

Структура та електрохімічні властивості композиту TiS_2/C , підданого лазерному опроміненню

Л.С. Яблонь^{1,*}, В.В. Стрельчук², І.М. Будзуляк¹, С.І. Будзуляк²,
О.В. Морушко¹, Б.І. Рачій¹, О.М. Хемій¹

¹ ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57, 76018 Івано-Франківськ, Україна

² Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, 03028 Київ, Україна

(Одержано 18.05.2015; опубліковано online 20.10.2015)

Досліджені оптичні та електрохімічні властивості композиту дисульфід титану / нанопористий вуглець на предмет його використання в накопичувачах електричної енергії. Встановлено, що лазерне опромінення сформованого композиту збільшує питому ємність відповідних пристроїв у десятки разів та стабілізує заряд / розрядні процеси.

Ключові слова: Лазерне опромінення, Композит, Сульфід титану, Активований вуглець, Комбінаційне розсіювання світла.

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

1. ВСТУП

Дисульфід титану завдяки своїй структурі та фізико-хімічним властивостям є перспективним електродним матеріалом для ЛДС та накопичувачів електричної енергії [1-3]. Його шарувата структура забезпечує наявність гостьових позицій у міжшаровому просторі, які здатні в енергетичному і зарядовому плані інтеркалюватися відносно широким класом матеріалів, оскільки ван-дер-ваальсові зв'язки між шарами практично не перешкоджають цьому. Однак, низька питома електропровідність TiS_2 стримує його використання для формування електродів літєвих джерел струму та електрохімічних конденсаторів надвеликої ємності. Для збільшення величини електропровідності реалізують різноманітні підходи, зокрема використання струмопровідних добавок [4], методику коінтеркалювання [5] і т.п. Видається перспективним поєднання окремих методик в одному технологічному ланцюжку, який дасть змогу інтенсифікувати інтеркаляційне струмоутворення. У пропонованій роботі створювався композит, який піддавався лазерному опроміненню, складовими якого були дисульфід титану і активований вуглець. Проведено дослідження можливості формування на його основі електродів гібридних електрохімічних систем накопичення заряду.

2. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В експериментах використовувалась механо-хімічна суміш з полікристалічного TiS_2 , середній розмір яких становив 50 мкм і активованого вуглецю, отриманого із рослинної сировини шляхом її гідротермальної карбонізації і активації [6]. Для цілеспрямованої модифікації фізичних та електрохімічних властивостей композиту, його піддавали лазерному опроміненню YAG-лазером, що працював в режимі модульованої добротності з частотою слідування імпульсів $f = 20\text{-}50$ Гц.

Для досліджень електрохімічної поведінки композитів TiS_2/C та $\text{TiS}_2/\text{C}(L)$ у водних електролітах використовували трьохелектродну електрохімічну комірку. Робочі електроди формували з отриманих композитів, допоміжним служив платиновий електрод, а електродом порівняння був хлор-срібний електрод Ag/AgCl . Рівноважний електродний потенціал композитного матеріалу (TiS_2/C) при кімнатній температурі відносно електроду порівняння становив $-0,33\text{--}0,28$ В. В якості електроліту використовувалась 30 % водний розчин гідроксиду калію.

Для встановлення характеру відклику сформованої електрохімічної комірки на зовнішній вплив використовувалась імпедансний спектрометр Autolab PGSTAT / FRA-2.

Спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС) зразків TiS_2/C та $\text{TiS}_2/\text{C}(L)$ отримані за допомогою потрібного спектрометра T-64000 Horiba Jobin-Yvon, оснащеного конфокальним мікроскопом Olympus BX41 та термоелектрично-охолоджуваним ПЗЗ детектором. Спектри композиту TiS_2/C записані в геометрії зворотного розсіювання при кімнатній температурі ($T = 300$ К). Для збудження спектрів КРС використовувалась лінія Ar-Kr лазера з довжиною хвилі $\lambda_{\text{об}} = 514,5$ нм. Фокусування збуджуючого випромінювання на поверхню зразка здійснювалося з допомогою об'єктива $50 \times / 0,75$.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У даній роботі проводився порівняльний аналіз питомих ємностей комірок, створених на основі чистого TiS_2 та композиту TiS_2/C , як механо-хімічної суміші, яка містила 80 % нанопористого вуглецю і 20 % TiS_2 та піддавалась лазерному опроміненню.

На рис. 1 представлені розрядні криві для зразків TiS_2 , TiS_2/C та $\text{TiS}_2/\text{C}(L)$, відповідно, при різних величинах струму.

* yablon_lyubov@ukr.net

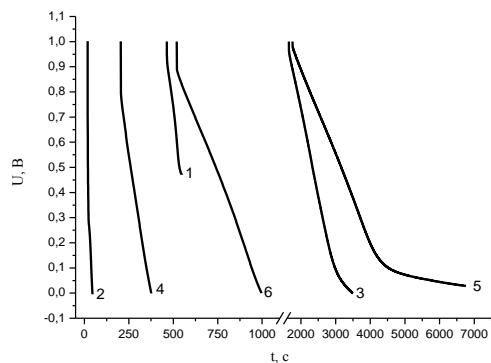


Рис. 1 – Криві розряду для зразків: TiS_2 – 1, 2; TiS_2/C – 3, 4; $\text{TiS}_2/\text{C}(L)$ – 5, 6 (1, 3, 5 – при струмі 1 мА; 2, 4, 6 – при струмі 5 мА)

Для визначення розрядної ємності досліджуваних матеріалів за результатами гальваностатичних вимірювань використовувалось співвідношення [7]:

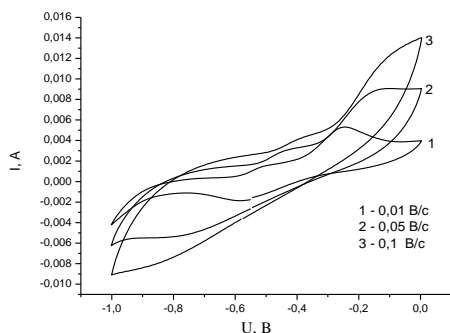
$$C = \frac{2IA}{U_2^2 - U_1^2}, \quad (1)$$

де I – струм, A – площа під кривою заряд / розряду.

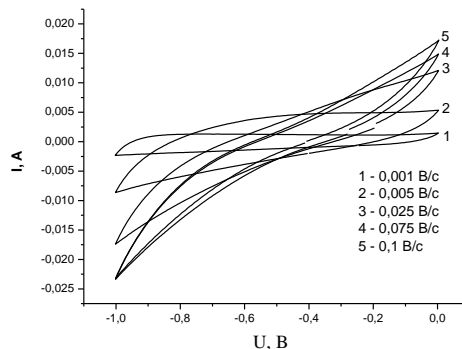
Встановлена згідно (1), питома ємність комірки, сформованої на основі лазерно опроміненого композиту TiS_2/C , є більшою у порівнянні з ємностями вихідного композиту та чистого TiS_2 при одних і тих же значеннях струму. Зокрема, при струмі 1 мА питома ємність для $\text{TiS}_2/\text{C}(L)$ у 10 раз перевищує ємність комірки з дисульфиду титану, а при струмі 5 мА – в 50 раз. Крім того кулонівська ефективність після 100 циклів заряд / розряду для електродів $\text{TiS}_2/\text{C}(L)$ практично не зменшується для струмів до 0,01 А для маси електроду, тоді як електроди на основі TiS_2 і TiS_2/C не в змозі втримувати такі струми.

Інтенсивність швидких оборотних фарадєєвських реакцій на поверхнях TiS_2 , TiS_2/C , $\text{TiS}_2/\text{C}(L)$, відповідно, в інтервалі напруг –1, 0-0 встановлювалася з аналізу залежності струму (I) від напруги (U) при різних швидкостях зміни напруги $s = 0,001, 0,005, 0,025, 0,005, 0,1 \text{ V/c}$ (рис. 2).

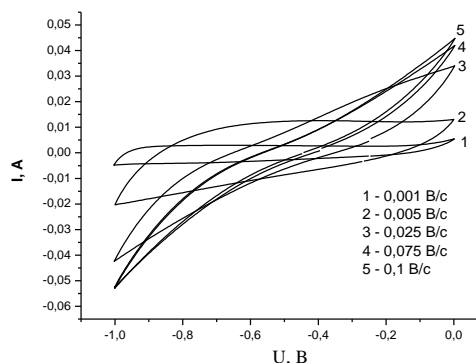
З рис. 2 видно, що зі збільшенням швидкості сканування форма залежності I від U змінюється від практично прямокутної, яка свідчить про відсутність зміни струму, до витягнутої форми, де така зміна проявляється.



а



б



в

Рис. 2 – Потенціодинамічні криві для: а – TiS_2 , б – TiS_2/C , в – $\text{TiS}_2/\text{C}(L)$

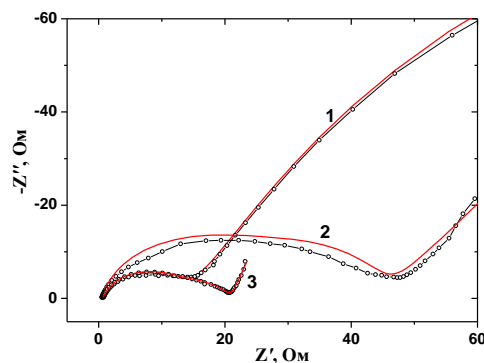


Рис. 3 – Діаграми Найквіста для електрохімічних систем на основі матеріалів TiS_2 (1), TiS_2/C (2) та $\text{TiS}_2/\text{C}(L)$ (3) (точки – експеримент, лінія – результат моделювання)

Діаграми Найквіста, зняті для зразків TiS_2 , TiS_2/C , $\text{TiS}_2/\text{C}(L)$, та еквівалентні електричні схеми, що відповідають даним діаграмам, представлені на рис. 3 та рис. 4. Підбір елементів еквівалентної електричної схеми здійснювався за методом запропонованим в [8, 9], де схеми такого виду використовувалися для моделювання процесу утворення на електродах ЛДС пасивуючого шару із кінцевих продуктів фарадєєвських реакцій складових композиту з електролітом. Для всіх досліджуваних композитів компоновка вказаної схеми не змінюється.

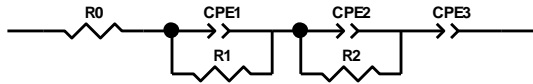


Рис. 4 – ЕЕС, використана для апроксимації діаграм Найквіста, отриманих для електрохімічних систем на основі матеріалів TiS₂ (1), TiS₂/C (2) та TiS₂/C (L) (3)

Для встановлення причин, що сприяють збільшенню питомих енергетичних і ємнісних характеристик відповідних електрохімічних пристроїв, нами отримані спектри комбінаційного розсіювання світла вихідних та лазерно опромінених композитів TiS₂/C.

У спектрах мікро-КРС вихідних та підданих лазерному опроміненню зразків TiS₂/C рееструються дві інтенсивні фононні смуги першого порядку КРС, так звані G (“Graphitic”) і D (“Defect”) смуги при $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ і 1353 cm^{-1} (рис. 5). Поява G і D смуг зумовлена однофононим процесом непружного розсіювання світла на валентних коливаннях sp²-зв’язаних атомів вуглецю та розсіянням на дефектах структури, відповідно. Відносна інтегральна інтенсивність смуг I_G/I_D та їх напівширина (FWHM) відображає ступінь структурного розупорядкування матеріалу [10]. Крім того, в спектрах КРС композиту TiS₂/C, підданому лазерному опроміненню присутні, крім відомих піків D і G груп для вуглецю, фононні смуги, відповідальні за TiS₂. Важливо відмітити, що піки D (1343 cm^{-1}) і G (1570 cm^{-1}) груп зміщуються в короткохвильову область до 1351 cm^{-1} і 1580 cm^{-1} , що обумовлено перетворенням в системі дефектів в композиті TiS₂/C, зокрема, внаслідок взаємопроникнення компонент композиту в пори вуглецю та міжшарові позиції TiS₂.

На рис. 6 показано спектри мікро-КРС в області частот (900-1850) см⁻¹ для вихідного та підданого лазерному опроміненню TiS₂/C наноккомпозитних зразків при співвідношенні TiS₂:C (у відсотках, %) рівному 10:90 та 30:70. Із рис. 10 видно, що у порівнянні з вихідним зразком для лазерно опромінених зразків спостерігається зменшення лівого плеча D смуги при $\sim 1208 \text{ cm}^{-1}$, поява якої зумовлена змішуванням sp²-sp³ зв’язків на периферії кристалітів або C-C і C=C валентними коливаннями поліен-подібних структур [11, 12].

Спектри КРС від TiS₂/C(L) були також зареєстровані в діапазоні 200-600 см⁻¹ з довжиною хвилі збудження 633 нм. Наявність характерних піків на 330 і 390 см⁻¹ в TiS₂ можуть бути віднесені до A_{1g} коливань і фонної моди [13], відповідно. Слід зазначити, що інтенсивність піку $\approx 330 \text{ cm}^{-1}$ значно зменшується із збільшенням вмісту вуглецю в TiS₂. Проте, пік 390 см⁻¹ зсунутий до 378 і 373 см⁻¹ в композитах 10:90 та 30:70, відповідно. Це може бути пов’язано з можливою взаємодією між нанопористим вуглецем і шаруватими частинками TiS₂ [13].

Після лазерної обробки зразків TiS₂/C у спектрах мікро-КРС з’являються нові фононні смуги, які відповідають включенням TiO₂ структурної фази (рис. 5 – спектри 1', 3'). Відомо, що найбільш термодинамічно стабільними є TiO₂ із структурою анатазу і рутилу. Структура анатазу належить до тетрагональної сингонії і відповідає просторовій групі симетрії D_{4h}(I₄₁/amd). З теоретико-групового аналізу відомо,

що для даної структури в спектрах КРС є активними шість оптичних мод: A_{1g}(507 см⁻¹) + 2B_{1g}(399 см⁻¹ та 519 см⁻¹) + 3E_g(144 см⁻¹, 197 см⁻¹ і 639 см⁻¹) [13]. Структура рутилу належить до тетрагональної сингонії з просторовою групою симетрії D_{4h}(P₄₂/mnm). У спектрах КРС TiO₂ з структурою рутилу активними є 4

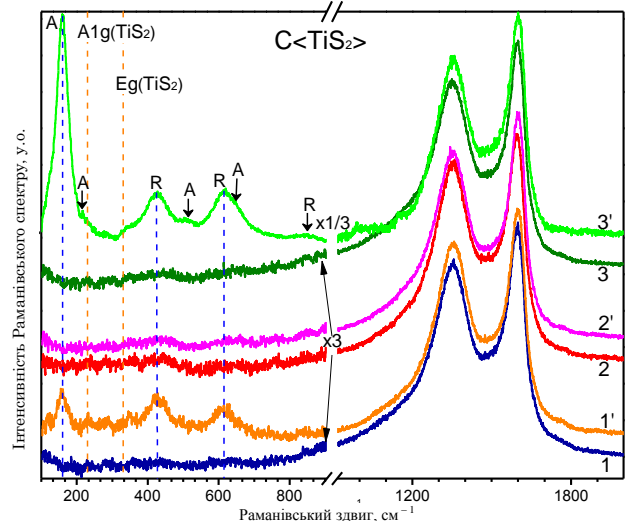


Рис. 5 – Спектри мікро-КРС композиту TiS₂/C: 1, 2, 3 (1', 2', 3') – чистих механічних сумішей (підданих лазерному опроміненню) при співвідношенні TiS₂:C = 10:90, 20:80, 30:70 (%), відповідно. $\lambda_{\text{об}} = 488 \text{ nm}$, $T = 300\text{K}$

оптичні моди: A_{1g}(612 см⁻¹) + B_{1g}(143 см⁻¹) + B_{2g}(826 см⁻¹) + E_g(447 см⁻¹) [14]. Із рис. 9 видно, що в наших спектрах КРС композиту TiS₂/C, підданому лазерному опроміненню присутні фононні смуги, які відповідають областям TiO₂ включень із структурою анатазу і рутилу (на рис. 9 позначено A і R, відповідно). Найбільш чітко фононні смуги TiO₂ проявилися у зразках із співвідношенням TiS₂:C (у відсотках, %) рівному 30:70. А саме рееструються смуги при $\sim 158 \text{ cm}^{-1}$ (E_g), 215 cm^{-1} (E_g), 514 cm^{-1} (A_{1g}: 507 см⁻¹ та B_{1g}: 519 см⁻¹) і 648 cm^{-1} (плече A_{1g} моди рутилу), що є типовими для розсіювання на фонах структурної фази анатаз та смуги при $\sim 424 \text{ cm}^{-1}$, 612 cm^{-1} і 841 cm^{-1} – розсіювання на фонах структурної фази рутил (рис. 9 – спектр 3'). На інших спектрах проявляються або лише найбільш інтенсивні з цих смуг або вони взагалі не рееструються.

Для TiO₂ зразків із змішаною кристалічною структурою відношення інтегральної інтенсивності фононної смуги E_g симетрії при 158 cm^{-1} (структура анатазу) до A_{1g} фононної смуги при $\sim 612 \text{ cm}^{-1}$ (структура рутилу) пропорційне вмісту цих двох структурних фаз [14]. Для лазерно опроміненого композиту TiS₂/C при співвідношенні TiS₂:C (у відсотках, %) рівному 30:70 структурна фаза анатазу явно переважає у порівнянні з фазою рутилу, тоді як для зразків зі співвідношенням TiS₂:C рівним 10:90 інтенсивності 158 cm^{-1} (анатаз) і 612 cm^{-1} (рутил) смуг майже однакові, що свідчить про відносно рівний вміст однієї і іншої фази.

E_g(TiO₂) фононна смуга (структура анатазу) при 158 cm^{-1} має більше значення частоти у порівнянні з TiO₂ кристалом (частотне положення E_g(TiO₂) смуги

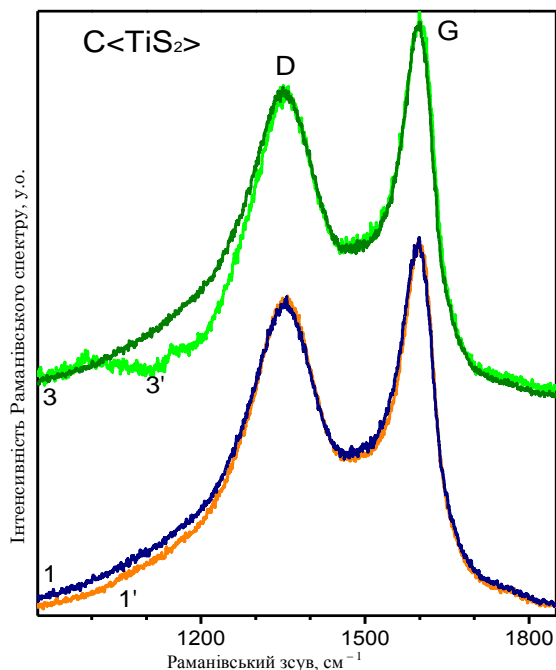


Рис. 6 – D і G смуги в спектрах мікро-КРС композиту TiS_2/C : 1, 3 (1', 3') – чистих механічних сумішей (підданих лазерному опроміненню) при співвідношенні $\text{TiS}_2:\text{C} = 10:90, 20:80, 30:70$ (%), відповідно. $\lambda_{\text{л}} = 488$ нм, $T = 300$ К

дорівнює 144 cm^{-1} [14]) та більшу напівширину ($\Gamma = 40 \text{ cm}^{-1}$). Крім того, $E_g(\text{TiO}_2)$ фоновна смуга (структура рутилу) при 424 cm^{-1} зміщена у низькочастотну область у порівнянні з TiO_2 кристалом (час-

тотне положення $E_g(\text{TiO}_2)$ смуги дорівнює 447 cm^{-1} [14]). Такі зміни частоти і напівширини E_g фоновних смуг пов'язують із нестехіометрією атомів кисню в TiO_2 кристалічній матриці [15] і відповідає киснево збідненим TiO_{2-x} областям з $\text{O} / \text{Ti} = 1.89$.

Таким чином, при опроміненні TiS_2/C композитів утворюються локальні області із структурою рутилу і анатазу, а також покращується структура приповерхневих вуглецевих нанокристалічних областей.

4. ВИСНОВКИ

1. Виявлено, що сформований композит TiS_2/C є перспективним матеріалом для джерел і накопичувачів електричної енергії, оскільки, він володіє високою провідністю та високою питомою ємністю, яка для $\text{TiS}_2/\text{C}(L)$ при струмі 1 mA у 10 раз перевищує ємність комірки на основі вихідного матеріалу, а при струмі 5 mA – в 50 раз.

2. Досліджено, що кулонівська ефективність після 100 циклів заряд / розряду для електродів $\text{TiS}_2/\text{C}(L)$ практично не зменшується для струмів до $0,01 \text{ A}$, в порівнянні з електродами на основі TiS_2 і TiS_2/C , які не в змозі втримувати такі струми.

3. Показано, що в спектрах КРС композиту TiS_2/C , підданому лазерному опроміненню присутні, крім відомих піків D і G груп для вуглецю, фоновні смуги, відповідальні за TiS_2 . Важливо відмітити, що піки D (1343 cm^{-1}) і G (1570 cm^{-1}) груп зміщуються в короткохвильову область до 1351 cm^{-1} і 1580 cm^{-1} , що обумовлено перетворенням в системі дефектів в композиті TiS_2/C , зокрема, внаслідок взаємопроникнення компонент композиту в пори вуглецю та міжшарові позиції TiS_2 .

Структура и электрохимические свойства лазерно облученного композита TiS_2/C

Л.С. Яблонь¹, В.В. Стрельчук², І.М. Будзуляк¹, С.І. Будзуляк²,
О.В. Морушко¹, Б.І. Рачий¹, О.М. Хемий¹

¹ ГВУЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
ул. Шевченка, 57, 76018 Івано-Франківськ, Україна

² Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, 03028 Київ, Україна

Исследованы оптические и электрохимические свойства композита дисульфид титана / нанопористый углерод на предмет его использования в накопителях электрической энергии. Установлено, что лазерное облучение сформированного композита увеличивает удельную емкость соответствующих устройств в десятки раз и стабилизирует заряд / разрядные процессы.

Ключевые слова: Композит, Дисульфид титана, Нанопористый углерод, Комбинационное рассеивание света, Лазерное облучение.

The Structure and Electrochemical Properties of Laser Irradiation of TiS₂ / C Composite

L.S. Yablon¹, V.V. Strelchuk², I.M. Budzulyak¹, S.I. Budzulyak²,
O.V. Morushko¹, B.I. Rachiy¹, O.M. Hemiy¹

¹ *Vasyl Stefanyk' Precarpathion National University 57, Shevchenko Str., 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

² *V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, 41 Nauki Pr., 03028 Kyiv, Ukraine*

The optical and electrochemical properties of titanium disulfide / nanoporous carbon composite are studied for the purpose of its use in the energy storage systems. It is established that laser irradiation of the formed composite increases the specific capacity of the corresponding devices ten times and stabilizes the charge / discharge processes.

Keywords: Composite, Titan disulfide, Nanoporous carbon, Raman light scattering, Laser irradiation.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. M. Stanley Whittingham, *Chem. Rev.* **104**, 4271 (2004).
2. A. Honders, J.M. der Kinderen, A.H. van Heeren et al., *Solid State Ionics* **15** No 4, 265 (1985).
3. A.L. Let, D. Mainwaing, C. Rix, P. Murugaraj, *Revue Roumaine de Chimie* **52** No 3, 235 (2007).
4. S.L. Revo, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, M.M. Kuzishin, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* **49** No 1, 68 (2013).
5. Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак, І.М. Будзуляк, Л.С. Яблонь, О.В. Морущко, *Металофіз. нов. технол.* **32** No 6, 749 (2010) (B.K. Ostafiychuk, I.I. Hryhorchak, I.M. Budzulyak, L.S. Yablon', O.V. Morushko, *Metallofiz. Nov. Tekhnol.* **32** No 6, 749 (2010)).
6. Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, І.Ф. Миронюк, І.І. Григорчак, *Наноматеріали в пристроях генерування і накопичення енергії* (Івано-Франківськ: ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету ім. В.Стефаника: 2007) (B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, I.F. Myronyuk, I.I. Hryhorchak, *Nanomaterialy v prystroyakh heneru-vannya i nakopychennya enerhiyi* (Ivano-Frankivsk: VDV TSIT Prykarpats'koho natsional'noho universytetu im. V.Stefanyka: 2007)) [in Ukrainian].
7. І.І. Григорчак, Г.В. Понеділок, *Імпедансна спектроскопія* (Львів: Видавництво Львівської політехніки: 2011) (I.I. Hryhorchak, H.V. Ponedilok, *Impedansna spektroskopiya* (L'viv: Vydavnytstvo L'vivs'koyi politekhniki: 2011)) [in Ukrainian].
8. З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В. Елкін, *Електрохімічний імпеданс* (М.: Наука: 1991) (Z.B. Stoynov, B.M. Grafov, B. Savova-Stoynova, V.V. Yelkin, *Elektrokhimicheskiy impedans* (M.: Nauka: 1991)).
9. P.B. Balbuena, Y. Wang, *Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase* (Imperial College Press: 2004).
10. A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **61**, 14095 (2000).
11. Dun Wu, Guijian Liu, Ruoyu Sun, Chen Shancheng, *Fuel* **119**, 191 (2014).
12. R. Brunetto, T. Pino, E. Dartois, A.-T. Cao, L. d'Hendecourt, G. Strazzulla, Ph. Bréchnignac, *Icarus* **200** No 1, 323 (2009).
13. S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, A. Cantarero, A. Cros, A.N. Titov, *Mater. Sci. Eng. A* **462**, 422 (2007).
14. W. Ma, Z. Lu, M. Zhang, *Appl. Phys. A* **66**, 621 (1998).
15. J.C. Parker, R.W. Siegel, *Appl. Phys. Lett.* **57** No 9, 943 (1990).