

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА КІНЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ ЛІТІЄВОЇ КОІНТЕРКАЛЯЦІЇ ФТОРОВАНОГО ДИСУЛЬФІДУ ТИТАНУ

І. Григорчак

Національний університет “Львівська політехніка”
вул. С.Бандери 12, 79013, Львів, Україна

(Отримано 26 травня 2004 р.)

Методом ЕРС з використанням формалізму спектроскопії хімічного потенціалу досліджено поведінку термодинамічних параметрів процесу коінтеркалювання дисульфиду титану. Визначено опір стадії перенесення заряду та коефіцієнти дифузії іонів літію в досліджуваних зразках. Встановлено, що фторування TiS_2 призводить до суттєвого підвищення зміни енергії Гіббса та покращання кінетичних параметрів літійової коінтеркаляції.

Ключові слова: інтеркаляція, коінтеркаляція, діаграми Найквіста, ЕРС.

PACS: S0013-4686(02)0000-8-7

УДК: 541.136.2

Вступ

Сьогодні достатньо обґрунтований концептуальний підхід [1], згідно з яким інтеркаляція визнається як один з перспективних методів нанотехнологій для структур з “гостьовими” ступенями вільності. Особливу увагу привертають до себе коінтеркаляційні процеси – одночасне або по чергове впровадження в матеріал–“господар” різного сорту “гостьових компонентів”. З погляду кристаліної інженерії катодно-активних матеріалів з високим окисно-відновним потенціалом впровадження літію (задля забезпечення високої густини енергії у джерелі струму) найпершою задачею є вивчення основних закономірностей коінтеркалювання діаметрально протилежними за окисно-відновною дією – фтором та літієм. Оскільки методи електрохімічного співінтеркалювання виявилися не зовсім зручними в означеному контексті, то нами було застосовано змішані коінтеркаляційні технології, суть яких полягає в попередньому галогенуванні катодно-активного матеріалу термічно-експозиційним способом, а струмоутворююча реакція забезпечується його електрохімічною інтеркаляцією літієм.

І. Методика експерименту

Як модельний об’єкт обрано добре відомий (наприклад, [2–4]) в технології літійових джерел струму дисульфід титану (TiS_2). Його отримували реакцією при високих температурах (900 – 1000 °C) вихідних компонентів, взятих у стехіометричному співвідношенні з подальшим відпалом синтезованого матеріалу в температурному полі 250 – 350 °C з градієнтом 10 – 20 °C/см, а полікристалічні зразки готували із подрібнених фракцій з середнім діаметром частинок ~ 75 мкм. Попереднє інтеркалювання проведено

термічно-експозиційним способом у потоці молекулярного фтору. Тривалість експонування становила 30 і 60 хв при температурах, відповідно, 25 та 300 °C.

ІІ. Результати та їх обговорення

Мас-спектральний аналіз отриманих інтеркалятів після першого режиму фторування (30 хв, 25 °C) виявив сигнал від фтору дуже малої інтенсивності. Збільшення тривалості експозиції вдвічі з одночасним підвищенням температури процесу до 300 °C призводить до інтенсифікації взаємодії “господар” – “гість” не тільки в сенсі вищого концентраційного вмісту останнього, але і в напрямку галогенхалькогенного заміщення – як завершальної стадії інтеркалювання. У цьому разі появляється інтенсивний сигнал від фтору і спостерігаються групи ліній, які відповідають атомарним комплексам $Ti - F$. Це дає підстави зробити висновок, що при зазначених режимах проведення процесу маємо співіснування фаз інтеркаляційного впровадження (TiS_2F_y) та інтеркаляційного заміщення (TiF_3) і, можливо, фази, яку можна охарактеризувати як автоінтеркальовану власними атомами халькогену ($TiS_{2-y}F_{z+y}S_y$). При цьому очевидним є те, що кількісні співвідношення між ними будуть визначатися режимами фторування. Рентгеноструктурний аналіз підтвердив (рис. 1) вищезначені модифікування вихідної структури, одночасно вказуючи на помітну зміну спектра, навіть, при перших параметрах введення молекул фтору.

Як виявилось, режими фторування суттєво впливають і на термодинаміку подальшого інтеркалювання катіонами літію. З рис. 2 видно, що зростання кількості впровадженого фтору збільшує ступінь літійового “гостьового” навантаження при розряді до 1,5 В (а значить, і питому ємність), одночасно виположуючи функціональну залежність зміни енергії Гіббса від мольного літійового наванта-

ження – $\Delta G(x)$. З огляду на концентраційну поведінку ентропії розчинення (ΔS) літію в $Li_xTiS_2F_y$ (рис. 3), максимум диференціальної ємності в околі $x = 0,75$ можна пов'язати з фазовим переходом другого роду в “гостьовій” підсистемі, індукованій галогенами. Цікаво зазначити, що температурна залежність ентропії розчинення літію після сильнішого фторування набуває осциляційного характеру як на

початкових його стадіях, так і при високих значеннях x (рис. 4), що може свідчити про немонотонність хвоста густини станів поздовж забороненої зони.

Попередня інтеркаляція фтором дисульфиду титану значно змінює також і кінетику електрохімічного інтеркалювання літієм. Як видно з таблиці зростання ступеня фторування призводить до

Вплив ступеня фторування на кінетичні параметри літїєвої інтеркаляції дисульфиду титану

Матеріал – “господар”	Опір стадії переносу заряду, Ом · см ²	Коефіцієнт Варбурга Ом · см ² · с ^{-0,5}
TiS_2	150	кінетичний контроль
TiS_2 (F: 25°C, 30 хвилин)	131	95,4
TiS_2 (F: 300°C, 60 хвилин)	113	56

збільшення коефіцієнта міжфазної масопередачі при одночасному послабленні дифузійного контролю. Характер діаграм Найквіста для сполук коінтеркалювання $Li_xTiS_2F_y$ залежно від x почергово моделюється схемою Рандлеса-Ершлера (зокрема, для $x = 0,25$) і її модифікованим варіантом ($x = 0,17$; $x = 0,66$) (рис. 5) відповідно до дифузійних процесів, що підпорядковуються класичному та неідеальному законам Фіка. Обчислені значення опору стадії перенесення заряду та коефіцієнта Варбурга (σ)

показані на рис. 6. Характерний максимум на залежності $\sigma(x)$, найімовірніше пов'язаний з послаблювальною дією термодинамічного фактора Вагнера [5] за рахунок притягання Li^+ до аніонів фторованого “господаря”.

Виготовлений елемент з електрохімічною системою : $TiS_2F_x || 1,2MLiBF_4$ в γ -бутиролактоні $|| Li$ показав більш як трикратне зростання питомої ємності (при розряді до 1,5 В) порівняно з аналогічною системою для нефторованого TiS_2 .

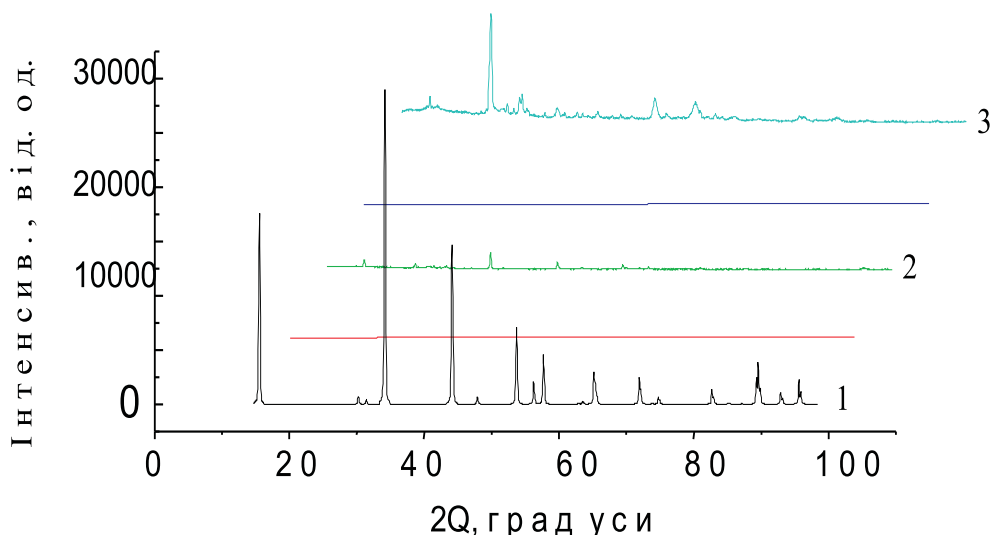


Рис. 1. Рентгенограми чистого (1) та інтеркальованого молекулярним фтором при 25 (2) та 300 °C (3) дисульфиду титану

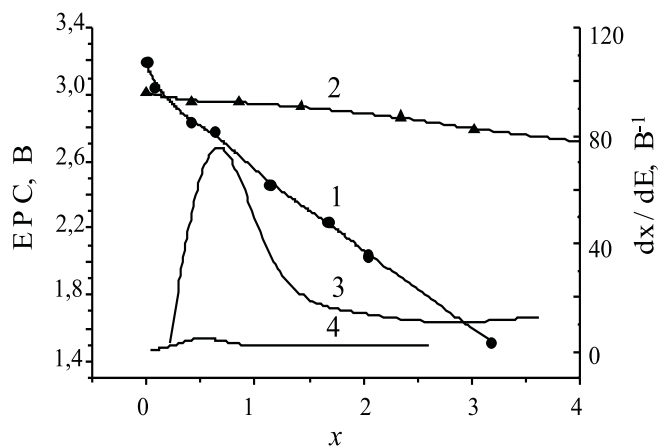


Рис. 2. ЕРС (1,2) і $dx/d(EPC)$ (3,4) як функції кількості впровадженого літію в TiS_2 , після його фторування режимами $25^\circ C$, 30 хв (1,4) та $300^\circ C$, 60 хв (2,3)

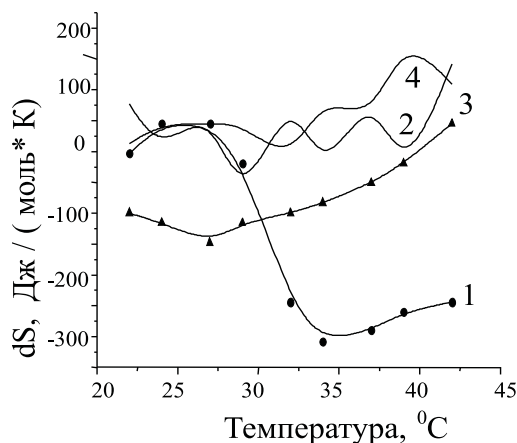


Рис. 4. Температурні залежності ентропії розчинення літію в $Li_x TiS_2 F_y$ для $x = 0$ (1,2) та $x \sim 2$ (3,4), після фторування TiS_2 режимами $25^\circ C$, 30 хв (1) та $300^\circ C$, 60 хв (2)

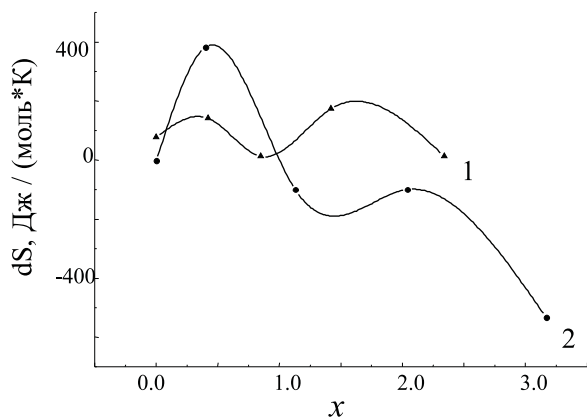


Рис. 3. Ентропія розчинення Li в $Li_x TiS_2 F_y$ як функція x після фторування TiS_2 режимами $25^\circ C$, 30 хв (1) та $300^\circ C$, 60 хв (2)

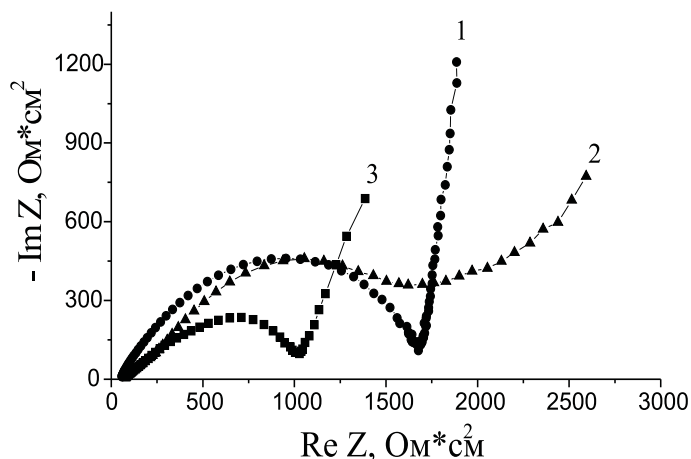


Рис. 5. Діаграми Найквіста для $Li_{0,17} TiS_2 \langle F \rangle$ (1), $Li_{0,25} TiS_2 \langle F \rangle$ (2), $Li_{0,66} TiS_2 \langle F \rangle$ (3). Фторування при $300^\circ C$ протягом 60 хв

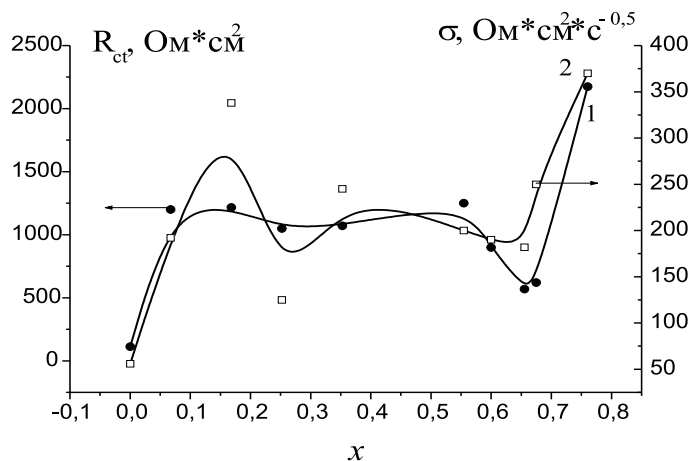


Рис. 6. Опір стадії переносу заряду (1) та коефіцієнт Варбурга (2) як функції “гостьового” літійового навантаження дисульфиду титану, фторуваного при $300^\circ C$ протягом 60 хв

Висновки

У галоген-літєвих коінтеркалятах дисульфїду титану варіація концентрації першого з зазначених "гостьових" компонентів є ефективним методом ке-

рування функціональною залежністю зміни енергії Гіббса від ступеня подальшого літєвого навантаження. Фторування дає змогу більше ніж у три рази підвищити питому ємність TiS_2 – електродів у літєвих джерелах живлення.

Література

- [1] Григорчак І.І. Інтеркаляція: здобутки, проблеми, перспективи // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т.2. – № 1. – С. 7 – 55.
- [2] Пат. 4772457 США, МКИ C01B 17/00. Titanium disulphide for lithium cells / Panster P., Mueller R., Kleinschmit H. (Germany); Degussci Akflengesellschaft (Frunfurkt, Germany). – № 178324; Заявлено 10.07. 86; Опубл. 20. 09. 89; НКІ 423 /561. – 5 с.
- [3] Surampali S., Chen D. H., Huang C.-K., Deligianis F., Perrone D. Cycle life, failure modes and safety aspects of secondary lithium cells // Proc. 12-th International seminar on primary and secondary battery technology and application. – Deerfield Beach (USA). – 1995. – 22 p.
- [4] Коровин Н.В. Электрохимическая интеркаляция в электродные материалы. Электродные потенциалы // Электрохимия. – 1998, – Т. 34, № 7, – С. 748–754.
- [5] Коровин Н.В. Интеркаляция в катодные материалы. Коэффициент диффузии лития. // Электрохимия. – 1999, – Т. 35, № 6, – С. 738–746.

THERMODYNAMICAL AND KINETICAL PARAMETERS OF LI COINTERCALATION OF FTORED TITANIUM DYSULFID

I. Grygorchak

*Lviv Polytechnic National University
12, S. Bandery Str., Lviv, 79013, Ukraine*

The behaviour of thermodynamical parameters of cointercalation process of titanium disulphide was explored by EMF method with usage of a formalism of spectroscopy of chemical potential. The resistance of charge transfer stage and diffusion coefficients of lithium ions in explored samples was obtained. It is founded, that the fluorination TiS_2 results in essential magnification of Gibbs energy change and enriching kinetic parameters of lithium cointercalation.

Keywords: intercalation, cointercalation, Niquist diagrams, EMF.

PACS: S0013-4686(02)0000-8-7

UDK: 541.136.2