

ЗМІНА СТРУКТУРИ НАНОДИСПЕРСНОГО TiO_2 В ПОЛІ ДІЇ ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

М.Я. Сегін, І.М. Будзуляк, Р.В. Ільницький, Б.К. Остафійчук,
Я.Т. Соловко, Л.С. Яблонь, І.П. Яремій

*Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, (Івано-Франківськ)
Україна*

Надійшла до редакції 23.09.2010

В роботі експериментально встановлено, що лазерне опромінення нанодисперсного діоксиду титану різних структурних модифікацій (анатаз концерну "Aldrich", рутил марки "Dupon R706" та суміш анатазу і рутилу марки "Degussa P25") призводить до зменшення постійних ґратки та до зростання ступеня кристалізації аморфної фази в анатаз. Показано, що вказані структурні перетворення істотно впливають на ступінь інтеркаляції літію в TiO_2 , встановлені режими опромінення, при яких дана величина зростає в порівнянні з неопроміненим матеріалом.

Ключові слова: лазерне опромінення, діоксид титану, рентгеноструктурний аналіз, ступінь інтеркаляції, рутил, анатаз, термічний аналіз.

В работе экспериментально установлено, что лазерное облучение нанодисперсного диоксида титана разных структурных модификаций (анатаз концерна "Aldrich", рутил марки "Dupon R706" та смесь анатаза и рутила марки "Degussa P25") приводит к уменьшению постоянных решетки и к росту степени кристаллизации аморфной фазы в анатаз. Показано, что указанные структурные превращения существенно влияют на степень интеркаляции лития в TiO_2 , установлены режимы облучения, при которых данная величина растет по сравнению с необлученным материалом.

Ключевые слова: лазерное облучение, диоксид титана, рентгеноструктурный анализ, степень интеркаляции, рутил, анатаз, термический анализ.

It was experimentally found that the laser irradiation of nanodispersed titania with different structural types (anatase of concern "Aldrich", rutile "Dupon R706" and anatase and rutile mixture of "Degussa P25") results in lattice constants decreasing and degree of anatase crystallization from amorphous phase increasing. It is showed that the laser irradiation caused structural transformations influence on the lithium intercalation degree into TiO_2 . The regimes of irradiation with the best performance enhancement as comparing to unirradiated materiales are found.

Keywords: laser pulsed titania, X-ray-structural analysis, degree of intercalation, rutile, anatase, thermoanalysis.

ВСТУП

Проблема отримання нових функціональних матеріалів для катодів літійєвих джерел струму (ЛДС) актуалізує завдання ефективного керування їх властивостями, яке можна здійснити лише в термодинамічно нерівноважних умовах шляхом їх термохімічної обробки, дією висококонцентрованих потоків частинок, потужного лазерного випромінювання. Особливо малодослідженою є ситуація, коли самі матеріали знаходяться в нерівноважних термодинамічних умовах, наприклад, коли матеріал представляє собою наносистему, яка із-за великої питомої поверхні і, відповідно надлишкової поверхневої енергії, є відкритою термодинамічною системою, в якій на від-

міну від замкнених систем, де визначальними є процеси релаксації, розглядають процеси формування і еволюції дисипативних структур. Типовим прикладом такої системи є нанодисперсний діоксид титану, який використовується як катодний матеріал в ЛДС [1]. Відомо, що структура діоксиду титану характеризується системою взаємно паралельних каналів, орієнтованих паралельно до площини кристалографічної грані (110) для рутилу та (001) для анатазу. Така структура дає можливість розповсюджуватися атомам матеріалу "гостя" по всьому об'єму матеріалу- "господаря" [1], тобто топологічні властивості порин каналів і їхні розміри забезпечують локалізацію інтеркальованих частинок в мате-

ріалі-“господарі”, якими, в даному випадку, є іони літію. Інтеркалювання діоксиду титану літієм при невеликих кількостях останнього не призводить до зміни структури енергетичних зон речовини-“господаря”, що можна пояснити достатньою стійкістю структури рутилу й анатазу до наявності літію у вказаних каналах [2].

В ряді робіт [3 – 9] запропоновані моделі інтеркаляції іонів літію в рутил і анатаз з врахуванням кінетичних і термодинамічних ефектів. Зокрема, встановлено важливу роль сильних локальних деформацій ґратки та пружного екранування міжлітієвих взаємодій, пояснено відсутність інтеркаляції у рутил при кімнатній температурі (недостатність низько енергетичних конфігурацій через високу анізотропію дифузії). Теоретичні розрахунки [5] дозволили відтворити характер поведінки експериментальної розрядної кривої для обох поліморфів. Змодельовано шляхи інтеркаляції літію в рутил і показано, що розширення ґратки-господаря сприяє дифузії іонів літію вздовж тетрагональної осі c , а дисторсія у площині ab – практично призупиняє її.

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Метою даної роботи є дослідження впливу лазерного опромінення на структуру та процеси інтеркаляції літію в анатаз концерну “Aldrich” (розмір частинок $<25 \text{ nm}>$, рутил марки “Dupon R706” (середній розмір частинок 270 nm) та суміш анатазу та рутилу у співвідношенні 3:1 (середній розмір частинок анатазу 85 nm , рутилу 25 nm).

Імпульсна лазерна обробка досліджуваних матеріалів проводилася шляхом опромінення матеріалу у вакуумі ($P \sim 10^{-3} \text{ Па}$) з використанням лазера, що працює в режимі модульованої добротності (довжина хвилі $\lambda = 1,06 \text{ мкм}$, тривалість імпульсу $\tau = 15 \text{ нс}$, частота слідування імпульсів $f = 28 \text{ Гц}$, енергія в імпульсі $E = 0,02 - 0,04 \text{ Дж}$, тривалість опромінення $t = 3 - 7 \text{ хв.}$). З метою забезпечення рівномірності лазерного опромінення матеріалу порошок у кварцовій кюветі перемішували з допомогою вібраційного пристрою (рис. 1).

Для отримання інформації про фізичні процеси, що протікають при нагріванні в досліджуваних зразках, нами використовувались

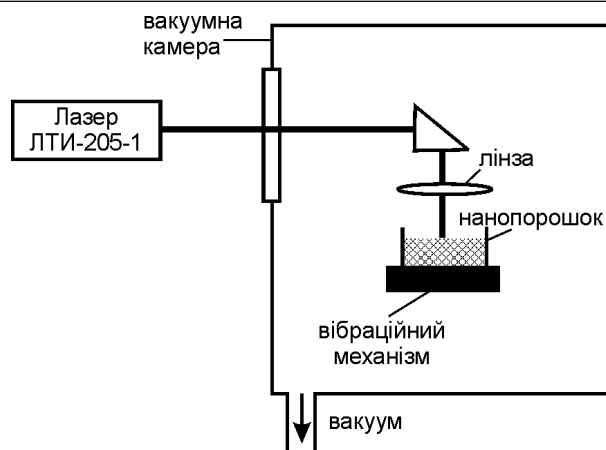


Рис. 1. Схема лазерного опромінення нанопорошкових матеріалів.

методи термічного аналізу: динамічна термогравіметрія (ТГ); диференціальний термічний аналіз (ДТА) і диференціальна зміна маси (ДТГ). Запис кривих ТГ, ДТА і ДТГ проводився автоматично на установці синхронного термічного аналізу STA 449 F3 “Jupiter” (Німеччина) в режимі лінійного нагріву з швидкістю 10 град/хв. до температури $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Температура в пічці вимірювалась платиноподієвою термопарою. В якості еталона порівняння використовували тигель з Al_2O_3 .

Рентгеноструктурні дослідження проводились на дифрактометрі STOE STADI P з лінійним позиційно-чутливим детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінья, мод Брегга-Брентано на проходження ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінювання; $\lambda = 0,154060 \text{ нм}$; зігнутий Ge-монокроматор [111] типу Юганна; крок сканування $0,015^\circ 2\theta$, час сканування в кроці 400 с).

Рентгенофазовий аналіз проводився за масивом експериментальних інтенсивностей, одержаних на дифрактометрі ДРОН – 3.0 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінювання) у прецезійному режимі.

Електрохімічна інтеркаляція іонів літію здійснювалася у триелектродних скляних боксах в гальваностатичних умовах при густині струму 20 мкА/см^2 .

ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Величини параметрів елементарної комірки, області когерентного розсіювання (ОКР) та електрохімічні характеристики лазерно опроміненого TiO_2 для різних енергій в імпульсі

Таблиця 1
Зміна параметрів ґратки і величини “гостьового” навантаження для катодів на основі TiO_2 (анатаз) в результаті лазерного опромінення

Енергія в імпульсі	Час опромінення	Параметри ґрат-		“Гостьове” наванта-	ОКР,
		<i>a</i>	<i>c</i>		
0	0	0,37884	0,95086	1,87	9,5
0,02	3	0,37870	0,95056	2,08	9,4
0,03	3	0,37877	0,95044	2,05	9,6
0,04	3	0,37876	0,95041	1,65	9,4
0,02	5	0,37878	0,95039	2,65	9,3
0,03	5	0,37872	0,95054	2,32	9,4
0,04	5	0,37866	0,95016	1,47	9,4
0,02	7	0,37873	0,95047	1,57	9,3
0,03	7	0,37878	0,95055	3,28	9,4
0,04	7	0,37871	0,95042	2,71	9,4

при тривалості опромінення в інтервалі 3 – 7 хв. наведені в табл. 1. Рентгеноструктурний аналіз вихідного і лазерно модифікованого TiO_2 вказує на те, що, в межах похибки експерименту ($\pm 0,00001 - 0,00005$ нм), розміри сталіх тетрагональної ґратки, як правило, зменшуються при збільшенні енергії в імпульсі (рис. 2), причому для анатазу опроміненого протягом 3 хв. параметр *a* показує ступінчасту поведінку в залежності від енергії в імпульсі при загальному зменшенні *a* (рис. 2а). Аналогічний характер поведінки властивий і для параметра *c* при тривалості опромінення 5 хв. (рис. 2б). Найбільш ймовірно такі флуктуації довжин зв'язку $\text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-}$ відбуваються через наявність в приповерхневому шарі значних залишкових напруг після опромінення, причому одночасне зменшення обох параметрів

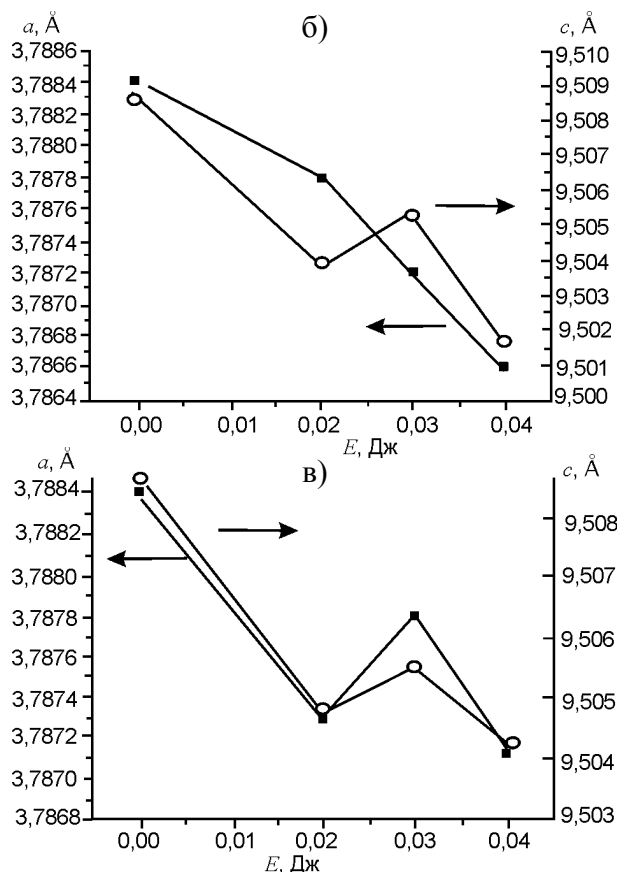
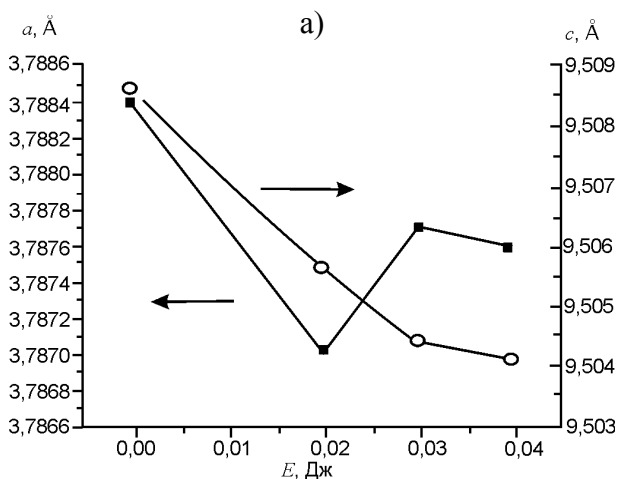


Рис. 2. Параметри елементарної комірки анатазу концерну “Aldrich” після лазерного опромінення для різних енергій в лазерному імпульсі та тривалості опромінення: а) – 3 хв.; б) – 5 хв.; в) – 7 хв.

може свідчити про пружний характер трансформації ґратки. При цьому слід відмітити, що середній розмір ОКР для різних режимів лазерного опромінення практично не змінюється. Зазначимо, що зростанню відносного розширення інтеркальованих локальних об'ємів у наночастинках анатазу та рутилу при впровадженні літію сприяють саме менші значення параметрів комірок нанокристалічного діоксиду титану. Крім того, поверхня, яка утворюється в результаті деформації наночастинок під час інтеркаляції літієм [10], є здатною до адсорбції на ній і інших атомів.

На рис. 3 представлені криві ТГ, ДТА і ДТГ для вихідного і лазерно опроміненого TiO_2 анатазної форми. Аналіз отриманих даних вказує на те, що в області низьких температур ($T < 473$ К) (крива ДТГ) спостерігається різке зменшення маси зразків за рахунок видалення адсорбованої води. Ендотермічний ефект у вузькому інтервалі температур 570 – 600 К не супроводжується суттєвою зміною маси і очевидно пов'язаний з втратою структурованої

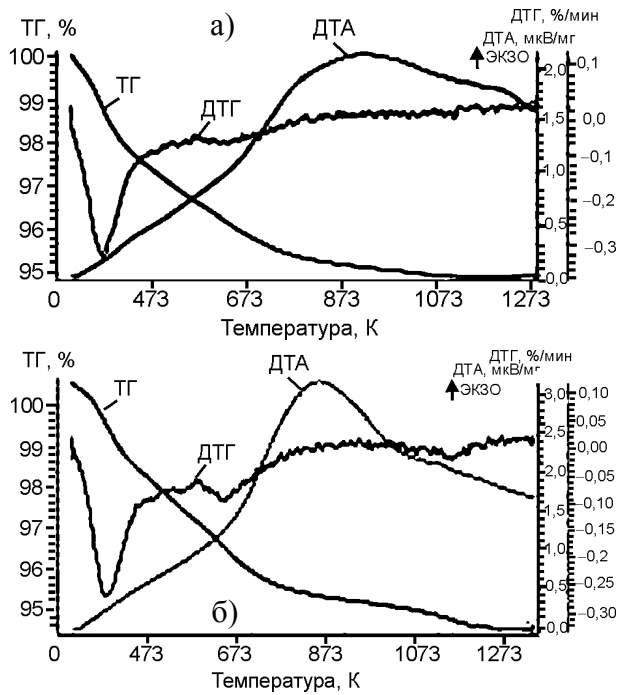


Рис. 3. Криві термічного аналізу вихідного – а) і лазерно опроміненого ($E = 0,03$ Дж) – б) катодних матеріалів (анатаз).

води. Слід зауважити, що на кривій ДТГ (рис. 3б) цей ефект проявляється більш чітко, що може бути пов'язано з входженням деякої кількості води в структуру матеріалу під час лазерного опромінення. Із порівняння кривих втрати маси бачимо, що значна доля маси зразків втрачається при температурах < 640 К. Починаючи з 650 К спостерігається екзотермічний ефект (рис. 3, крива ДТА), що ймовірно спричинено кристалізацією аморфної фази TiO_2 в анатаз [11]. Слід відмітити, що в лазерно опроміненому такий перехід відбувається швидше ніж у неопроміненому матеріалі (рис. 3, крива ДТА), тобто лазерне опромінення ініціює кристалізацію анатазної складової. З метою контролю кристалічної структури проведено рентгенівський дифракційний аналіз для даних матеріалів при кімнатній температурі та підданих термічній дії при температурах 920 К і 1120 К в тих же умовах, що і на установці синхронного термічного аналізу (рис. 4). Як показує рентгенофазний аналіз, даний екзотермічний ефект не супроводжується фазовим переходом анатаз \rightarrow рутил. Незначна втрата маси при температурі вищій за 1070 К (рис. 3б) відбувається за рахунок утворення вакансій в кисневій підградці рутилу, про наявність фази якого свідчать рентгенограми на рис. 4. Поглинання те-

плової енергії нанодисперсним TiO_2 вище температури 973 К викликане спіканням анатазної та рутильної складової діоксиду титану про що свідчать рентгеноструктурні дослідження. Загальна втрата маси при нагріванні до 1273 К складала 5 мас.% для вихідного і біля 5,5 мас.% для лазерно опромінених матеріалів.

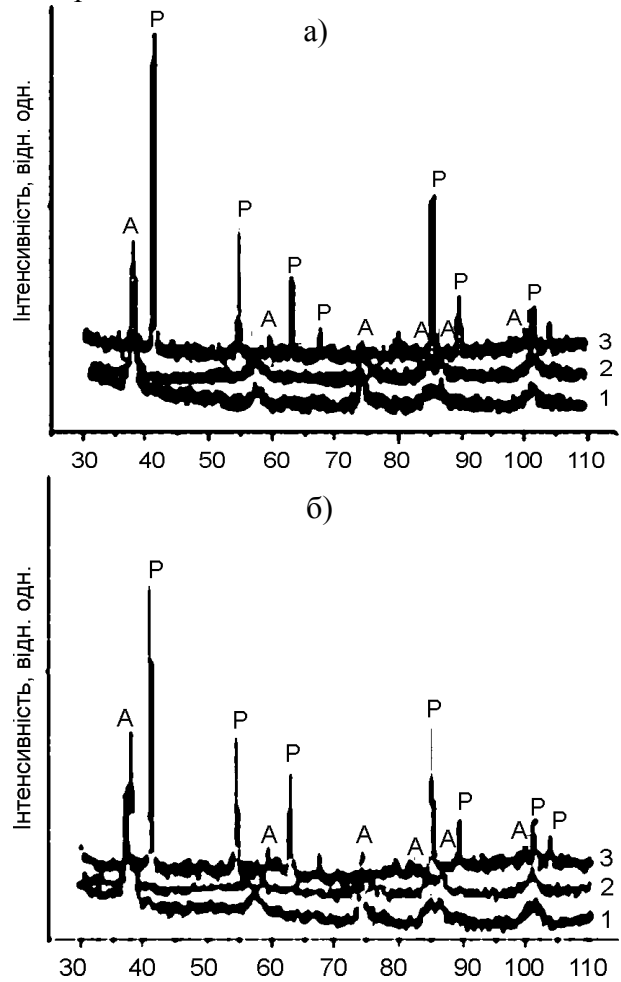


Рис. 4. Порівняльні рентгенограми: а) – вихідного та б) – опроміненого лазером енергією 0,03 Дж TiO (анатаз): 1 – при кімнатній температурі, 2 – температура 920 К, 3 – температура 1120 К.

Рутильна структурна модифікація TiO_2 є доступнішою за вартісними показниками, проте має нижчі ємнісні та розрядні характеристики, при її використанні в ЛДС, ніж її аналог анатазної форми (табл. 2).

Морфологію рутилу марки “Dipon R706” вивчали за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії на електронному мікроскопі ПЕМ-100 (рис. 5). Встановлено, що розміри наночастинок знаходяться в межах 70 – 100 нм. У верхньому лівому куті рисунка наведена електронограма досліджуваного матеріалу.

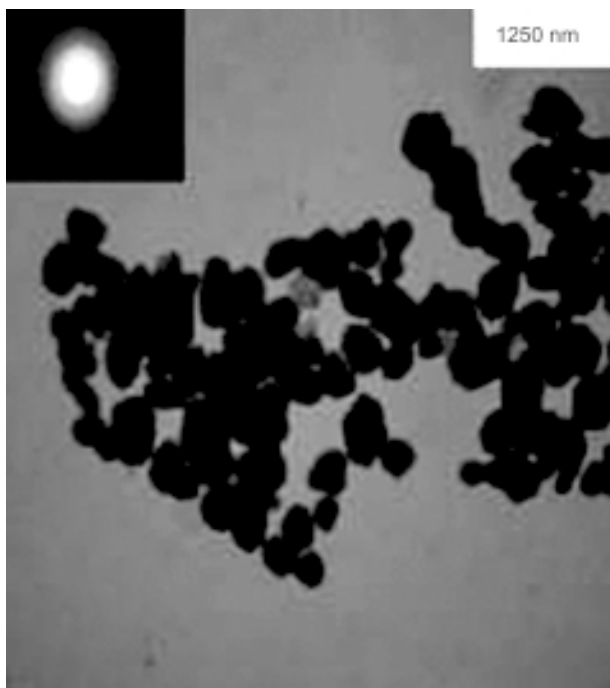


Рис. 5. ТЕМ зображення наночастинок рутилу марки “Dipon R706”. У кутку показана електронограма матеріалу.

Інтеркаляційні характеристики комірок на основі вихідного і лазерно опроміненого нанодисперсного TiO_2 , при використанні в якості катодного матеріалу ЛДС суміші обох поліморфів одночасно (анатаз + рутил марки “Degussa P25”), наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Розрядні характеристики електрохімічних комірок, виготовлених на основі рутилу марки “Dipon R706” та нанодисперсного TiO_2 (анатаз + рутил) марки “Degussa P25”

Енергія в імпульсі, Дж	Час опромінення, хв	Рутил	Анатаз + Рутил
		“Гостьове” навантаження Li^+	“Гостьове” навантаження Li^+
0	0	0,7	1,87
0,02	3	0,7	2,08
0,02	5	0,6	2,65
0,02	7	1,2	1,57
0,03	3	0,9	2,05
0,03	5	0,7	2,32
0,03	7	0,8	3,28
0,04	3	0,8	1,65
0,04	5	1,0	1,47
0,04	7	0,8	2,71

Як видно з табл. 2 лазерна модифікація вихідного матеріалу TiO_2 призводить до зниження максимального “гостьового” навантаження, що викликано руйнуванням каналів у

структурі діоксиду титану, спіканням окремих кристалітів та утворенням запірних шарів у приповерхневих областях кристалітів. Пористість верхніх шарів частинок різко падає, що, відповідно, зменшує ступінь інтеркаляції іонів Li в дані частинки. Проте існує і виняток для TiO_2 , опроміненого енергією 0,03 Дж (тривалість дії 3 хв.), для якого ступінь “гостьового” навантаження порівняно із вихідним матеріалом зростає вдвічі. Це можна пояснити тим, що в даному режимі локалізація теплової енергії викликає порушення міжкристалітних дислокаційних границь, зменшення напруг між окремими кристалітами та формування канално-пористої морфології поверхні частинки. При цьому зростає кількість “гостьових” позицій, які можуть займати іони літію.

Аналіз термічної дегідратації TiO_2 (Degussa P25) та теплових ефектів, пов’язаних із поліморфними перетвореннями показав (рис. 6), що досліджуваний нанодисперсний порошок є слабодігратованим матеріалом.

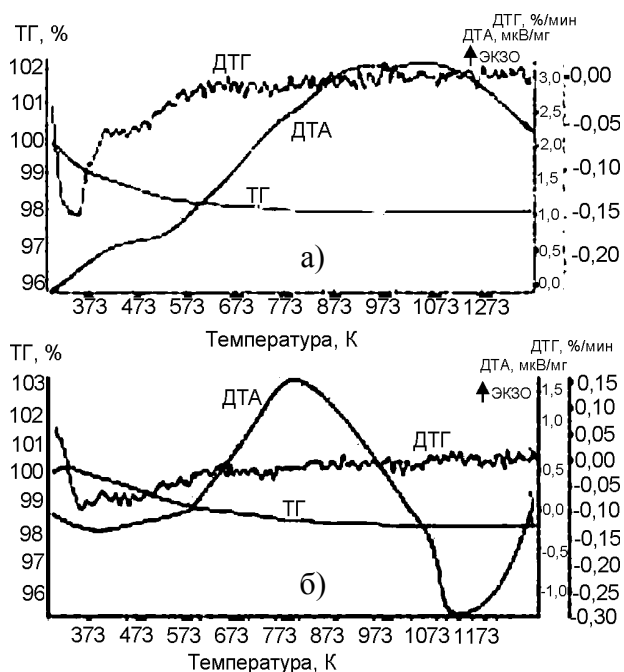


Рис. 6. Криві термічного аналізу вихідного – а) і лазерно опроміненого ($E=0,03$ Дж) – б) катодних матеріалів на основі TiO_2 (“Degussa P25”).

При нагріванні TiO_2 до температури 1273 К дегідратійний процес спостерігається в температурному інтервалі 300 – 620 К. Загальна втрата маси води при нагріванні до температури 620 К складає $< 2\%$. Починаючи з 773 К (для вихідного) і 673 К (для лазерно опромі-

неного діоксиду титану) спостерігається екзотермічний ефект (рис. 6, крива ДТА), що свідчить про кристалізацію аморфної фази. Відмітимо, що в лазерно опроміненому TiO_2 такий перехід відбувається швидше ніж у неопроміненому матеріалі, що, як вже згадувалося вище, говорить про зростання кристалічної складової при опроміненні TiO_2 лазером.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що для лазерно опроміненого TiO_2 , в порівнянні із вихідним матеріалом, зростає ступінь кристалізації аморфної фази в анатаз, що істотно впливає на інтеркаляцію літію в матрицю матеріалу “господаря”.
2. Виявлено, що для TiO_2 (Degussa P25), опроміненого енергією 0,03 Дж, ступінь “гостьового” навантаження порівняно із вихідним матеріалом зростає вдвічі.
3. Робота виконана в рамках проекту CRDF/USA ID (UKX2-9200-IF-08) і Міністерства освіти і науки України (М/130-2009).

ЛІТЕРАТУРА

1. Миронюк І., Лобанов В., Остафійчук Б., Григорчак І., Ільницький Р., Лісовський Р. Інтеркаляція літію в TiO_2 : енергетичний рельєф, вплив на електронну структуру та особливості термодинаміки процесу//Вісник Прикарпатського університету. Сер. Математика. Фізика. – 2000. – Вип. 1. – С. 148-159.
2. Миронюк І., Лобанов В., Остафійчук Б., Григорчак І., Ільницький Р. Електронна структура та властивості діоксиду титану, інтеркальованого металевим літієм//ФХТТ. – 2001. – Т. 3, № 7. – С. 493-499.
3. Koudriachova M., Harrison N., de Leeuw S. Effect of Diffusion on Lithium Intercalation in Titanium Dioxide//Phys. Rev. Lett. – 2001. – Vol. 86. – P. 1275-1278.
4. Koudriachova M., Harrison N., de Leeuw S. Density-Functional Simulations of Lithium Intercalation in Rutile//Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 65. – P. 235423-1-235423-12.
5. Koudriachova M., Harrison N., de Leeuw S. Open Circuit Voltage Profile for Li-Intercalation in Rutile and Anatase from First Principles//Sol. St. Ionics. – 2002. – Vol. 152-153. – P. 189-194.
6. Koudriachova M., Harrison N., de Leeuw S. Structural Deformation in Lithium Doped Titanium Dioxide//Computational Materials Science. – 2002. – Vol. 24. – P. 235-239.
7. Koudriachova M., Harrison N., de Leeuw S. Diffusion of Li-ions in Rutile. An Ab Initio Study//Sol. State Ionics. – 2003. – Vol. 157. – P. 35-38.
8. Koudriachova M.V., Harrison N.M., de Leeuw S.W. A New Phase of Lithiated Titania//Chemical Physics Letters. – 2003 – Vol. 371. – P. 150-156.
9. Koudriachova M., Harrison N., de Leeuw S. First Principles Predictions for Intercalation Behaviour//Sol. State Ionics. – 2004. – Vol. 175. – P. 829-834.
10. Siegel R.W. Characterization of nanoparticles and nanophase materials//Aerosol methods and advanced techniques for nanoparticle science and nanopowder technology. Proceedings European science foundation explorative workshop (Duisburg). – 1993. – P. 15.
11. Hafizah N., Sopyan I. Nanosized TiO_2 Photocatalyst Powder via Sol-Gel Method: Effect of Hydrolysis Degree on Powder Properties//Inter. J. of Photoenergy. Article ID 962783. – 2009. – Vol. 2009. – 8 p.