

О.В.Морушко¹, Л.С. Яблонь¹, І.М. Будзуляк¹, В.О. Коцюбинський¹, М.М. Кузишин¹,
Б.К. Остафійчук¹, Б.І. Рачій¹, О.М. Хемій¹, Б.І. Яворський²

Електрохімічні властивості композиту лазерно опромінений TiS_2 / нанопористий вуглець

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: ivan-budzulyak@rambler.ru

²Івано-Франківський національний державний медичний університет,
вул. Галицька 2, Івано-Франківськ 76018, Україна

Досліджені електрохімічні властивості композиту дисульфід титану / нанопористий вуглець на предмет його використання в накопичувачах електричної енергії. Показано, що лазерне опромінення однієї із складових композиту (TiS_2) стабілізує кулонівську ефективність електрохімічної системи конденсаторного типу.

Ключові слова: композит, дисульфід титану, нанопористий вуглець.

Стаття постуила до редакції 04.03.2013; прийнята до друку 15.06.2013

Вступ

Пошук нових та модифікація наявних матеріалів для пристроїв молекулярної електроніки на сьогоднішній день є одним з пріоритетних напрямків фізичного матеріалознавства. Особлива увага дослідників зосереджена на низькорозмірних матеріалах, оскільки наявні в них гостьові позиції дають змогу реалізувати інтеркаляційне струмоутворення у відповідних електрохімічних системах. Серед вказаних матеріалів найбільш дослідженими, щодо ефективності їх використання у пристроях генерування і накопичення електричної енергії, є сульфід титану, ванадію, молібдену, ніобію. Однак, низька питома електропровідність та, в ряді випадків, недостатньо придатні до інтеркаляції гостьові позиції стримують їх широке застосування у вказаних пристроях. Для вирішення даних проблем пропонуються різноманітні підходи, зокрема використання струмопровідних добавок [1], методики коінтеркалювання [2] та ін.

Видається перспективним поєднання даних методик в одному процесі реалізації інтеркаляційного струмоутворення. З цією метою нами була поставлена мета сформувати композит – лазерно опромінений дисульфід титану / нанопористий вуглець та дослідити можливість його використання в гібридних системах конденсаторного типу.

І. Об'єкти дослідження та методика експерименту

Нами було приготовлено механічну суміш з полікристалічного TiS_2 з середнім розміром часток 75 мкм і нанопористого вуглецю, отриманого із рослинної сировини шляхом її гідротермальної карбонізації і активації [3].

Для досліджень електрохімічної поведінки композиту C/TiS_2 у водних електролітах використовували трьохелектродну електрохімічну комірку (рис. 1). В якості робочого електроду використовували отриманий композит, допоміжним служив платиновий електрод, а електродом порівняння був хлор-срібний електрод $Ag/AgCl$. Рівноважний електродний потенціал композитного матеріалу (C/TiS_2) при кімнатній температурі відносно електроду порівняння становив $-0,33 - 0,28$ В. В якості електроліту використовувався 30 % водний розчин KOH .

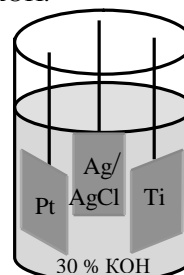


Рис. 1. Трьохелектродна комірка.

Електрохімічні дослідження проводились з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2

гальваностатичним та потенціодинамічним методами.

II. Результати та обговорення

У даній роботі досліджувалось та проводилось порівняння питомих ємностей електродів на основі чистого порошку TiS_2 та механічної суміші, яка містила 80% нанопористого вуглецю та 20% чистого та лазерно опроміненого TiS_2 .

На рис. 2-4 представлені заряд-розрядні криві для зразків TiS_2 , C/TiS_2 та $C/$ лаз. опр. TiS_2 , відповідно, при різних величинах струму.

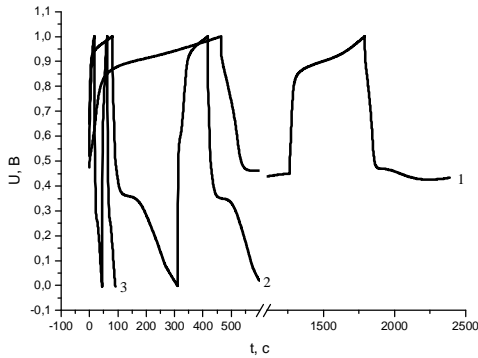


Рис. 2. Заряд-розрядні криві для зразків TiS_2 при різних величинах струму: 1 – 0,001 А, 2 – 0,0025 А, 3 – 0,005 А.

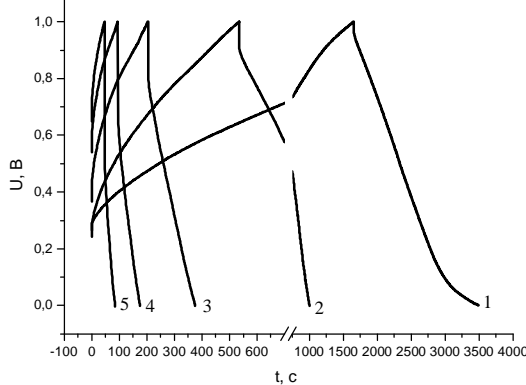


Рис. 3. Заряд-розрядні криві для зразків C/TiS_2 при різних величинах струму: 1 – 0,001 А, 2 – 0,0025 А, 3 – 0,005 А, 4 – 0,0075 А, 5 – 0,01 А.

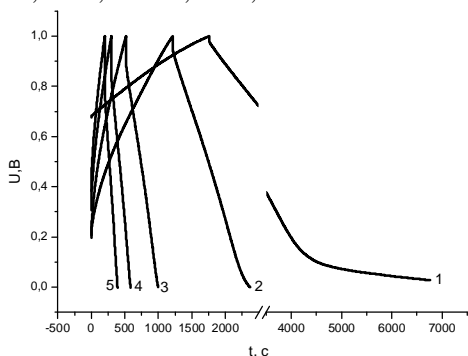


Рис. 4. Заряд-розрядні криві для $C/$ лаз. опр. TiS_2 при різних величинах струму: 1 – 0,001 А, 2 – 0,0025 А, 3 – 0,005 А, 4 – 0,0075 А, 5 – 0,01 А

На основі параметрів кривих заряд/розряду, визначених із гальваностатичних вимірювань, можна знайти вираз для визначення ємності. За означенням:

$$C = \frac{dq}{dU} \quad (1)$$

де dq – величина елементарного заряду при заряд/розряді, dU – елементарна зміна напруги при заряд/розряді.

$$dq = Idt \quad (2)$$

Елемент площі під заряд/розрядною кривою визначатиметься як:

$$dA = U(t)dt = U(t) \frac{dq}{I} \quad (3)$$

Враховуючи (1) перепишемо вираз (3) у вигляді:

$$dA = U(t) \frac{CdU}{I} = \frac{C}{I} U(t)dU \quad (4)$$

Загальна площа A під кривою заряд/розряду визначатиметься:

$$A = \frac{C}{I} \int_{U_1}^{U_2} U(t)dU = \frac{C}{I} \frac{U_2^2 - U_1^2}{2} \quad (5)$$

Таким чином, ми отримали вираз для розрахунку заряд/розрядної ємності досліджуваних матеріалів із результатів гальваностатичних вимірювань:

$$C = \frac{2IA}{U_2^2 - U_1^2} \quad (6)$$

На рис. 5 представлені залежності заряд/розрядної питомої ємності досліджуваних зразків від величин струму заряд/розряду.

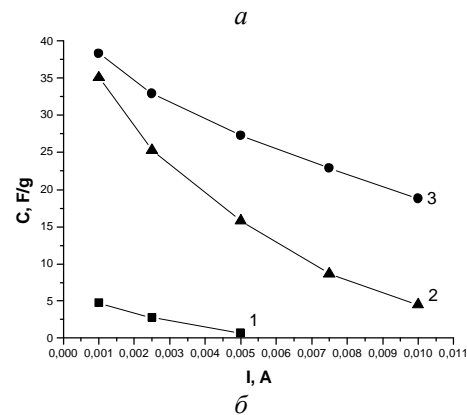
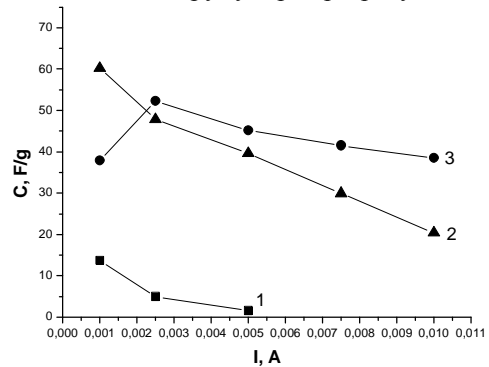


Рис. 5. Залежність зарядної (а) та розрядної (б) питомої ємності досліджуваних зразків (1 – TiS_2 , 2 – C/TiS_2 , 3 – $C/$ лаз. опр. TiS_2) від величин струму заряд/розряду.

Із отриманих залежностей встановлена питома ємність композитного матеріалу C/TiS₂, яка є більшою у порівнянні з ємністю вихідного TiS₂ при одних і тих же значеннях струму. Збільшення питомої ємності композиту має місце і при лазерному опроміненні TiS₂ як складової композиту. Крім того, воно стабілізує кулонівську ефективність (рис. 6).

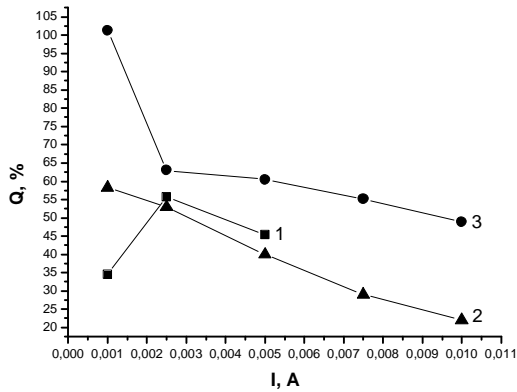


Рис. 6. Залежність кулонівської ефективності досліджуваних зразків (1 – TiS₂, 2 – C/TiS₂, 3 – C/лаз. опр. TiS₂) від величин струму заряду/розряду.

Отримані результати можна пояснити зростанням провідності композиту у порівнянні з чистим TiS₂, оскільки провідність одного з компонентів композиту (напористого вуглецю) значно вища за провідність іншого компоненту (TiS₂). Лазерне опромінення стабілізує розвинуту поверхню композиту шляхом нейтралізації вільних хімічних зв'язків і, таким чином, істотно зменшує інтенсивність фарадєєвських реакцій, а, отже, зміни у структурі поверхні робочого електроду в процесі заряду/розряду є мінімальні. Відповідно даний електрод зможе працювати більшу кількість циклів без зменшення кулонівської ефективності.

Для встановлення інтенсивності проходження електрохімічних реакцій були проведені потенціодинамічні дослідження з використанням зразків TiS₂, C/TiS₂, C/лаз. опр. TiS₂ при кімнатній температурі в діапазоні напруг –1,0-0 В і швидкостях сканування 0.001, 0.005, 0.025, 0.05, 0.1 В/с, відповідно (рис. 7).

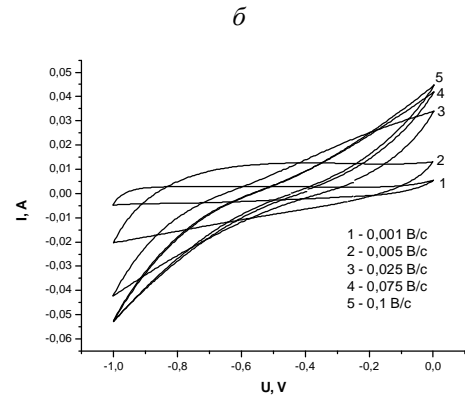
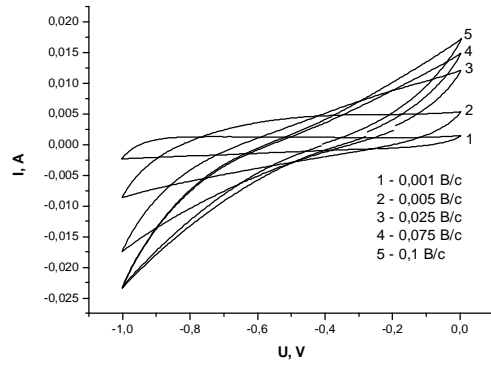
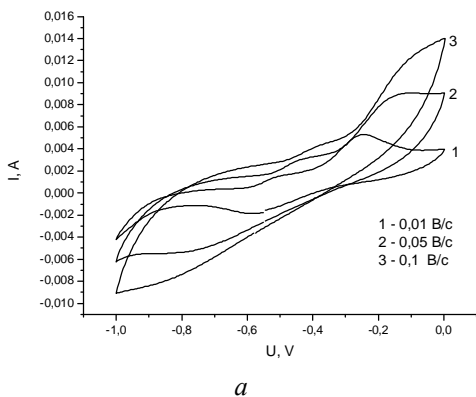


Рис. 7. Потенціодинамічні криві для а) чистого TiS₂, б) композиту C<TiS₂>, в) композиту C<лаз. опр. TiS₂>.

Як видно з рис. 7, у гібридних системах з ростом швидкості сканування потенціодинамічна крива відхиляється від прямокутної форми, тому в загальному випадку питома ємність в процесі заряду/розряду визначається перенесенням через комірку за одиницю часу зарядом при одиничній зміні прикладеної напруги:

$$C = \frac{dq}{dU} \quad (7)$$

Так як величина заряду визначається як:

$$dq = Idt \quad (8)$$

де $I(U)$ – величина сили струму в процесі заряду/розряду, то:

$$C = \frac{Idt}{dU} \quad (9)$$

Швидкість сканування при вольтамперметричних дослідженнях є сталою величиною:

$$S = \frac{dU}{dt} = \text{const} \quad (10)$$

Тому рівняння (9) можна записати як

$$C = \frac{I(U)}{S} \quad (11)$$

Площа петлі, обмежена кривими заряду та розряду, яка визначає корисну потужність в результаті циклу заряд/розряду:

$$A = \int_{U_1}^{U_2} I(U)dU \quad (12)$$

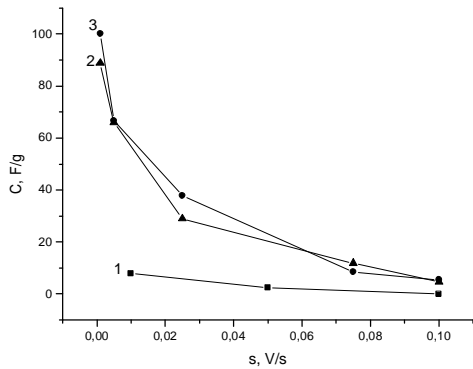
Враховуючи (11), отримаємо:

$$A = \int_{U_1}^{U_2} CSdU = CS\Delta U \quad (13)$$

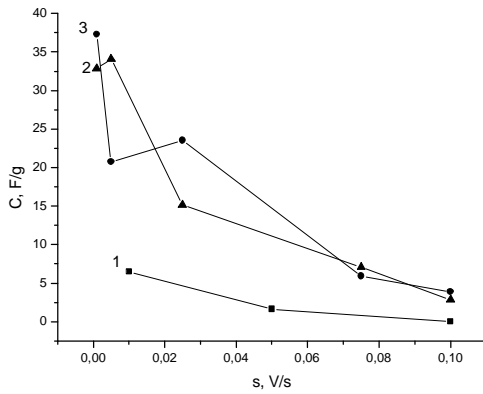
Таким чином, із виразу (13), знаючи корисну потужність циклу (площу під кривою) заряд/розряду, можна визначити зарядну та розрядну ємність комірки:

$$C = \frac{A}{(U_2 - U_1)S} \quad (14)$$

За допомогою даних вольтамперометричних вимірювань було досліджено залежність зміни заряд-розрядної ємності та кулонівської ефективності досліджуваних зразків від швидкості сканування (рис. 8-9).



a



б

Рис. 8. Залежність зміни зарядної (а) та розрядної (б) ємності досліджуваних зразків (1 – чистого TiS_2 , 2 – композиту $C<TiS_2>$, 3 – композиту $C<лаз. опр. TiS_2>$) від швидкості сканування.

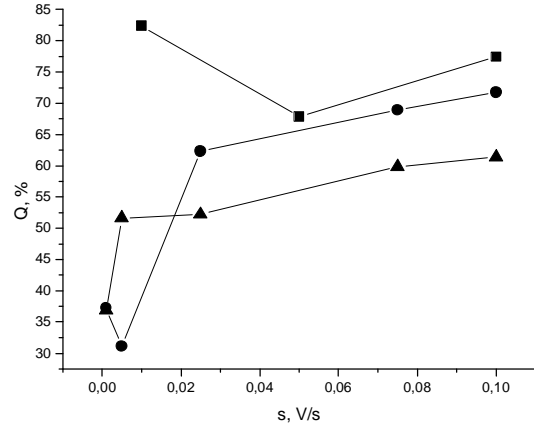


Рис. 9. Залежність зміни кулонівської ефективності досліджуваних зразків (1 – чистого TiS_2 , 2 – композиту C/TiS_2 , 3 – композиту $C/лаз. опр. TiS_2$) від швидкості сканування.

Встановлено, що максимальне значення зарядної та розрядної питомої ємності матеріалу C/TiS_2 відповідає швидкості сканування 2,5 мВ/с, причому, збільшення швидкості сканування призводить до зменшення ємності, що пов'язано із тим, що іони K^+ не встигають деінтеркалювати з структури C/TiS_2 .

За допомогою імпедансних досліджень для зразків TiS_2 , C/TiS_2 , $C/лаз. опр. TiS_2$ отримали залежності, зображені на рис. 10.

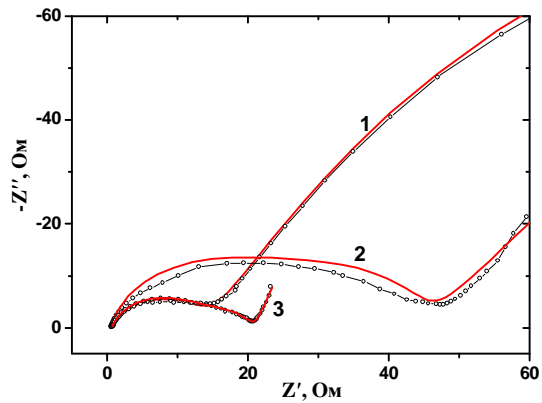


Рис. 10. Діаграми Найквіста для електрохімічних систем на основі матеріалів TiS_2 (1), C/TiS_2 (2) та $C/лаз. опр. TiS_2$ (3); точки – експеримент, лінія – результат моделювання.

Оптимальні результати при фітінгу експериментальних кривих Найквіста були отримані при застосуванні еквівалентної електричної схеми (ЕЕС), базованої на моделі Войта [4], яка описує йонну провідність твердотільних систем за умови неомогенності їх електричних властивостей (рис. 11). Вибір типу ЕЕС відповідає даним [5], де схеми такого типу пропонуються для моделювання процесу утворення на електродах ЛДС додаткового шару з продуктів електрохімічних реакції між складовими

електродів та електроліту. Компоновка ЕЕС не змінюється для всіх трьох досліджуваних матеріалів.

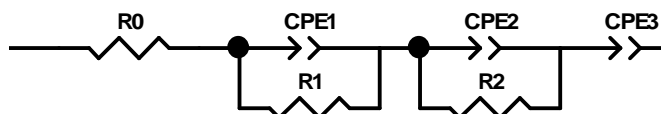


Рис. 11. ЕЕС, використана для апроксимації діаграм Найквіста, отриманих для електрохімічних систем на основі матеріалів TiS_2 (1), C/TiS_2 (2) та $C/лаз. опр. TiS_2$ (3).

Елементи постійної фази CPE було використано для забезпечення гнучкості моделювання імпедансу для випадку, де ймовірним є прояв фрактальних властивостей системи в просторі частот. Імпеданс елемента CPE визначається формулою $Z_{CPE} = \frac{1}{CPE_T} (j\omega)^{-CPE_P}$. Величина показує

фарадєївських процесів і появу складової дифузійного елемента Варбурга. Тип з'єднання – паралельно підключені опір и елемент Варбурга – відповідає напівнескінченній дифузії в сферичні частинки [6]. Водночас, тоді як для матеріалів TiS_2 та C/TiS_2 елемент CPE_3 однозначно ідентифікується як елемент Варбурга (CPE_3P становить 0,49 та 0,59 відповідно), то після лазерного опромінення з'являється ємнісна складова. Відхилення значень CPE_1P від 0,5 пояснюється складністю морфології поверхні електродного матеріалу, його фрактальними властивостями, а також розкидом частинок за розмірами. Послідовно під'єднаний елемент CPE_3 , ймовірно, і є відображенням дифузійних процесів перенесення іонів по міжкристалічних границях та в частинках графітізованої ацителенової сажі [7]. Опромінення, як очікується, максимально впливає саме на цю складову кінетики процесу переносу заряду в композиті $C<TiS_2>$.

Таблиця 1

Параметри ЕЕС для електрохімічних систем на основі композиту нанопористий вуглець/дисульфід титану

| Матеріал | R_0 , Ом | R_1 , Ом | CPE_1T | CPE_1P | R_2 , Ом | CPE_2T | CPE_2P | CPE_3T | CPE_3P |
|---------------------|------------|------------|----------|----------|------------|----------|----------|----------|----------|
| TiS_2 | 0,66 | 12,2 | 0,00046 | 0,84 | 147 | 0,0394 | 0,85 | 0,056 | 0,49 |
| C/TiS_2 | 0,49 | 22,5 | 0,00035 | 0,90 | 21,8 | 0,0029 | 0,84 | 0,197 | 0,59 |
| $C/лаз. опр. TiS_2$ | 0,64 | 10,7 | 0,00022 | 0,89 | 9,5 | 0,0061 | 0,68 | 1,11 | 0,79 |

ника CPE_1P (табл. 1) визначає фазове відхилення і, таким чином, тип модельованого процесу. У залежності від значення CPE_1P , CPE може моделювати властивості елементів частотно залежної розподіленої ємності C (при умові близькості CPE_1P до 1) та дифузійного імпедансу Варбурга W (при умові близькості CPE_1P до 0,5) [4].

Для всіх матеріалів ЕЕС включає в себе послідовно з'єднані опір R_0 (опір електроліту та, в незначній мірі, підвідних контактів), ланку R_1-CPE_1 (моделює імпеданс проникнення йонів літію через границю розділу частинка / електроліт), ланка R_2-CPE_2 (моделює процес переходу іонів Li^+ через подвійний електричний шар на границі розділу вуглець / електроліт) та елемент постійної фази CPE_2 (описує дифузії йонів Li^+ в частинках вуглецю та струмопровідної добавки). За величиною параметра CPE_1P він однозначно відповідає адсорбційній ємності ПЕШ на границі розділу матеріал / електроліт. Величина цієї ємності становить порядку 20-50 мкФ. Слід відзначити, що для матеріалів TiS_2 та C/TiS_2 елемент CPE_2 характеризується чітко ємнісним змістом, а після лазерного опромінення параметр CPE_2P становить 0,68, що очевидно, зумовлено змінами морфології поверхні частинок композиту і активізацією дифузійних процесів, що і визначає підвищення ймовірності перебігу

Значення ємності, визначене на основі аналізу імпедансних досліджень за формулою:

$$C_p(w) = \frac{-ImZ}{w[(ReZ - R_s)^2 + (ImZ)^2]}$$

практично співпадають з даними потенціодинамічних та вольтамперометричних досліджень, наведених вище.

Висновки

1. Сформований композит являється перспективним матеріалом для джерел і накопичувачів електричної енергії, оскільки, як показано в роботі, він володіє доброю провідністю, а кулонівська ефективність електрохімічних систем на його основі є в декілька разів більшою в порівнянні з вихідним дисульфідом титану.

2. Лазерне опромінення стабілізує розвинуту поверхню композиту шляхом нейтралізації вільних хімічних зв'язків і, таким чином, істотно зменшує інтенсивність фарадєївських реакцій в електрохімічній системі, а, отже, зміни у структурі поверхні робочого електроду в процесі заряду/розряду є мінімальні при незмінній кулонівській ефективності.

Морушко О.В. – науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

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

Будзюляк І.М. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Коцюбинський В.О. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Кузишин М.М. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Остафійчук Б.К. – доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Рачій Б.І. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Хемій О.М. – студентка 5-го курсу фізико-технічного факультету;

Яворський Б.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри медичної інформатики, медичної та біологічної фізики.

- [1] S. L. Revo, I.M. Budzulyak, B. I. Rachiy, M. M. Kuzishin, Surface engineering and applied electrochemistry 49(1), 68 (2013).
- [2] B.K. Ostafijchuk, Metalofizika i novitni tehnologii 32(6), 749 (2010).
- [3] B.K. Ostafijchuk, I.M. Budzuljak, I.F. Mironjuk, I.I. Grigorchak, Nanomateriali v pristrojah generuvannja i nakopichennja energii. (VDV CIT Prikarpat'skogo nacional'nogo universitetu im. V.Stefanika, Ivano-Frankivs'k. 2007).
- [4] Z.B. Stojnov, Jelektrohimeskij impedans (Nauka, M.1991).
- [5] P.B. Balbuena . Imperial College Press 407 (2004).
- [6] M. Sluyters-Rehbach, Pure &Appl. Chem. 66(9), 1831 (1994).
- [7] Su-Qin Liu. J. Braz. Chem. Soc. 19(6), 1078 (2008).

O.V. Morushko, L.S. Yablon, I.M. Budzulyak, V.O. Kotsyubynsky, M.M. Kuzyshyn,
B.K. Ostafiychuk, B.I. Rachiy, O.M. Hemiy, B.I. Yavorskiy.

Electrochemical Properties of Composite Laser Irradiated TiS_2 / Nanoporous Carbon

Stefanyk Precarpathion National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

The electrochemical properties of composite titanium disulfide / nanoporous carbon in terms of its use in the storage of electrical energy are investigated. It is shown that laser irradiation of one of the components of the composite (TiS_2) stabilizes the Coulomb efficiency of electrochemical capacitor type.