

PACS: 84.32.Tt

ISSN 1729-4428

В.І. Мандзюк, І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, У.Я. Джура

Вплив лазерного опромінення на термодинамічні властивості електрохімічної системи Li / SiO₂ – C

*Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Досліджено вплив лазерного опромінення на термодинаміку процесу електрохімічної інтеркаляції іонів літію у нанокомпозит C - діоксид кремнію. Показано, що при вибраних однакових параметрах опромінення (енергія в імпульсі, тривалість імпульсу, час слідування імпульсів), оптимальний час опромінення щодо покращення питомих енергетичних параметрів системи становить 2 хв. Основною причиною зниження ступеня інтеркаляції є зменшення питомої поверхні досліджуваних матеріалів, зумовлене дією лазерного опромінення.

Ключові слова: електрохімічна інтеркаляція, карбоаеросилогель, карбосилікагель, ступінь інтеркаляції, лазерне опромінення, питома ємність, питома енергія.

Стаття поступила до редакції 24.09.07; прийнята до друку 15.12.07.

Вступ

В останні роки приділяється велика увага одержанню та дослідженню властивостей неорганічних порошкових матеріалів із частинками нанометричного масштабу [1, 2]. Велика питома поверхня частинок обумовлює специфічні фізико-хімічні властивості матеріалу [3].

Встановлено, що частинки нанодисперсного діоксиду кремнію абсорбують у процесі електрохімічної інтеркаляції велику кількість атомів літію ($x \sim 4$), тому вказаний матеріал може використовуватися в якості електродного матеріалу гальванічних джерел струму [4]. Досліджено також вплив дисперсності пірогенного діоксиду кремнію на енергетичні параметри літєвих джерел живлення і встановлено, що вони, в першу чергу, залежать від ступеня агрегування частинок [4]. Щоб уникнути такого впливу нами було отримано нанокомпозити SiO₂ – C, в яких струмопровідна добавка в різному процентному співвідношенні стосовно діоксиду кремнію вводилася в матеріал в процесі його синтезу. Така технологія дозволила, в першу чергу, досягти повторюваності результату щодо розрядних характеристик та отримати досить високі енергетичні показники [5, 6].

Оскільки порошкові наносистеми знаходяться в сильно нерівноважному стані і зовнішній вплив у вигляді короткочасного імпульсу енергії може перевести їх в інший зарядовий та енергетичний стани, то регулюючи параметри лазерного імпульсу такий перехід можна здійснювати цілеспрямовано

[7, 8]. З метою підвищення енергетичних параметрів (питомої ємності та питомої енергії) проводилось лазерне опромінення катодних матеріалів на основі SiO₂ – C та досліджувався вплив опромінення на термодинамічні особливості процесу електрохімічного впровадження іонів літію в дані матеріали.

І. Об'єкти та методи дослідження

Об'єкти дослідження – карбоаеросилогель КАГ-15 і КАГ-20 та карбосилікагель КСГ-15 і КСГ-30 є дрібнозернистими пористими матеріалами, які сформовані із нанорозмірних частинок рентгеноаморфного SiO₂ та струмопровідної сажі (числа вказують процентний вміст сажі в діоксиді кремнію). Спосіб одержання і фізико-хімічні властивості досліджуваних матеріалів детально описані в [6].

Електрохімічна інтеркаляція іонів літію здійснювалась в триелектродних скляних комірках із розділеним катодним і анодним простором в гальваностатичних умовах. Катод виготовлявся із однорідної суміші механічно змішаного активного матеріалу та зв'язуючого компоненту – тefлону (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. Отримані робочі електроди сушили на протязі 30 хв. в сушильній камері при температурі 150°C, після чого опускалися в розчин електроліту. 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. Рівноважний електродний потенціал досліджуваних матеріалів відносно літійового електроду порівняння становив $3,2 \div 3,4$ В. Впровадження літію проводилось в гальваностатичному режимі при густині струму 20 мкА/см². Величину “гостьового” навантаження x (ступінь інтеркаляції) розраховували із співвідношення

$$x = (nF)^{-1} \frac{M}{m} It, \quad (1)$$

де n – кількість електронів, що беруть участь в реакції згідно окисно-відновного процесу, F – стала Фарадея, M і m – молярна маса і маса зразка матеріалу – “господаря” відповідно, I – розрядний струм, t – час розрядження джерела.

Термодинамічні характеристики інтеркальованого літієм кремнезему визначали, використовуючи метод спектроскопії хімічного потенціалу, що базується на вимірюванні електрорушійної сили (ЕРС) гальванічних елементів. Значення ЕРС, яка встановилася після релаксації електрохімічної комірки (флуктуації ЕРС не перевищують 2 мВ [9]), вимірювалась вольтметром В7-16А. Для з'ясування впливу температури на ЕРС гальванічних елементів вимірювали значення E із зміною температури. Для цього використовували термостат ТС-1/120 СПУ. Значення величини $\frac{\partial E}{\partial T}$ використовували для розрахунку зміни ентропії ΔS електрохімічної реакції, що протікає в комірці, згідно рівняння:

$$\Delta S = nF \frac{\partial E}{\partial T}, \quad (2)$$

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

Питому поверхню дослідних зразків SiO_2 вимірювали методом адсорбції аргону з потоку аргон-гелієвої суміші, використовуючи в якості реєструючого приладу хроматограф [10]. Похибка вимірювання не перевищувала 6 %.

Лазерне опромінення проводилося з використанням лазера на ітріїалюмінієвому гранаті, що працював в режимі модульованої добротності (густина енергії $E = 0,015$ Дж/см², тривалість імпульсу $t_i = 10$ нс, частота слідування імпульсів $f = 36$ Гц, час опромінення $t_{\text{опр}}$ становив 1, 2, 3 і 5 хв). Перемішування матеріалу в процесі опромінювання здійснювалося в прозорій для лазерного

випромінювання капсулі за допомогою звукового генератора з частотою 30 Гц.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Для опромінених зразків, на відміну від неопромінених, залежність ЕРС E від ступеня інтеркаляції x є немонотонною функцією (рис. 1). Аналогічна залежність спостерігалася при дослідженні модифікованого лазерним опроміненням діоксиду титану [11]. При зростанні ступеня інтеркаляції літію величина E , як правило, зменшується за рахунок вирівнювання хімічних потенціалів між анодом і катодом. В результаті лазерного опромінення нанодисперсні частинки матеріалу спікаються, що призводить до появи агрегатів, для яких характерна спостережувана залежність ЕРС від x . На залежностях $E = f(x)$ відсутні горизонтальні ділянки в усьому досліджуваному інтервалі, які можуть свідчити про утворення двохфазного стану системи “господар-гість”.

Встановлено, що зміна ентропії процесу впровадження літію в нанокompозити залежно від ступеня інтеркаляції для всіх матеріалів є немонотонною у всьому температурному інтервалі (25 – 55°C) термодинамічних досліджень (рис. 2). Крім цього, спостерігається загальна тенденція до

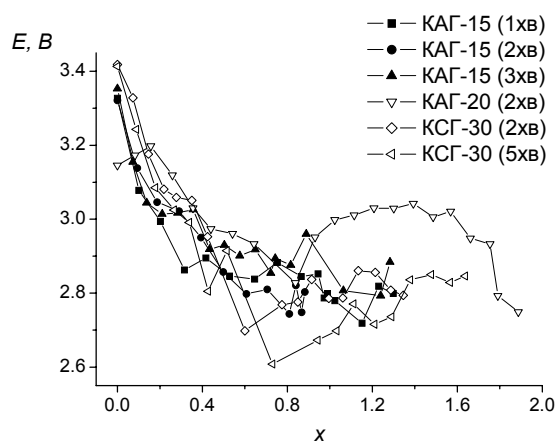


Рис. 1. Залежність $E = f(x)$ для лазерно опромінених композитів $\text{SiO}_2 - \text{C}$

зменшення величини ΔS при зростанні температури.

Встановлено, що ріст температури призводить до більш “ідеальної” поведінки системи “інтеркалат-інтеркалянт”, яка пов’язується із зменшенням зміни ентропії (рис. 3). Такий характер поведінки, ймовірно, зумовлений перерозподілом “гостьових” іонів в структурі матеріалу - “господаря”, внаслідок якого відбувається заповнення вакантних позицій для іонів літію при вищих температурах.

Аналіз розрядних кривих (рис. 4) та одержаних результатів (табл. 1) показав, що опромінення матеріалу КАГ-15 протягом 2 хв призводить до збільшення питомої ємності на 41% та питомої

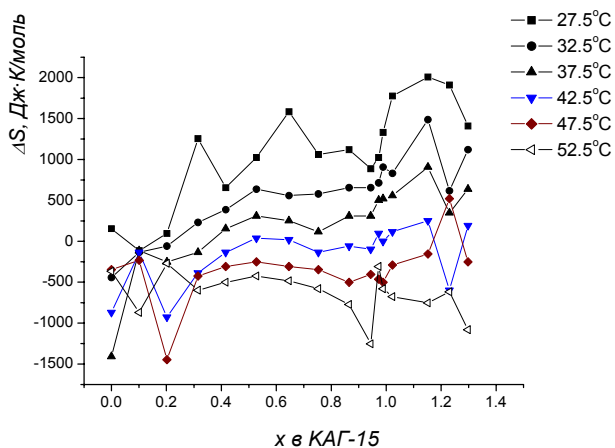


Рис. 2. Залежність зміни ентропії процесу впровадження іонів літію в лазерно модифікований наноккомпозит КАГ-15 (час опромінення 1 хв) від ступеня інтеркаляції

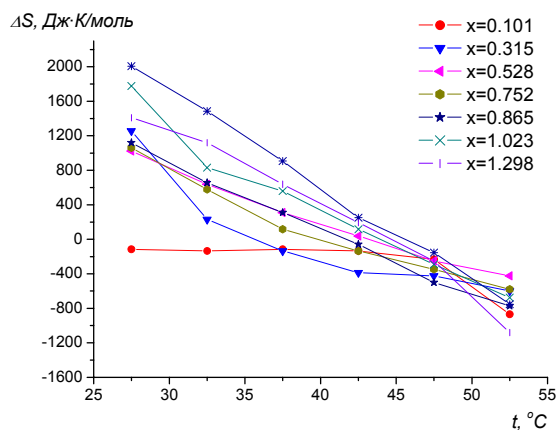


Рис. 3. Температурна залежність зміни ентропії процесу інтеркаляції іонів літію в лазерно модифікований наноккомпозит КАГ-15 (час опромінення 1 хв)

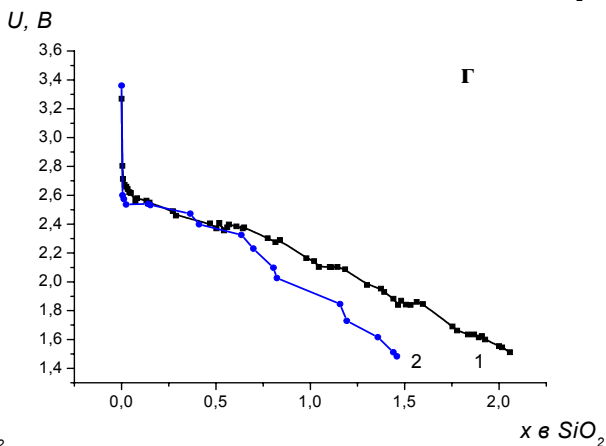
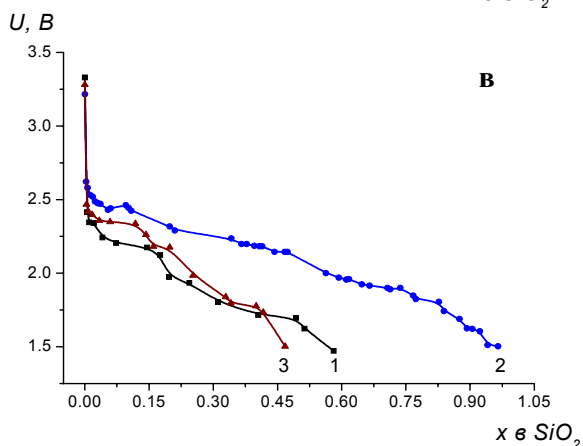
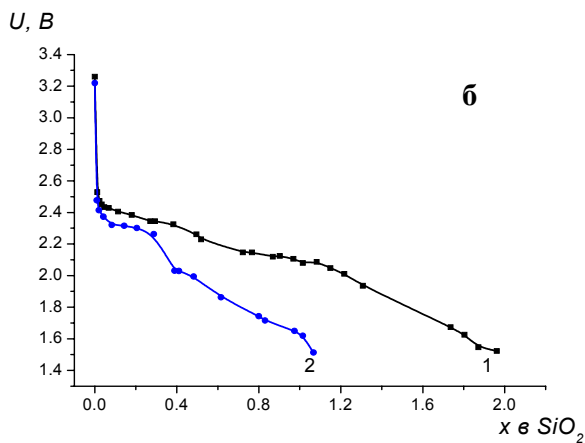
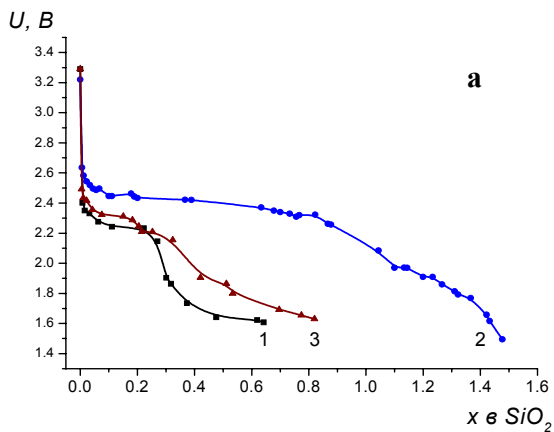


Рис. 4. Залежність розрядної напруги від “гостьового” навантаження x для електрохімічних джерел струму з катодами, виготовленими на основі композиту $\text{SiO}_2 - \text{C}$, попередньо опроміненого лазером: а) КАГ – 15 – $t = 1$ хв (1), $t = 2$ хв (2), $t = 3$ хв (3); б) КАГ – 20 – $t = 2$ хв (1), $t = 5$ хв (2); в) КСГ – 15 – $t = 1$ хв (1), $t = 2$ хв (2), $t = 3$ хв (3); г) КСГ – 30 – $t = 2$ хв (1), $t = 5$ хв (2).

енергії на 29% у порівнянні з вихідним матеріалом. Проте при тривалості лазерної обробки протягом 1 і 3 хв спостерігається 40% ($t = 1$ хв) і 25% ($t = 3$ хв) зменшення вказаних параметрів. Подібна ситуація

спостерігається при опроміненні матеріалу КСГ-15, проте, на відміну від КАГ-15, лазерна обробка протягом 1, 2, і 3 хв спричиняє зменшення питомих характеристик в середньому на 50% ($t = 1$ і 3 хв) і

Таблиця 1

Розрядні характеристики гальванічних елементів на основі лазерно опромінених нанокompозитів КАГ і КСГ

Матеріал	$t_{\text{опр}}$, хв	Розрядні характеристики	
		$C_{\text{пит}}$, А·год/кг	$E_{\text{пит}}$, Вт·год/кг
КАГ-15	1	287	660
	2	659	1450
	3	366	805
КАГ-20	2	876	1930
	5	476	1040
КСГ-15	1	260	525
	2	440	1010
	3	210	460
КСГ-30	2	910	2000
	5	650	1560

25% ($t = 2$ хв).

Опромінення зразка КАГ-20 протягом 2 і 5 хв призводить до зменшення питомих ємності та енергії більш як в 2 рази (58% для $t = 2$ хв і 52% для $t = 5$ хв). Дещо іншою є ситуація із обробкою зразка КСГ-30: при $t = 2$ хв не спостерігається змін у значеннях $C_{\text{п}}$ і $E_{\text{п}}$, тоді як при $t = 5$ хв має місце зменшення цих величин на 30 і 22%.

Із отриманих результатів слідує, що лазерне опромінення, в основному, призводить до погіршення енергетичних характеристик досліджуваних матеріалів. Можна стверджувати, що, регулюючи інші параметри опромінення – тривалість

Таблиця 2

Питома поверхня ($\text{м}^2/\text{г}$) нанокompозитів $\text{SiO}_2 - \text{C}$ при різній тривалості лазерного опромінення

Матеріал	Час опромінення				
	0 хв	1 хв	2 хв	3 хв	5 хв
КАГ-15	215	203	185	172	
КАГ-20	196		179		149
КСГ-15	257	236	211	192	
КСГ-30	236		230		186

імпульсу та енергію в імпульсі, найбільш оптимальним режимом модифікації для всіх зразків є проведення процедури на протязі 2 хв.

Однією із можливих причин зменшення вище наведених характеристик є зменшення питомої поверхні досліджуваних нанокompозитів (табл. 2) при опроміненні. Причому збільшення часу опромінення призводить до зменшення питомої поверхні матеріалів. Враховуючи те, що подібної залежності між часом опромінення (або величиною питомої поверхні) та розрядними характеристиками не спостерігається, не можна виключати із розгляду вплив інших факторів.

Висновки

1. З'ясовано, що залежність ЕРС електрохімічної комірки від ступеня інтеркаляції літію в матеріал катоду є немонотонною функцією. Підвищення температури призводить до більш "ідеальної" поведінки системи "інтеркалат - інтеркалянт". Це пов'язано із зменшенням зміни ентропії процесу електрохімічної інтеркаляції.

2. Лазерне опромінення матеріалів призводить до зменшення їх питомої поверхні, що зумовлює, відповідно, зниження енергетичних параметрів електрохімічної системи літій / діоксид кремнію.

3. Опромінення матеріалів на протязі 2 хв при вибраних режимах роботи лазера є оптимальним з точки зору покращення енергетичних параметрів гальванічної пари $\text{Li} / \text{SiO}_2 - \text{C}$.

Мандзюк В.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри радіофізики і електроніки;

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи;

Остафійчук Б.К. – доктор фізико-математичних наук, ректор.

Джюра У.Я. – аспірант кафедри теоретичної і прикладної хімії.

- [1] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. *Нанокристаллические материалы*. Физматлит, М. (2001).
- [2] А.И. Гусев. Эффекты нанокристаллического состояния // *Успехи физ. наук*, **168**(1), сс. 55-83 (1998).
- [3] Ю.И. Петров. *Физика малых частиц*. Наука, М. (1982).
- [4] І.Ф. Миронюк, В.М. Огенко, Б.К. Остафійчук, В.І. Мандзюк, І.І. Григорчак. Термодинамічні особливості струмоутворюючого процесу в літєвих джерелах з катодом на основі пірогенного діоксиду кремнію // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(4), сс. 735-741 (2001).
- [5] Миронюк І.Ф., Остафійчук Б.К., Мандзюк В.І., Будзуляк І.М., Григорчак І.І., Челядин В.Л. Джерело електричного струму. Пат. №80761 (Україна), Н01М 4/36/; Заявлено 12.12.2005; Опубл. 25.10.2007, Бюл. №17.
- [6] В.І. Мандзюк, І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак. Термодинамічні властивості електрохімічного кола $\text{Li} / \text{LiBF}_4$ (γ -бутиролактон) / SiO_2 // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(4), сс. 767-773 (2004).
- [7] I.M. Budzulyak, Y.T. Solovko, M.V. Berkeshchuk, D.I. Popovych, V.I. Rachiy. The laser irradiation influence on activated carbon properties doped some metals // The VI -th International Conference "Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons (ION2006)". - Kazimierz Dolny, Poland. - 2006. – pp. 112-113.
- [8] М.В. Беркешчук, И.М. Будзуляк, Я.Т. Соловко, Д.И. Попович. Перераспределение примесей в активированном углероде, обусловленное лазерным воздействием // *Электрохимическая энергетика*, **6**(2), сс. 92-96 (2006).

- [9] Б.А. Равдель, М.Ю. Позин, К.И. Тихонов, А.Л. Ротинян. Термодинамические свойства электрохимической цепи Li/LiClO_4 (пропиленкарбонат)/ Li_xMnO_2 // *Электрохимия*, **23**(11), сс. 1459-1464 (1987).
- [10] І.Ф. Миронюк, В.М. Огенко, О.О. Чуйко. Вплив умов одержання пірогенного кремнезему на розміри його проточастинок та агрегатів // *Укр. хім. журн.*, **66**(11), сс. 25-30 (2000).
- [11] Б.К. Остафійчук, И.М. Будзуляк, Р.В. Ильницький, В.О. Коцюбинський, И.Ф. Мыронюк, В.И. Мандзюк, В.В. Угорчук. Влияние термического и лазерного воздействия на процессы интеркалирования в нанодисперсном TiO_2 // *Материалы VI Международной конференции "Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики"*, 5-9 сентября, 2005, Саратов. – с. 307-310.

V.I. Mandzyuk, I.F. Myronyuk, B.K. Ostafiychuk, U.Ya. Dzhura

The Influence of Laser Irradiation on Thermodynamics Properties of Electrochemical Li / SiO_2 – C System

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

The influence of laser irradiation on thermodynamics of lithium ions electrochemical intercalation process into nanocomposite C – silica is investigated. It is shown, that the optimal irradiation time is 2 min at the chosen identical parameters of irradiation (energy in an impulse, impulse duration, time of the impulse following) in relation to the improvement of specific energy parameters of the system. The principal reason of decrease of intercalation degree is the reduction of specific surface of the explored materials conditioned by laser irradiation action.