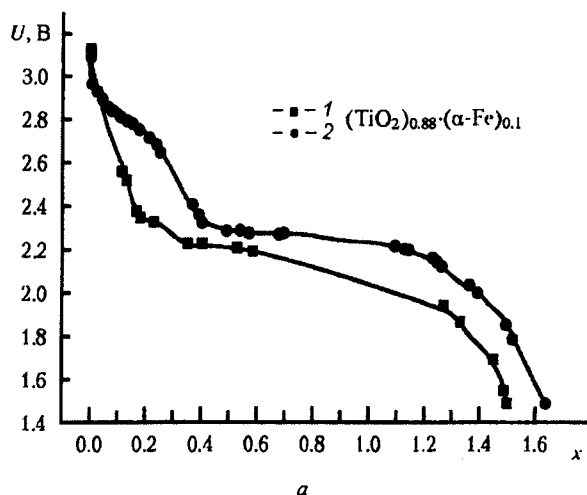


Рис. 2. Зависимость напряжения электрохимических ячеек, сформированных на основе термически модифицированного (1) и лазерно облученного (2) TiO_2 , допированного $\alpha\text{-Fe}$ (а) и Fe_3O_4 (б), и от концентрации внедренного лития (на формульную единицу)

дисперсного TiO_2 приводит к снижению величины максимальной «гостевой» нагрузки, что не противоречит результатам работы [5], в которой установлено, что в результате лазерного отжига, наряду с уменьшением степени внедрения лития, наблюдается небольшое повышение разрядного напряжения. Этот эффект, вероятнее всего, обусловлен разрушением канальных направлений в структуре диоксида титана и появлением электростатических экранирующих слоев в приповерхностных зонах кристаллитов, препятствующих диффузии лития внутрь кристаллитов.

Ситуация изменяется при лазерном облучении систем, предварительно модифицированных $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3O_4 . Монотонный характер изменения параметра x от концентрации легирующего вещества (при допировании α -железом параметр x уменьшается, а при допировании Fe_3O_4 растет) не наблюдается при использовании облучения образцов лазером, возникает максимум величины x при концентрации $\alpha\text{-Fe}$ или $\text{Fe}_3\text{O}_4 \sim 10\%$. С практической точки зрения именно

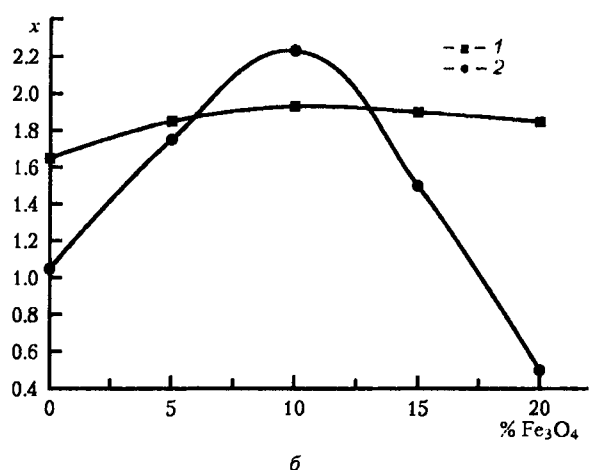
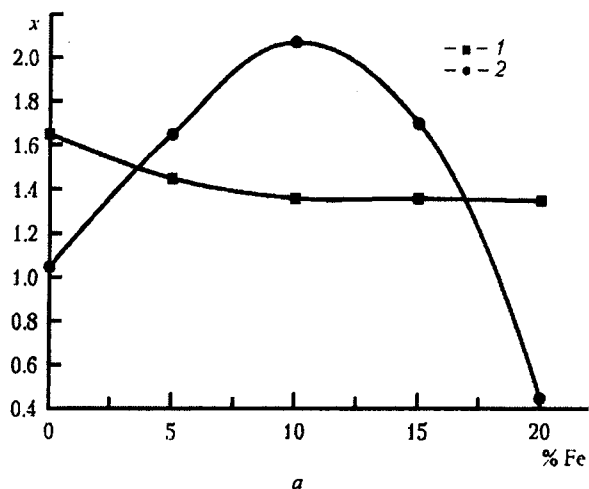


Рис. 3. Сравнительные кривые концентрационной зависимости максимальной степени интеркаляции Li^+ исходного (1) и лазерно облученного (2) от содержания $\alpha\text{-Fe}$ (а) и Fe_3O_4 (б) в катоде. Разряд ячеек до конечного напряжения 1.5 В

такие системы вызывают наибольший интерес. В табл. 2 приведены измерения разрядных характеристик ячеек с катодами $\text{TiO}_2 + 10\% \alpha\text{-Fe}$ и $\text{TiO}_2 + 10\% \text{Fe}_3\text{O}_4$ при лазерном облучении. Наблюдается увеличение интегральных значений удельного заряда и удельной энергии после лазерной обработки.

Таблица 2

Характеристики электрохимических ячеек, сформированных на основе $\text{TiO}_2 + \alpha\text{-Fe}$ и $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ до и после лазерного облучения

Катодный материал	x	C_n , А·ч/кг	E_n , Вт·ч/кг
Исходный	$\text{TiO}_2 + \alpha\text{-Fe}$	1.36	459
	$\text{TiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	1.93	594
Лазерно облученный	$\text{TiO}_2 + \alpha\text{-Fe}$	2.07	700
	$\text{TiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	2.23	686

Ход разрядных кривых показывает, что интеркаляционные процессы в модифицированных образцах осуществляются в двухфазную матричную сис-

тему, заполнение и потенциал этих фаз относительно лития существенно отличаются. Из полученных рентгенограмм, на которых проявляются только линии TiO_2 (рутил) и незначительные по интенсивности линии α -Fe и Fe_3O_4 , следует, что такими дополнительными фазами могут быть α -Fe и магнетит. Магнетит имеет шпинельную структуру с достаточным количеством вакансий большого размера, что способствует более существенному проявлению влияния этой матрицы при разряде катода (см. рис. 3). Результатом импульсного сканирующего лазерного облучения образцов $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ является значительное нарушение поверхности кристаллитов и, предположительно, снижение интеркаляционного потенциала катода в целом, что приводит к образованию широкой области концентрации $0.01 \leq x \leq 1.2$ со стабильным разрядным напряжением ~ 2.2 В. Аналогичное облучение образцов, допированных α -Fe, приводит к окислению фазы α -железа и образованию незначительного количества новой фазы, способной к интеркаляции Li^+ , предположительно это – магнетит. Область стабильности разрядного напряжения сдвигается в сторону больших значений x , при этом растет на ~ 0.1 В и номинальное значение разрядного напряжения. На рентгенограммах лазерно облученных образцов (см. рис. 1) обнаружены линии малоинтенсивной фазы, идентифицировать которую не удалось из-за недостаточной чувствительности метода.

На рис. 4 представлены мессбауэровские спектры Fe^{57} от катодных материалов типа $\text{TiO}_2 + \alpha$ -Fe, $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$, содержащих 10%-ные α -Fe или Fe_3O_4 до и после лазерного облучения. Спектры разделены при помощи универсальной мессбауэровской программы MossWin. В образцах типа $\text{TiO}_2 + \alpha$ -Fe проявляется значительная часть ионов Fe^{3+} в парамагнитном состоянии ($\sim 36\%$ от общего содержания железа) (рис. 4, а), т.е. в спектре присутствует интенсивный парамагнитный дублет. Поскольку дополнительных рефлексов, кроме незначительного проявления α -Fe, на рентгеновских дифрактограммах не наблюдается, то существование такого дублета следует связывать с высокодисперсной составляющей размерного деления частиц α -Fe, которые проявляют суперпарамагнитные свойства. Общая картина спектра сохраняется и после лазерной обработки образца, однако относительная интегральная интенсивность парамагнитной компоненты спектра снижается приблизительно в два раза, что, по-видимому, связано с возобновлением магнитных связей нанодисперсных частиц в результате их локального спекания. Существенного подспектра от компоненты, о которой шла речь при объяснении поведения разрядных характеристик, не обнаружено, а слабая статистика спектра не позволила выделить ее в виде отдельного секстиплета или дублета. Кроме этого лазерное облучение приводит к некото-

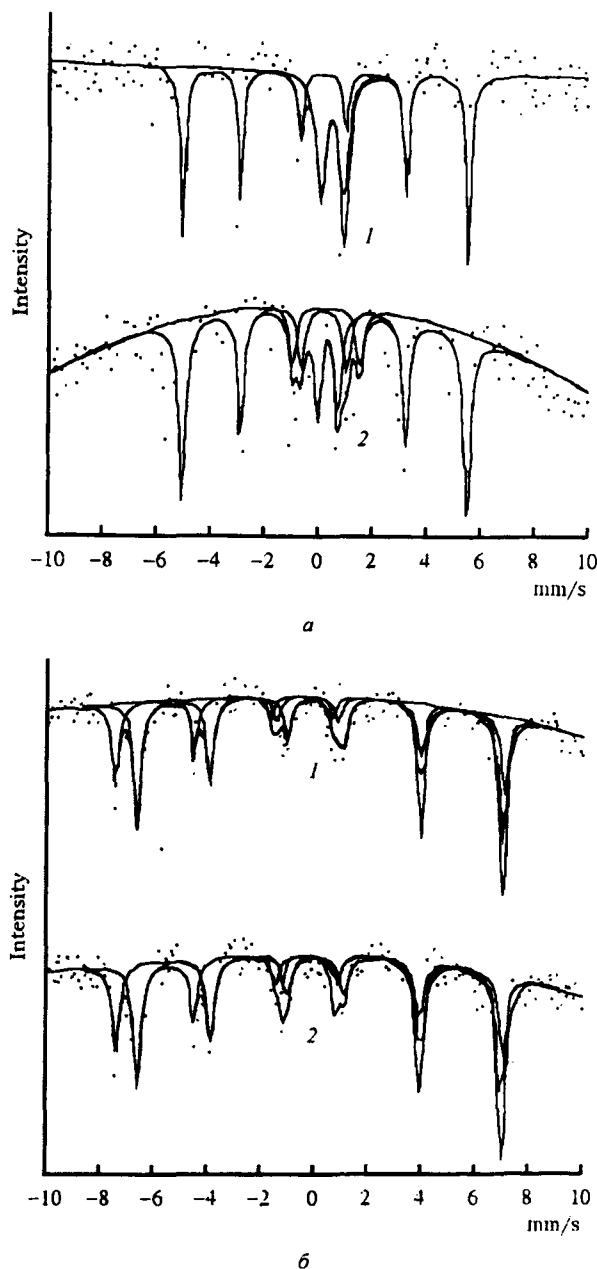


Рис. 4. Мессбауэровские спектры модифицированных железом (а) и магнетитом (б) образцов до (1) и после (2) лазерного облучения. Содержание α -Fe и Fe_3O_4 равно 10%

рому уменьшению химического сдвига дублетной линии от $\delta = 0.48$ к $\delta = 0.34$ мм/с. Интенсивность образованного при спекании Fe_3O_4 с TiO_2 парамагнитного дублета от Fe^{2+} (квадрупольное расщепление подспектра $\Delta = 1.58$ мм/с, интегральная интенсивность 7.2%) при лазерном отжиге уменьшается до $\sim 4\%$ за счет появления дополнительной компоненты – секстиплета с интегральной интенсивностью $\sim 13\%$, но высоким, соразмерным с остальными секстиплетами, значением квадрупольного расщепления, что отвечает Fe^{3+} в состоянии с магнито-расщепленными уровнями. Это неэквивалентное по-

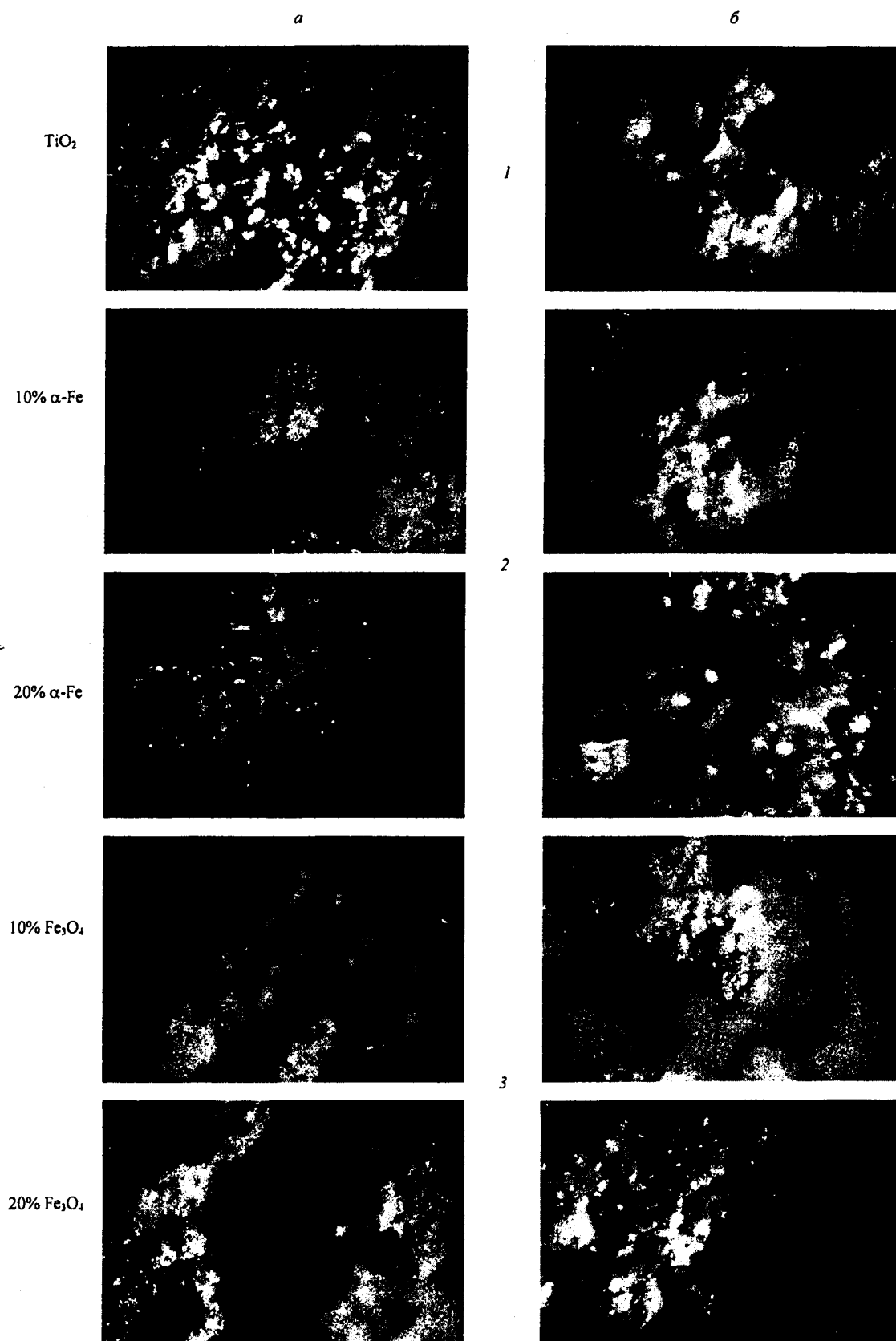


Рис.5. Микроскопическое изображение поверхности катода, изготовленного на основе исходного (а) и лазерно облученного (б) диоксида титана: 1 – TiO_2 , 2 – TiO_2 , допированный 10%, 20% $\alpha\text{-Fe}$, 3 – TiO_2 , допированный 10%, 20% Fe_3O_4 . Увеличение $\times 500$

ложение тоже не обнаруживается рентгенодифракционно как отдельная фаза, но существует за счет поверхностного насыщения структуры TiO_2 железом.

На рис. 5 представлены микрофотографии исследуемых катодов до и после лазерного облучения, на которых визуально обнаруживаются характерные локальные образования, обнаружение которых, наряду с комплексным анализом результатов рентгенофазовых, электрохимических и мессбауэровских исследований, позволяет утверждать, что поверхности катодов имеют глобульную структуру: примерно на два порядка более крупные частицы модифицирующего вещества сегрегируют на своей поверхности нанодисперсные частицы диоксида титана, образуя глобулу, поверхность которой почти непрозрачна для рентгеновских лучей, что и определяет отсутствие на рентгенограммах интенсивных линий α -Fe и Fe_3O_4 , хотя проявление этих фаз хорошо видно из мессбауэровских спектров. В конечном итоге, за счет глобульной микроструктуры, свободная поверхность катодной массы увеличивается, а разрядная кривая становится более стабильной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты указывают на возможность практического использования в качестве катодного материала ЛИТ TiO_2 рутильной формы,

модифицированного 10%-ным Fe_3O_4 и облученного лазером, поскольку они в электрохимической системе с литием и неводным электролитом дают стабильное разрядное напряжение в широком интервале «гостевой» нагрузки литием.

Установлено, что лазерное облучение допированного материала катода приводит к небольшому повышению разрядного напряжения данного электрохимического элемента, не уменьшая максимального количества внедренного лития. Определены оптимальные режимы лазерного облучения и найдено необходимое количество модифицирующего вещества для нанодисперсного TiO_2 . Указано на возможность использования исходного и лазерно облученного допированного диоксида титана (рутил) как катодного материала для литиевых источников тока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aydinol M.K., Kohan A.F., Ceder G. // Phys. Rev. B. 1997. V.56, №3. P.1354.
2. Rouxel J., Brec R. // Ann. Rev. Matter. Sci. Palo Alto. 1986. V.16, Aug. P.137.
3. Коровин Н.В. // Электрохимия. 1998. Т.34, №7. С.741.
4. Зобенкова В.А., Чуриков А.В. // Электрохимическая энергетика. 2004. Т.4, №1. С.29.
5. Остафійчук Б.К., Ільницький Р.В., Будзуляк І.М. и др. // Фізика і хімія твердого тіла. 2004. Т.5, №3. С.776.
6. Мирзоев Ф.Х., Панченко В.Я., Шелепин Л.А. // Успехи физических наук. 1996. Т.166, №1. С.3.