

О.В.Морушко<sup>1</sup>, Л.С. Яблонь<sup>1</sup>, І.М. Будзуляк<sup>1</sup>, В.О. Коцюбинський<sup>1</sup>, М.М. Кузишин<sup>1</sup>,  
Б.К. Остафійчук<sup>1</sup>, Б.І. Рачій<sup>1</sup>, О.М. Хемій<sup>1</sup>, Б.І. Яворський<sup>2</sup>

## Електрохімічні властивості композиту лазерно опромінений TiS<sub>2</sub> / нанопористий вуглець

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: [ivan-budzulyak@rambler.ru](mailto:ivan-budzulyak@rambler.ru)

<sup>2</sup>Івано-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<sub>2</sub>) 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>) при кімнатній температурі відносно електроду порівняння становив –0,33–0,28 В. В якості електроліту використовувався 30 % водний розчин KOH.

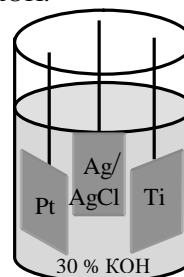


Рис. 1. Трьохелектродна комірка.

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.

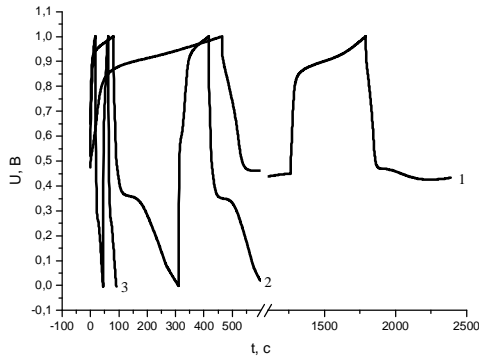


Рис. 2. Заряд-розрядні криві для зразків  $TiS_2$  при різних величинах струму: 1 – 0,001 А, 2 – 0,0025 А, 3 – 0,005 А.

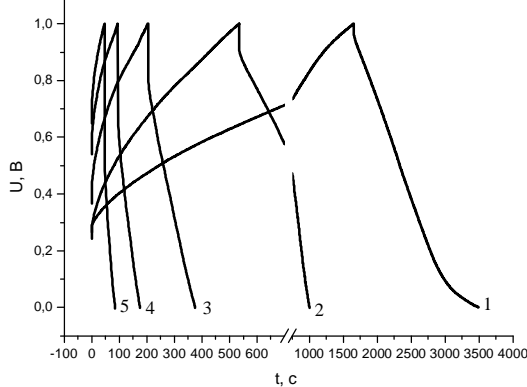


Рис. 3. Заряд-розрядні криві для зразків  $C/TiS_2$  при різних величинах струму: 1 – 0,001 А, 2 – 0,0025 А, 3 – 0,005 А, 4 – 0,0075 А, 5 – 0,01 А.

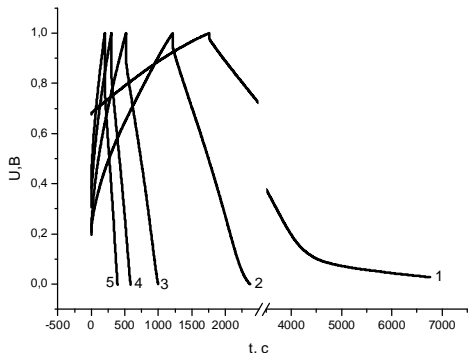


Рис. 4. Заряд-розрядні криві для  $C/$ лаз. опр.  $TiS_2$  при різних величинах струму: 1 – 0,001 А, 2 – 0,0025 А, 3 – 0,005 А, 4 – 0,0075 А, 5 – 0,01 А

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:

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

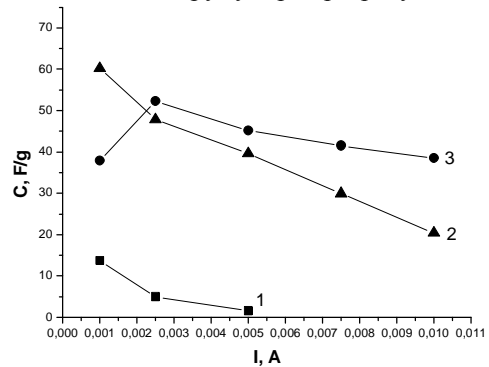
Загальна площа  $A$  під кривою заряд/розряду визначатиметься:

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

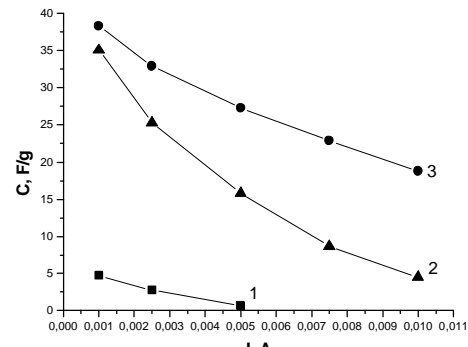
Таким чином, ми отримали вираз для розрахунку заряд/розрядної ємності досліджуваних матеріалів із результатів гальваностатичних вимірювань:

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

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



а

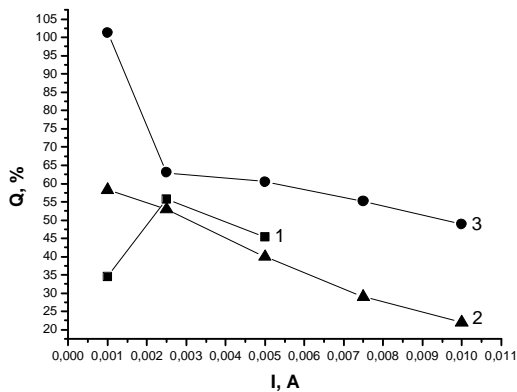


б

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

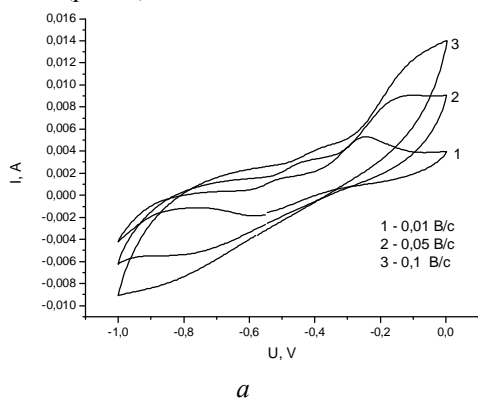
ємність композитного матеріалу C/TiS<sub>2</sub>, яка є більшою у порівнянні з ємністю вихідного TiS<sub>2</sub> при одних і тих же значеннях струму. Збільшення питомої ємності композиту має місце і при лазерному опроміненні TiS<sub>2</sub> як складової композиту. Крім того, воно стабілізує кулонівську ефективність (рис. 6).



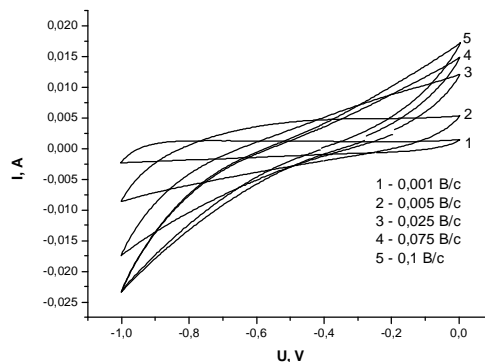
**Рис. 6.** Залежність кулонівської ефективності досліджуваних зразків (1 – TiS<sub>2</sub>, 2 – C/TiS<sub>2</sub>, 3 – C/лаз. опр. TiS<sub>2</sub>) від величин струму заряду/розряду.

Отримані результати можна пояснити зростанням провідності композиту у порівнянні з чистим TiS<sub>2</sub>, оскільки провідність одного з компонентів композиту (напопористого вуглецю) значно вища за провідність іншого компоненту (TiS<sub>2</sub>). Лазерне опромінення стабілізує розвинуту поверхню композиту шляхом нейтралізації вільних хімічних зв'язків і, таким чином, істотно зменшує інтенсивність фарадеївських 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.

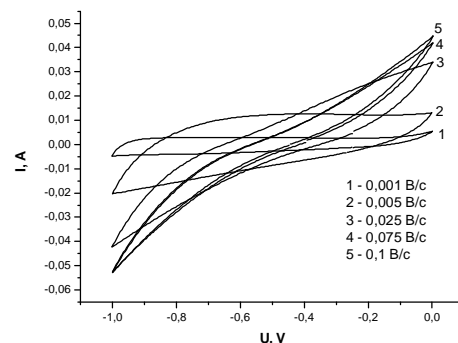
Для встановлення інтенсивності проходження електрохімічних реакцій були проведені потенціодинамічні дослідження з використанням зразків TiS<sub>2</sub>, C/TiS<sub>2</sub>, C/лаз. опр. TiS<sub>2</sub> при кімнатній температурі в діапазоні напруг -1,0-0 В і швидкостях сканування 0.001, 0.005, 0.025, 0.05, 0.1 В/с, відповідно (рис. 7).



**а**



**б**



**в**

**Рис. 7.** Потенціодинамічні криві для а) чистого TiS<sub>2</sub>, б) композиту C<TiS<sub>2</sub>>, в) композиту C<лаз. опр. TiS<sub>2</sub>>.

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:

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

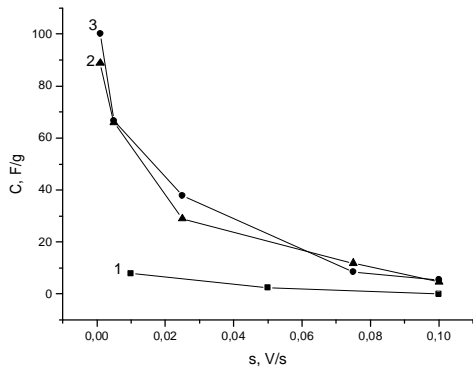
Враховуючи (11), отримаємо:

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

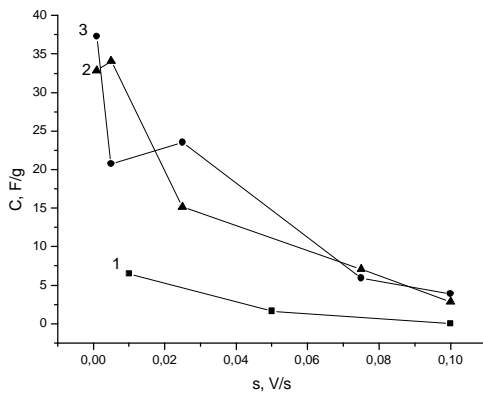
Таким чином, із виразу (13), знаючи корисну потужність циклу (площу під кривою) заряд/розряду, можна визначити зарядну та розрядну ємність комірки:

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

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

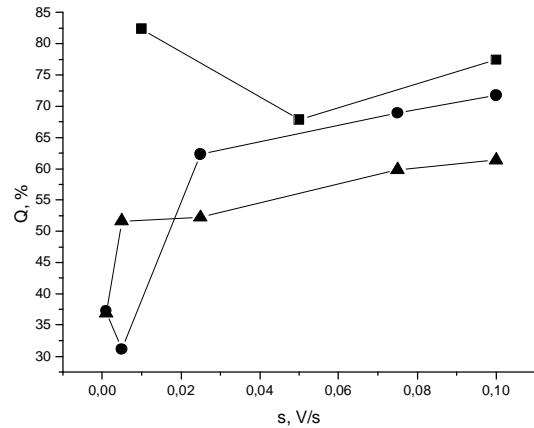


a



б

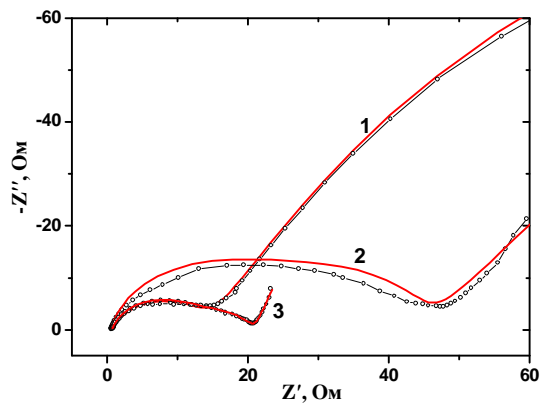
**Рис. 8.** Залежність зміни зарядної (а) та розрядної (б) ємності досліджуваних зразків (1 – чистого  $\text{TiS}_2$ , 2 – композиту  $\text{C}\langle\text{TiS}_2\rangle$ , 3 – композиту  $\text{C}\langle\text{лаз. опр. TiS}_2\rangle$ ) від швидкості сканування.



**Рис. 9.** Залежність зміни кулонівської ефективності досліджуваних зразків (1 – чистого  $\text{TiS}_2$ , 2 – композиту  $\text{C}\langle\text{TiS}_2\rangle$ , 3 – композиту  $\text{C}\langle\text{лаз. опр. TiS}_2\rangle$ ) від швидкості сканування.

Встановлено, що максимальне значення зарядної та розрядної питомої ємності матеріалу  $\text{C}\langle\text{TiS}_2\rangle$  відповідає швидкості сканування 2,5 мВ/с, причому, збільшення швидкості сканування призводить до зменшення ємності, що пов'язано із тим, що іони  $\text{K}^+$  не встигають деінтеркалювати з структури  $\text{C}\langle\text{TiS}_2\rangle$ .

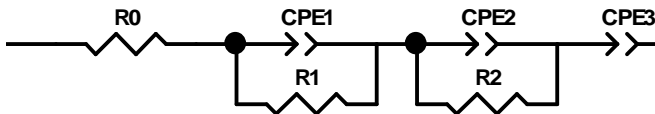
За допомогою імпедансних досліджень для зразків  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{C}\langle\text{TiS}_2\rangle$ ,  $\text{C}\langle\text{лаз. опр. TiS}_2\rangle$  отримали залежності, зображені на рис. 10.



**Рис. 10.** Діаграми Найквіста для електрохімічних систем на основі матеріалів  $\text{TiS}_2$  (1),  $\text{C}\langle\text{TiS}_2\rangle$  (2) та  $\text{C}\langle\text{лаз. опр. TiS}_2\rangle$  (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<sub>2</sub> (1), C/TiS<sub>2</sub> (2) та C/лаз. опр. TiS<sub>2</sub> (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 показ-

у 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<sub>2</sub> та C/TiS<sub>2</sub> елемент *CPE*<sub>3</sub> однозначно ідентифікується як елемент Варбурга (*CPE*<sub>3</sub>*P* становить 0,49 та 0,59 відповідно), то після лазерного опромінення з'являється ємнісна складова. Відхилення значень *CPE*<sub>1</sub>*P* від 0,5 пояснюється складністю морфології поверхні електродного матеріалу, його фрактальними властивостями, а також розкидом частинок за розмірами. Послідовно під'єднаний елемент *CPE*<sub>3</sub>, 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<sub>2</sub>>.

Значення ємності, визначене на основі аналізу

**Таблиця 1**

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

Матеріал	R <sub>0</sub> , Ом	R <sub>1</sub> , Ом	CPE <sub>1</sub> T	CPE <sub>1</sub> P	R <sub>2</sub> , Ом	CPE <sub>2</sub> T	CPE <sub>2</sub> P	CPE <sub>3</sub> T	CPE <sub>3</sub> P
TiS <sub>2</sub>	0,66	12,2	0,00046	0,84	147	0,0394	0,85	0,056	0,49
C/TiS <sub>2</sub>	0,49	22,5	0,00035	0,90	21,8	0,0029	0,84	0,197	0,59
C/лаз. опр. TiS <sub>2</sub>	0,64	10,7	0,00022	0,89	9,5	0,0061	0,68	1,11	0,79

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

Для всіх матеріалів ЕЕС включає в себе послідовно з'єднані опір R<sub>0</sub> (опір електроліту та, в незначній мірі, підвідних контактів), ланку R<sub>1</sub>–*CPE*<sub>1</sub> (моделює імпеданс проникнення йонів літію через границю розділу частинка / електроліт), ланка R<sub>2</sub> – *CPE*<sub>2</sub> (моделює процес переходу іонів Li<sup>+</sup> через подвійний електричний шар на границі розділу вуглець / електроліт) та елемент постійної фази *CPE*<sub>2</sub> (описує дифузію йонів Li<sup>+</sup> в частинках вуглецю та струмопровідної добавки). За величиною параметра *CPE*<sub>1</sub>*P* 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<sub>2</sub> та C/TiS<sub>2</sub> елемент *CPE*<sub>2</sub> характеризується чітко ємнісним змістом, а після лазерного опромінення параметр *CPE*<sub>2</sub>*P* становить 0,68, що очевидно, зумовлено змінами морфології поверхні частинок композиту і активізацією дифузійних процесів, що і визначає підвищення ймовірності перебігу фарадеївських процесів і появу складової

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 фарадеївських 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;

**Будзуляк 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, V. I. Rachiy, M. M. Kuzishin, Surface engineering and applied electrochemistry 49(1), 68 (2013).
- [2] Б.К. Остафійчук, Металофізика і новітні технології 32(6), 749 (2010).
- [3] Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, І.Ф. Миронюк, І.І. Григорчак, Наноматеріали в пристроях генерування і накопичення енергії. (ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету ім. В.Стефаника, Івано-Франківськ. 2007).
- [4] З.Б. Стойнов, Электрохимический импеданс (Наука, М.1991).
- [5] P.V. 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, Yavorskiy B.I.

## Electrochemical Properties of Composite Laser Irradiated $\text{TiS}_2$ / 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 ( $\text{TiS}_2$ ) stabilizes the Coulomb efficiency of electrochemical capacitor type.