

**Коцюбинський В.О., Миронюк І.Ф., Челядин В.Л., Остафійчук Б.К.,
Мокляк В.В., Груб'як А.Б.**

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІДРАТОВАНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Досліджено структуру та електрохімічні властивості гідратованого діоксиду титану, синтезованого контрольованим гідролізом тетрахлориду титану водним розчином хлористоводневої кислоти. При використанні отриманого ультрадисперсного анатазу в якості основи катодної композиції для модельних літєвих джерел струму (електроліт – 1М розчин LiBF_4 в γ -бутиролактоні) досягнуто значення питомої електричної ємності $640 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$. Виявлено, що при розряді модельних джерел струму в приповерхневій області катодного матеріалу окрім інтеркаляційного впровадження іонів літію протікає ряд електрохімічних реакцій, результатом яких є утворення літійвмісних фаз. Зафіксовано стабільний характер зміни величини коефіцієнта дифузії іонів літію в катодному матеріалі в процесі розряду. Зменшення значень коефіцієнту дифузії з ростом величини питомої поверхні матеріалу при однаковій ступені гідратованості передбачає домінування при струмоутворенні процесів іонного обміну та фазоутворення.

Ключові слова: гідратований діоксид титану, анатаз, електрохімічна інтеркаляція, коефіцієнт дифузії.

**Y.O. Kotsyubynsky, I.F. Myronyuk, V.L. Chelyadyn, B.K. Ostafiychuk,
V.V. Moklyak, A.B. Grub'yak**

SYNTHESIS, STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF HYDRATED TITANIUM DIOXIDE

The structure and electrochemical properties of hydrated titanium dioxide synthesized by the controlled hydrolysis of titanium tetrachloride by hydrochloric acid were investigated by complex of physical methods. Using obtained ultradispersed anatase as the base of cathode composition of model lithium power source (electrolyte – 1M of LiBF_4 in γ -butyrolactone) the value of the specific capacity about $640 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ was reached. Experimental results are caused by the complex character of electrochemical reactions that took place in the superficial layers of hydrated titania nanoparticles and contain as intercalation processes of lithium ions as lithium-containing phases formation. The decreasing of diffusion coefficient values (from $10^{-9} - 10^{-11}$ to $10^{-14} - 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) with the increasing of material specific surface values at the conditions of the same hydration degree is the evidence of ion exchanging and lithium-containing phases formation in the processes of current generation.

Keywords: hydrated titania, anatase, electrochemical intercalation, diffusion coefficient.

Вступ

Пошук шляхів підвищення енергоємності літєвих джерел струму (ЛДС), робота яких ґрунтується на інтеркаляційному механізмі, сьогодні здійснюється в напрямку розробки функціональних електродних наноматеріалів, що дозволяє ефективно використовувати як поверхневі, так і об'ємні позиції локалізації іонів Li^+ . Водночас важливою умовою є застосування дешевих та безпечних електродних матеріалів. При цьому на перший план виходять комплексні дослідження перебігу струмотворчих реакцій в електрохімічній системі та вивчення взаємного впливу всіх її чинників.

Для ефективного застосування нанодисперсного діоксиду титану в якості основи електродного матеріалу ЛДС необхідним є вивчення впливу умов синтезу, морфологічних особливостей та стану поверхні матеріалу на його електрохімічні властивості.

I. СИНТЕЗ ГІДРАТОВАНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ ТА МЕТОДИ ЙОГО ДОСЛІДЖЕННЯ

Дослідні зразки гідратованого діоксиду титану синтезували рідкофазним золь-гель методом. В охолодженій до температури $(0 \div -5)^\circ\text{C}$ водний розчин хлористоводневої кислоти густиною $1,18 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ малими порціями при неперервному перемішуванні вводили TiCl_4 . Температура

реакційного середовища при цьому не перевищувала (15±30)°С. Масове співвідношення між реагентами TiCl₄ / H₂O становило 1,4 : 1,0. Після завершення реакційного процесу густина середовища при температурі 20°С була рівною 1,515 г·см⁻³. В результаті реакції гідролізу отримувался розчин безхлорного [Ti(OH)₂ (OH)₂]²⁺. Конденсаційний процес стимулювався введенням водних розчинів NaHCO₃ або NaOH до досягнення заданого значення рН реакційного середовища, після чого золь витримувався протягом 3 год при 60-70°С. Умови синтезу серій дослідних зразків наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Умови синтезу гідратованих форм TiO₂

| № серії зразків | Коагулянт | рН середовища | Температура середовища, °С |
|-----------------|--------------------|---------------|----------------------------|
| 1 | NaHCO ₃ | 2,8 | 40 |
| 2 | NaHCO ₃ | 6,8 | 60 |
| 3 | NaOH | 7,2 | 60 |

Після коагуляції та осадження твердої фази суспензію наночастинок Після коагуляції та осадження твердої фази суспензію наночастинок промивали дистильованою водою до відсутності іонів Na⁺ та Cl⁻. Тип коагулянта, температура та значення водневого показника реакційного середовища визначатимуть фазовий склад та ступінь гідратованості отриманого матеріалу, його питому поверхню і морфологію частинок [1].

Дослідження структурних, морфологічних та електрохімічних властивостей отриманих наноматеріалів здійснювали методами дериватографічного аналізу (термічний аналізатор Netzsch Jupiter STA-449-F3), оптичної спектроскопії інфрачервоного діапазону (фур'є-спектрометр Thermo Nicolet), рентгеноструктурного аналізу (дифрактометр ДРОН-4-0.7, CuKα-анод, схема фокусування Брега-Брентано), хронопотенціометрії, імпедансної спектроскопії (амплітудно-частотний аналізатор Autolab PGSTAT 30-FRA 4.9.005) та трансмісійної електронної мікроскопії (JSM 2100F з приставкою для енергодисперсійної спектроскопії JED-2300F).

II. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для зразків отриманих при різних умовах синтезу досліджувався вплив умов температурних режимів висушування та прожарювання на фазовий стан та морфологічні характеристики діоксиду титану.

У випадку серії №1 отриманий при осадженні ксерогель висушувався на повітрі при температурах 30, 80 та 150°С. Виявлено, що матеріал після висушування при температурі 30°С є рентгеноаморфним, тоді як в зразках, прожарених при температурах 80 та 150°С наявні мотиви анатазної фази діоксиду титану (рис. 1).

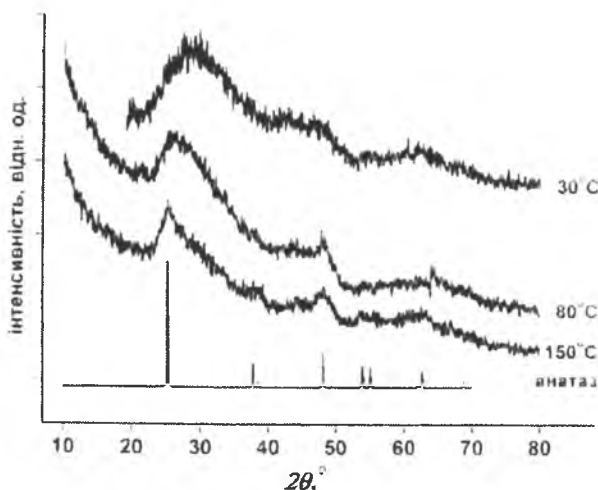


Рис. 1. Дифрактограми зразків серії №1 після сушіння протягом 2 год при температурах 30, 80 та 150°С (для порівняння подано еталонну дифрактограму анатазу ICSD #92363)

При дериватографічних дослідженнях виявлено, що всі матеріали цієї серії характеризуються втратою маси при нагріві до температури 300-400 °С, що свідчить про наявність зв'язаних молекул H₂O та хемосорбованих гідроксилів (рис. 2). Цьому сприяє розвинена питома поверхня зразків, яка для матеріалу, висушеного при температурі 80 °С, становить 184 м² · г⁻¹.

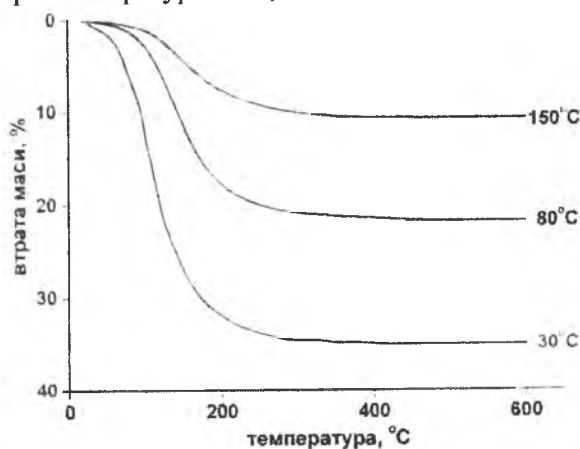


Рис. 2. Результати термогравіметричного аналізу зразків системи №1 після сушіння при температурах 30, 80 та 150 °С

Результати узагальнення даних дериватографічного аналізу зразків серії №1 представлено у таблиці 2. Виявлено, що для матеріалу, просушеного при температурі 80 °С, вміст води становить 1,25 моль на формульну одиницю діоксиду титану.

Таблиця 2

Фізичні характеристики зразків серії №1

| Температура висушування матеріалу, °С | Втрата води, мас. % | Число <i>n</i> молекул води на формульну одиницю TiO ₂ |
|---------------------------------------|---------------------|---|
| 30 | 35,3 | 2,42 |
| 80 | 21,9 | 1,25 |
| 150 | 10,7 | 0,53 |

Рентгеноструктурні дослідження зразків серії №1 висушених при 80 °С після відпалу при температурі 200, 400, 600 °С впродовж 2 год дозволяють більш детально з'ясувати особливості фазових трансформацій матеріалу (рис. 3). Кристалізація рентгеноаморфного анатазу завершується за температури 400 °С, що відповідає даним дериватографічного аналізу (рис. 2). Ріст температури відпалу викликає збільшення усереднених розмірів областей когерентного розсіювання (ОКР) анатазної фази від 3-5 нм до 10 нм. Після відпалу наноматеріалу при температурі 600 °С з'являються зародки фази брукіту.

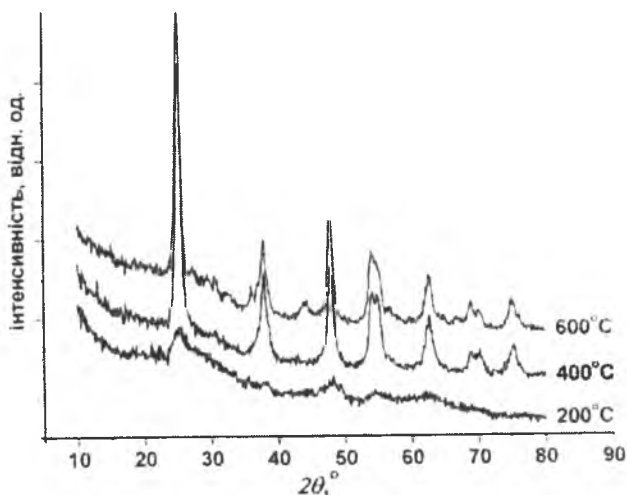


Рис. 3. Дифрактограми зразків серії №1 висушених на повітрі при температурі 80 °С та прожарених при температурах 200, 400, 600 °С впродовж 2 годин

Дегідратація та кристалізація матеріалів серії №1 знаходить відображення і на спектрах поглинання інфрачервоного діапазону (рис. 4).

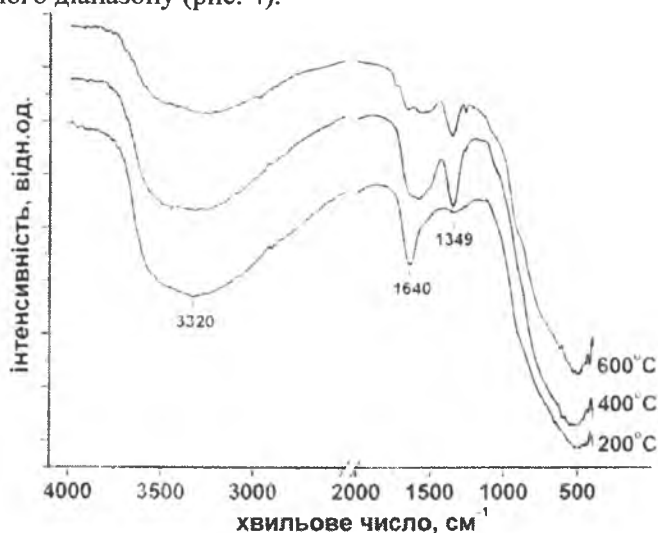


Рис. 4. ІЧ спектри зразків серії №1 висушених на повітрі при температурі 80°C та відпалених при температурі 200, 400, 600°C протягом 2 годин

Збільшення температури відпалу викликає зсув, зниження інтенсивності та зникнення адсорбційної смуги з максимумом при 1640 см⁻¹, що свідчить про повне усунення після термообробки при температурі 600°C сорбованих недисоційованих молекул H₂O. Водночас зменшується інтенсивність широких смуг з максимумом в околі 3320-3220 см⁻¹, які характерні для ІЧ спектрів оксидів з розвиненою поверхнею і є свідченням хемосорбованих на поверхні частинок гідроксильних груп [2]. Адсорбційні смуги з максимумами при 1349, 1354 та 1563 см⁻¹ на спектрах зразків, відпалених при температурах 400 та 600°C згідно [3] можна поставити у відповідність коливним модам зв'язку С-О для карбоксильних груп бідентатно або монодентатно хемосорбованих на поверхні TiO₂. Широкий пік з максимумом при 528 см⁻¹ об'єднує характеристичні для анатазу моли при 144, 398, 518 і 639 см⁻¹ [4].

При синтезі зразків серії №2, як і серії №1, в якості коагулянта також був застосований розчин NaHCO₃, проте сам процес відбувався при порівняно вищій температурі (до 60 °C) і досягненням значення реакційного середовища рН=6,8. Виявлено, що отриманий гель, висушений при температурі 80°C володіє структурними мотивами анатазу (рис. 5).

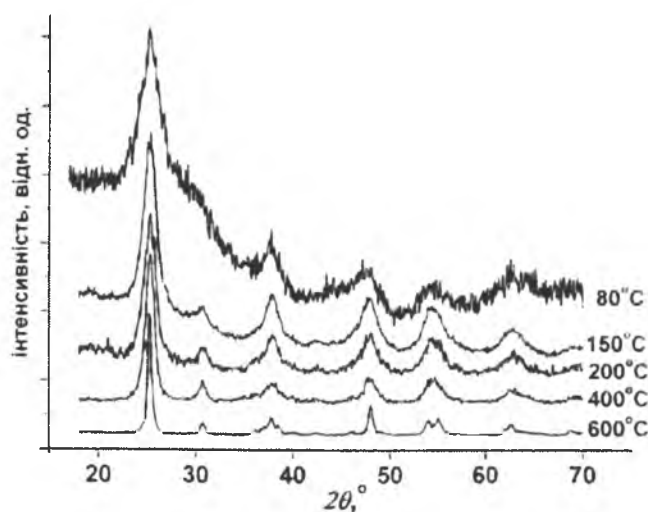


Рис. 5. Дифрактограми зразків серії №2, отриманих прожарюванням гелю при температурах 80, 150, 200, 400, 600°C протягом 2 годин

Після прожарювання порошкового наноматеріалу при температурі 150°C було отримано ультрадисперсний діоксид титану – суміш фаз анатазу та брукіту з відносним вмістом відповідно

77,2±3,8 та 22,8±1,5 об.%. Для фази анатаз даного матеріалу ОКР має еліпсоїдоподібну форму з усередненими розмірами 5x3 нм. Розмір ОКР для фази брукіту становить 3 нм, причому їх форма близька до сферичної. Виявлено, що двофазний стан системи анатаз / брукіт зберігається до температури відпалу 600 °С, при незначній зміні співвідношення вмісту фаз. З ростом температури відпалу наноматеріалу спостерігається близький до лінійного ріст розмірів ОКР для фази анатазу, який після термообробки при температурі 600 °С становить близько 20 нм вздовж осі еліпсоїда.

Дериватографічні дослідження матеріалу, отриманого просушуванням гелю при температурі 150 °С, виявили стадійний характер дегідратації (рис. 6). Перший етап, при якому швидкість дегідратації максимальна, а втрата маси становить близько 5%, закінчується при температурі близько 130 °С і відповідає усуненню фізично адсорбованої води. Другий етап триває до температури 400 °С і супроводжується усуненням хемосорбованих гідроксильних груп [5]; втрата маси при цьому становить близько 4%. Останній етап (400-600 °С) відповідає усуненню з матеріалу карбонатів, сформованих в процесі синтезу при розкладі NaHCO_3 . Склад наноматеріалу зразків серії №2 після відпалу при температурі 150 °С – $\text{TiO}_2(0,5\text{H}_2\text{O})$.

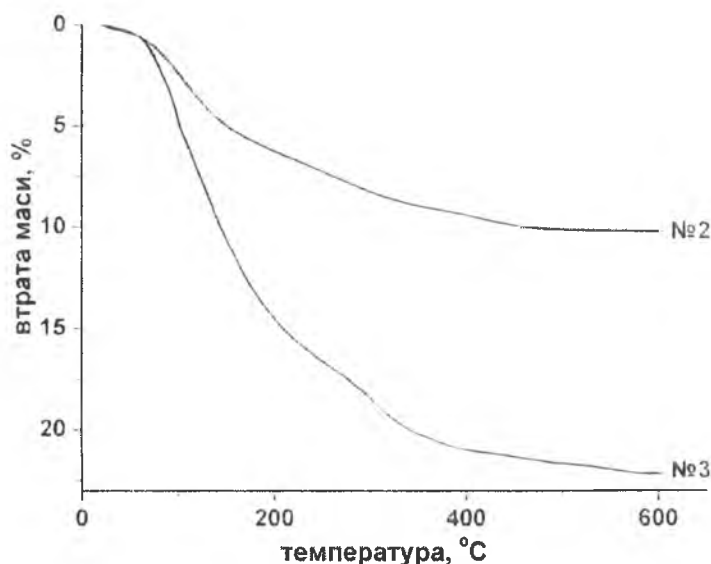


Рис.6. Результати термогравіметричного аналізу зразків серій №2 та №3

В ІЧ спектрах зразків цієї серії також присутній інтенсивний пік при 1360 см^{-1} , який відповідає коливним модам $\nu(\text{C-O})$ [6]. Для даної серії зразків характерною є наявність молекулярної води, про що свідчить широка область поглинання в околі $3200\text{-}3400\text{ см}^{-1}$, яка відповідає модам коливань $\nu(\text{H-O})$ [7]. Окрім того наявні структурно зв'язані OH^- групи, що проявляється появою піку з максимумом при 1628 см^{-1} [8].

Принциповою відмінністю серії №3 є застосування в якості коагулянта водного розчину NaOH при досягненні значень рН реакційного середовища близьких до випадку синтезу зразків серії №2. Втрата маси для попередньо просушених при температурі 80 °С зразків даної серії становить близько 22 % (рис.6), що відповідає складу матеріалу $\text{TiO}_2(1,25\text{H}_2\text{O})$. Вихідний наноматеріал після сушіння при температурі 80 °С є рентгеноаморфним з структурними мотивами анатазу. Результати структурних досліджень вихідного та прожарених протягом 2 год при температурах 200, 300 та 600 °С зразків серії №3 показано на рис. 7. Для всіх температур відпалу інших кристалічних фаз, окрім анатазу, не виявлено. Питома поверхня зразка серії №3, висушеного при температурі 80 °С, становить $240\text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Для ІЧ спектрів матеріалу $\text{TiO}_2(1,25\text{H}_2\text{O})$, отриманого прожарюванням гелю при температурі 80 °С, також характерними є широкі смуги поглинання в околі 1630 та 3200 см^{-1} , які відповідають поглинанню коливними модами OH^- зв'язків для адсорбованих недисоційованих молекул H_2O ($\delta\text{-H}_2\text{O}$) та хемосорбованих структурних гідроксильних груп ($\nu\text{-OH}$) відповідно (рис. 8).

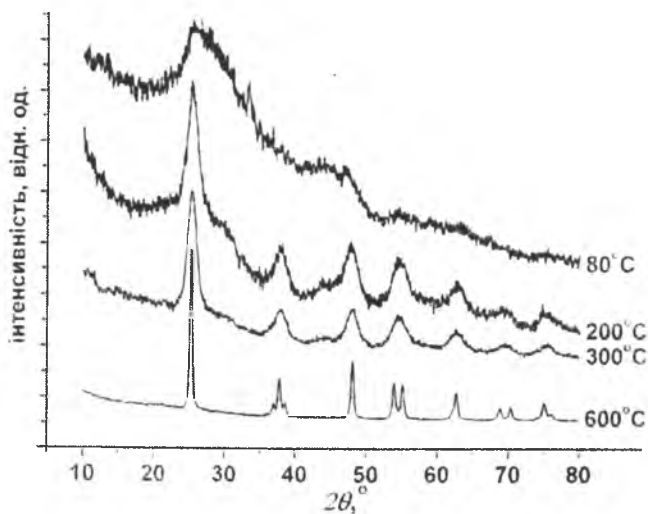


Рис. 7. Дифрактограми зразків серії № 3, отриманих термообробкою гелю при температурах 80, 200, 300 та 600°C протягом 2 годин

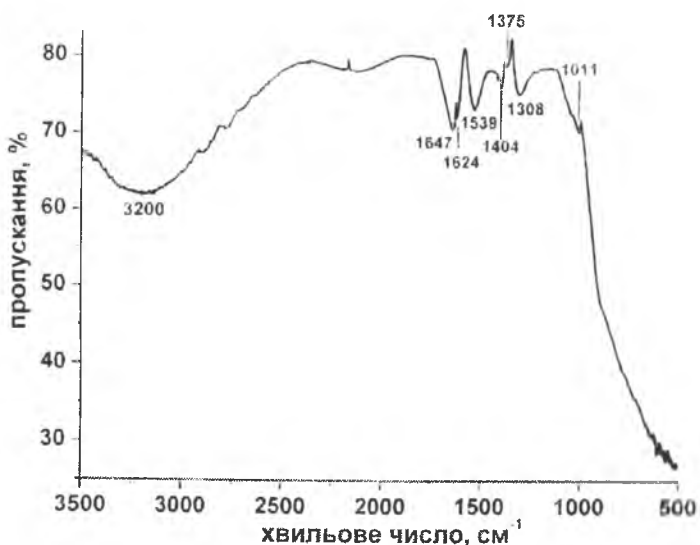


Рис. 8. ІЧ спектри зразка серії №3 загального хімічного складу $\text{TiO}_2 \cdot (1.25\text{H}_2\text{O})$

Чіткий пік з максимумом 1624 cm^{-1} відповідає асиметричним коливанням модом карбоксилатних груп, хемосорбованих на поверхні TiO_2 [9]. Смугу з максимумом при 1539 cm^{-1} можна співставити з резонансним поглинанням молекулами хемосорбованих монодентатних карбонатів [10].

Асиметричні та симетричні коливні моди зв'язку COO^- на ІЧ-спектрі фіксуються у вигляді смуг поглинання з максимумами при 1520 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ та 1404 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ [11]. Смуги з максимумом на 1404 cm^{-1} спостерігається за наявності в матеріалів площинних зв'язків O-H-O [12]. Про наявність в досліджуваному матеріалі зв'язків C-O свідчить поява в спектрі смуги поглинання з максимумом при 1308 cm^{-1} [13]. Смуга при 1011 cm^{-1} може також бути пов'язана з присутністю в матеріалі карбонатних груп C-O [12]. Дегідратація проявляється на ІЧ-спектрах матеріалів цієї серії зменшенням інтенсивності широкої смуги поглинання в околі $3800\text{-}2650 \text{ cm}^{-1}$ і зміщенням її максимуму з 3390 (вихідний зразок) до 3220 cm^{-1} (відпал при $200 \text{ }^\circ\text{C}$) та 3160 cm^{-1} (відпал при температурі $300 \text{ }^\circ\text{C}$). Водночас знижується інтенсивність смуги в околі 1635 cm^{-1} причому спостерігається її зміщення в довгохвильову область спектру.

Метою наступного етапу роботи була перевірка ефективності застосування гідратованих форм діоксиду титану $\text{TiO}_2(n\text{-H}_2\text{O})$ в якості основи катодного матеріалу літєвих джерел струму (ЛДС).

Католи ЛДС готувалися шляхом запресування суміші синтезованого наноматеріалу (90 мас.%) / ацетиленова сажа (8 мас.%) / тефлон (2 мас.%) у струмознімач (нікелеву сітку). У якості електроліту застосовувався 1М розчин LiBF_4 в γ -бутиролактоні. Анодом служив металічний літій. Для детального дослідження перебігу процесів струмоутворюючих реакцій в електрохімічній системі

розряд комірки здійснювали у гальваностатичному режимі при густині струму $C/250$. Характеристиками процесу розряду є ступінь впровадження x (кількість молів іонів літію, перенесених через електроліт в перерахунку на формульну одиницю гідратованого діоксиду титану) та питома електрична ємність C ($\text{mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$).

На розрядній кривій отриманій для ЛДС з катодом на основі зразків наноматеріалу серії №1, отриманого шляхом термообробки ксерогелю при температурі 80°C , якісно простежуються три етапи процесу розрядки джерела – $0 < x < 0,6$; $0,65 < x < 2,0$ та $x > 2,0$ (рис. 9).

Для вивчення кінетичних характеристик процесу розряду макети літєвих джерел струму досліджувалися методом спектроскопії електродного імпедансу. Годографи імпедансу в координатах Найквіста $Z' - Z''$ ($Z' = \text{Re}Z$ і $Z'' = \text{Im}Z$) отримувались для різних значень ступеня впровадження x . Зафіксована на розрядній кривій етапність простежується і на отриманих діаграмах Найквіста (рис. 10).

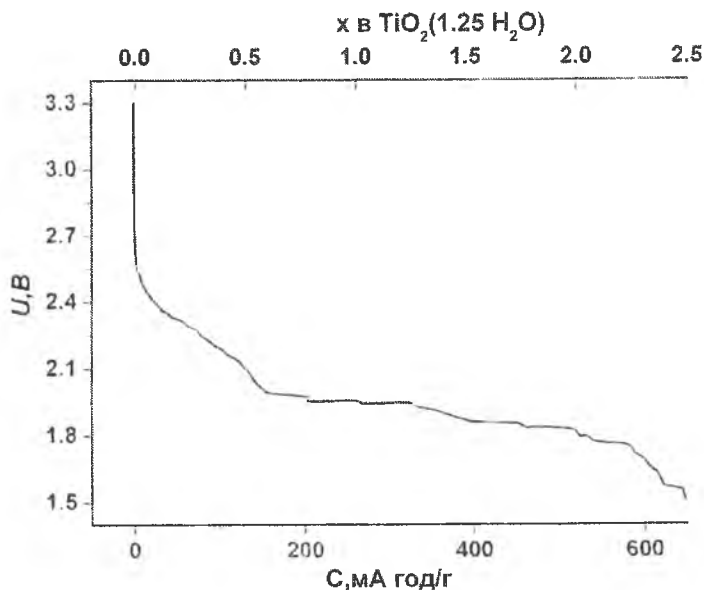


Рис. 9. Розрядна крива модельного ЛДС з катодом на основі $\text{TiO}_2(1,25 \text{H}_2\text{O})$

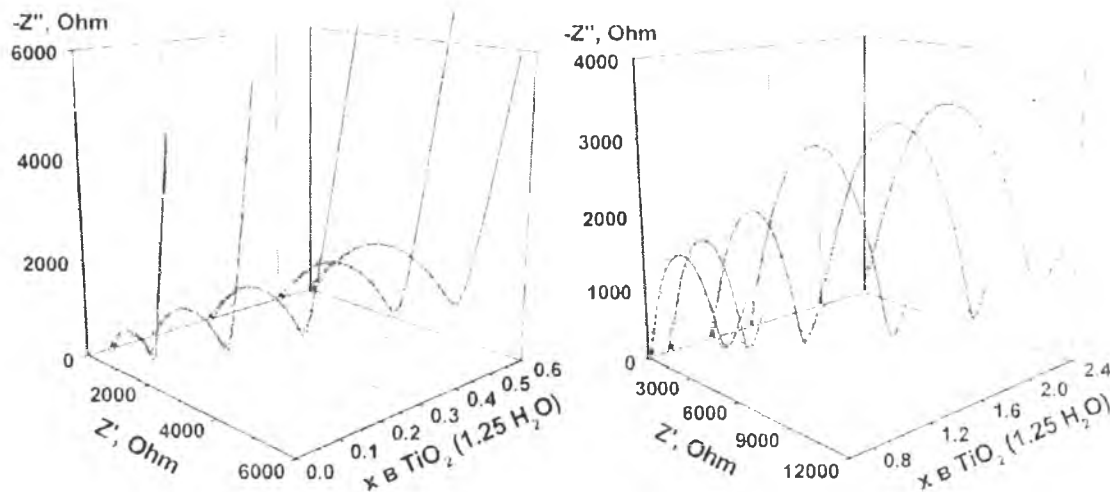


Рис. 10. Діаграми Найквіста для модельних ЛДС з катодами на основі $\text{TiO}_2(1,25 \cdot \text{H}_2\text{O})$ для різних значень, ступеня впровадження x ; точки – експеримент, лінія – результат моделювання

Оптимальні результати при фітінгу експериментальних кривих Найквіста були отримані при застосуванні еквівалентної схеми (ЕЕС), базованої на моделі Войта [14], яка описує іонну провідність твердотільних систем за умови негомогенності їх електричних властивостей (рис. 11). Вибір типу ЕЕС відповідає даним [15], де схеми такого типу пропонуються для моделювання процесу утворення на електродах ЛДС додаткового шару з продуктів електрохімічних реакції між складовими електродами та

електроліту. Загальний вигляд ЕЕС не модифікується для всього процесу, проте змінюється фізичний зміст її складових компонент.



Рис. 11. ЕЕС використана для апроксимації діаграм Найквіста, отриманих для макетів ЛДС з катодами на основі $\text{TiO}_2(1,25 \cdot \text{H}_2\text{O})$ та $\text{TiO}_2(0,5 \cdot \text{H}_2\text{O})$

На першому етапі ($0 < x \leq 0,6$) процесу ЕЕС включає в себе послідовно з'єднані опір R_0 (опір електроліту), ланку R_1 - CPE_1 (моделює імпеданс дифузійного проникнення іонів літію через границю розділу частинка / електроліт та їх подальшої дифузії в частинці), ланку R_2 - CPE_2 (моделює процес переходу іонів Li^- через подвійний електричний шар на границі розділу частинка / електроліт) та елемент постійної фази CPE_3 (має зміст адсорбційної ємності) [16]. Стадійність процесу пов'язана з блокуванням поверхні катодного матеріалу шаром продуктів взаємодії іонів літію з компонентами електроліту. При $x > 0,65$ іони літію перед проникненням в катодний матеріал сорбуються на поверхні шару, що складається з частинок фториду, карбонату та гідрооксиду літію. Елемент CPE_1 описуватиме в цьому випадку дифузійний рух Li^+ в каналах і порах матеріалу, про що свідчить величина параметра CPE_1P (0,55-0,60). Відхилення значень CPE_1P від 0,5 пояснюється складністю морфології поверхні катодного матеріалу, а також розкидом первинних і вторинних (агломерати) частинок за розмірами. За цих умов CPE_1T має зміст коефіцієнта Варбурга для дифузійного імпедансу. Тип з'єднання «паралельно підключені опір і елемент Варбурга» відповідає напівнескінченній дифузії в сферичні частинки [17]. Елемент CPE_3 на цьому етапі описує дифузію іонів Li^+ у твердотільному шарі з іонним типом провідності.

Коефіцієнт дифузії Li^+ в матеріалі для першого етапу процесу, розрахований за методикою [16], спадає з ростом ступеня впровадження, що пояснюється наростанням сил електростатичного відштовхування між інтеркальованими частинками літію (рис. 12). На початку другого етапу коефіцієнт дифузії D знову зростає, що відповідає початку формування частинок LiF та їх об'єднанню в суцільний шар. Спад величини D впродовж перебігу другого етапу процесу ($0,65 < x < 2,0$) можна пов'язати з ростом товщини поверхневого шару. Зафіксоване збільшення коефіцієнту дифузії на фінальній стадії розряду ($x > 2,0$) пояснюється активізацією процесів переносу заряду по границях зерен пасивуючої плівки.

Із зразків серії №2 для тестування в якості основи катоду ЛДС був вибраний нанорозмірний діоксид титану анатазанної модифікації відпалений при температурі 150°C , склад якого згідно дериватографічних даних можна записати $\text{TiO}_2(0,5 \cdot \text{H}_2\text{O})$. Розрядна крива ЛДС з катодом на його основі представлена на рис. 13.

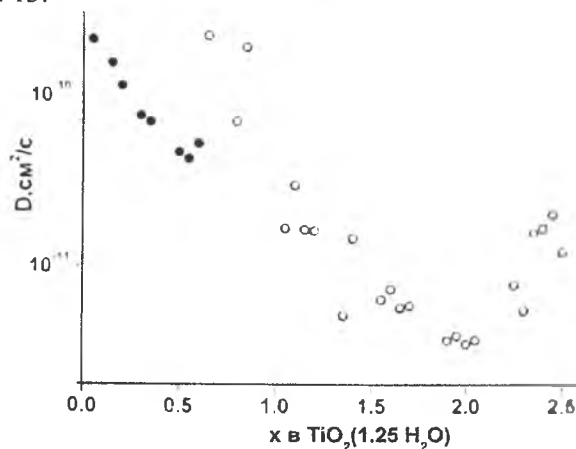


Рис. 12. Залежність коефіцієнту дифузії іонів літію в катодному матеріалі на основі $\text{TiO}_2(1,25 \cdot \text{H}_2\text{O})$ від різних значень ступеня впровадження x

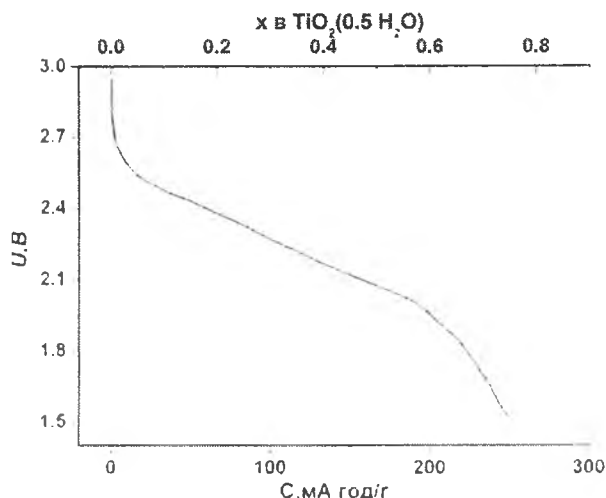


Рис. 13. Розрядна крива модельного ЛДС з катодом на основі нанорозмірних частинок $\text{TiO}_2(0,5 \text{ H}_2\text{O})$ анатазної модифікації

Для даного зразка хід годографів імпедансу змінюється при $x = 0,45$, набуваючи вигляду, характерного для другого етапу розряду ЛДС з катодом на основі зразка серії №1 (рис. 12). Проте, вже при $x = 0,65$ діаграми Найквіста знову змінюються, залежність $Z''(Z')$ монотонно спадає зі зменшенням частоти.

Отримані діаграми Найквіста до значень ступеня впровадження $x=0,55$ описуються ЕЕС, наведеною на рис. 14, причому фізичний зміст компонент схеми зберігається. При значеннях ступеня впровадження $0 < x \leq 0,35$ іони літію перед проникненням в матеріал сорбуються на поверхні частинок катодного матеріалу. За цих умов елемент CPE_3 має зміст сорбційної ємності, в той час як CPE_1 продовжує описувати дифузію літію в діоксиді титану, що логічно узгоджується з ростом опору стадії переносу заряду R_1 . Вплив на хід діаграм Найквіста чинитиме процес формування на поверхні катодного матеріалу плівки продуктів реакцій взаємодією Li^- з продуктами розкладу електроліту. При значеннях $0,35 < x \leq 0,5$ поверхня катодного матеріалу повністю блокується ними і CPE_3 набуває змісту імпедансу Варбурга процесу дифузії іонів літію по границях зерен твердотілого шару з іонним типом провідності, який покриває катод. Для значень ступеня впровадження $x \geq 0,65$ елемент CPE_3 зникає, дифузійні процеси припиняються, струмоутворення відбувається тільки за рахунок перебігу на катоді електрохімічних реакцій формування літійвмісних фаз. Цей етап супроводжується появою нових границь розділу, що пояснює включення в склад ЕЕС додаткових R-C ланок.

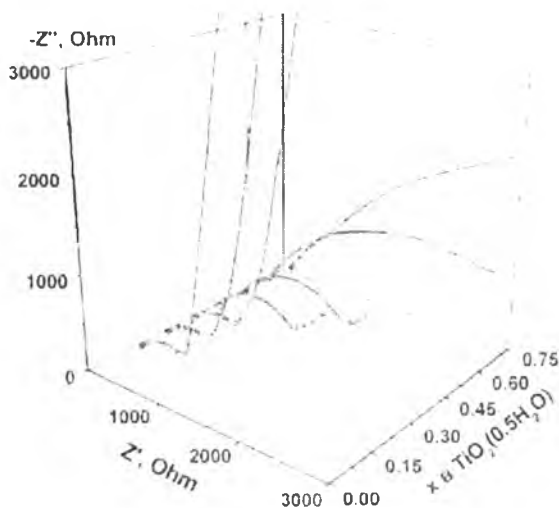


Рис. 14. Діаграми Найквіста для модельних ЛДС з катодами на основі $\text{TiO}_2(0,5 \text{ H}_2\text{O})$ для різних значень ступеня впровадження x : позначення крапка відображає експериментальні дані, лінія – дані моделювання

Виявлено, що для значень ступенів впровадження $0 < x < 0,35$ спостерігається перебіг двох кінетичних процесів, що відповідають дифузійному перенесенню Li^+ в об'ємі та по границях частинок TiO_2 та, ймовірно, в частинках брукіту. Абсолютні значення коефіцієнту дифузії лежать в діапазоні 10^{-9} - 10^{-11} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (рис. 15). Після блокування поверхні матеріалу пасивуючою плівкою інтеркаляція в діоксиді титану припиняється, а дифузія іонів літію продовжується в зернах LiF .

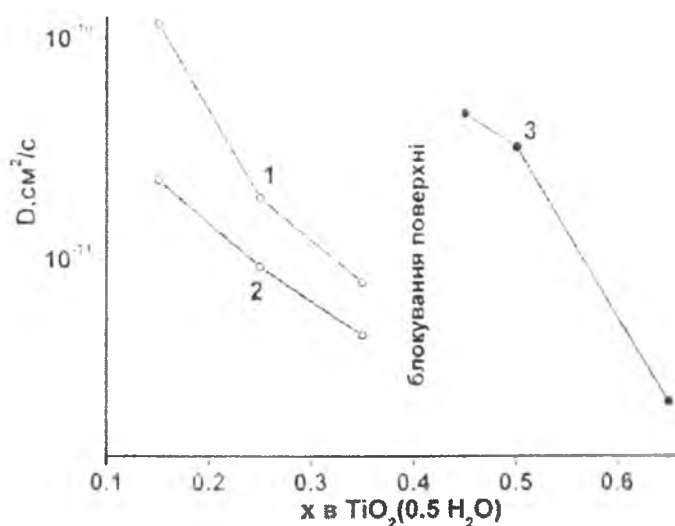


Рис. 15. Коефіцієнт дифузії іонів Li^+ в катодному матеріалі на основі $\text{TiO}_2(0,5 \text{ H}_2\text{O})$ для різних значень ступеня впровадження x

Розрядні криві, отримані для ЛДС на основі зразків серій №1 (рис. 9) та №3 (рис. 16) близькі по характеру зміни напруги відкритого кола з ростом ступеня впровадження. Для обох випадків при розряді макета ЛДС досягнуто близьких значень питомих ємностей. Зафіксована деяка відмінність у величинах напруги відкритого кола, при яких на розрядних кривих фіксується плато 1,9 В та 2,2 В для ЛДС на основі зразків серій №1 та №3 відповідно.

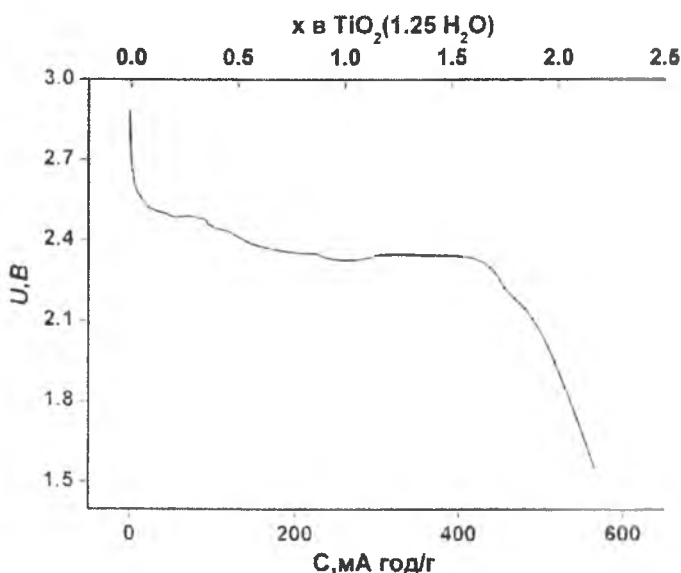


Рис. 16. Розрядна крива модельного ЛДС з катодом на основі $\text{TiO}_2(1,25 \text{ H}_2\text{O})$

Для ЛДС на основі зразка серії №3 також виявлено етапність зміни ходу годографів імпедансу, проте, порівняно з серією №1 зафіксовано ряд характерних відмінностей. В даному випадку ріст півкола в високочастотній області, що відповідає кінетичній складовій переносу заряду, припиняється вже при $x = 0,4$, після чого радіус півкола, пропорційний опорі стадії переносу заряду, зменшується (рис. 17).

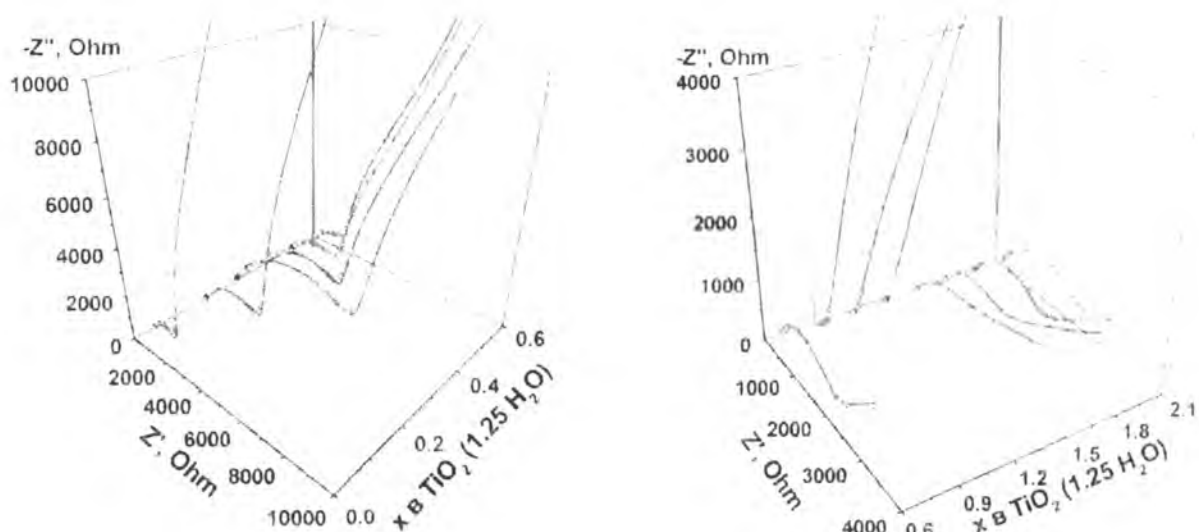


Рис. 17. Діаграми Найквіста для модельних ЛДС з катодами на основі $\text{TiO}_2(1,25 \cdot \text{H}_2\text{O})$ для різних значень ступеня впровадження x : позначення «точка» – експеримент, «лінія» – результат моделювання

Кутовий коефіцієнт нахилу прямолінійної ділянки в низькочастотній області зменшується до $x = 0,4$ після чого змінюється мало, приймаючи в усіх випадках значення більші 1. Діапазон $x = 0,65 - 0,85$ можна вважати перехідною зоною, на розрядній кривій йому відповідає ділянка з сталою напругою відкритого кола. Для опису було застосовано ту ж ЕЕС, що і для попередніх випадків (рис. 11). До значень $x < 1,3$ ланка $CPE_2 - R_2$ включає емність подвійного електричного шару на границі розділу катодний матеріал / електроліт та опір стадії переносу заряду, а елемент CPE_3 має зміст сорбційної емності. Для цього діапазону ступеней впровадження CPE_1 має зміст імпедансу Варбурга, який описує як дифузію Li^+ в TiO_2 (до $x = 0,6 - 0,7$) так і, частково, процес формування твердотільного іонопровідного шару на поверхні катоду. При $x = 1,5 - 1,6$ складова адсорбційної емності зникає, а CPE_3 набуває змісту імпедансу Варбурга. Для $x = 1,5 - 2,1$ поверхня повністю блокується, в системі фіксується існування тільки однієї границі розділу.

Одночасний перебіг декількох процесів в системі зумовлює труднощі у розділенні їх вкладів та визначенні кінетичних характеристик. Виявлено, що для всього досліджуваного діапазону низькочастотну частину ($\omega \geq 0,25$ Гц) залежності $ReZ(\omega^{-1/2})$ можна представити як суперпозицію двох лінійних ділянок, кутовий коефіцієнт нахилу яких чисельно рівний коефіцієнту Варбурга σ [18]. На залежності $\sigma(x)$ чітко фіксується зазначена вище стадійність (рис. 18, а). Початкові значення коефіцієнту дифузії для цього випадку аналогічні серії №1, але спадають до значень приблизно $10^{14} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при значенні $x \approx 1$ (рис. 18, б).

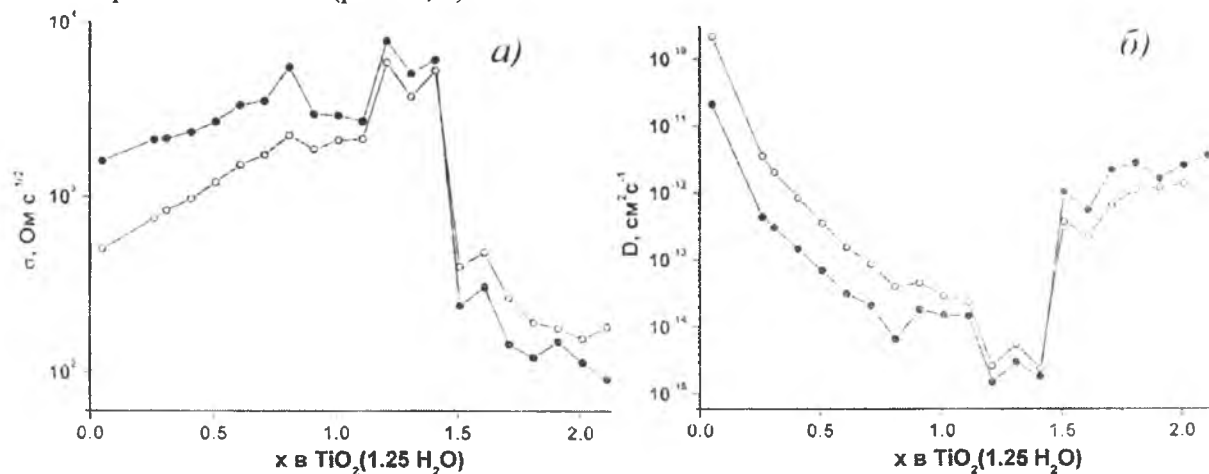
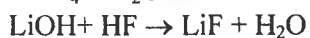


Рис. 18. Залежність коефіцієнтів Варбурга (а) та дифузії (б) для процесів переносу заряду при розряді модельних ЛДС з катодами на основі $\text{TiO}_2(1,25 \cdot \text{H}_2\text{O})$

Після покриття катоду пасивуючою плівкою значення D зростають і стабілізуються на рівні $10^{12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Цей результат є наслідком найвищого серед досліджуваних серій зразків ступеня дисперсності матеріалу при умові його слабкої агрегатованості. При розряді до значень $x \approx 0,6-0,7$ відбувається заповнення всіх доступних для локалізації Li^+ позицій в кристалічній структурі частинки, що супроводжується ростом їх електростатичної взаємодії.

Комплекс отриманих експериментальних даних можна пояснити, побудувавши наступну модель. Виходячи з даних ІЧ-спектроскопії можна зробити висновок, що домінуючими для усіх матеріалів є хемосорбовані на поверхні ОН групи. При значеннях питомої поверхні матеріалу в околі $200-250 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ оціночні значення поверхневої густини хемосорбованих ОН груп становлять $0,1-0,15 \text{ нм}^{-2}$. Реальність результатів підтверджується даними роботи [19], в якій для повністю гідроксильованої поверхні анатазу встановлено значення поверхневої густини $12-14 \text{ ОН} \cdot \text{нм}^{-2}$. Таким чином, поверхня матеріалу залишається відкритою для доступу Li^+ . Окрім цього, в матеріалі присутня фізично зв'язана вода. Після компонування ЛДС адсорбовані в порах та каналах структури катодного матеріалу молекули H_2O потрапляють в електроліт, де дисоціюватимуть. Відомо, що сіль LiBF_4 сольватує у розчині γ -бутирилактону (ГБЛ) з утворенням комплексів $[\text{Li}(\text{ГБЛ})_2]^+$ чи $[\text{Li}(\text{ГБЛ})_3]^+$ [20]. Густина ГБЛ становить $1300 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, тобто в 1М розчині LiBF_4 15-25% молекул γ -бутирилактону зв'язані в складі сольватаційних комплексів. Додатково відбувається збагачення електроліту літієм в результаті розчинення анода при розряді. Позитивно заряджені комплекси $[\text{Li} - \text{ГБЛ}]$ поблизу катоду взаємодіють з протонами, що спричиняє розкриття лактонових кілець з приєднанням протонів та іонів літію до обірваних зв'язків кисню чи вуглецю та утворенням ефірних чи складноефірних груп [21]. Водночас при взаємодії протонів з ОН групами утворюватимуть молекули H_2O . Високоімовірним є взаємодія вільних іонів літію з групами BF_4^- в електроліті з утворенням солі LiBF_4 та, в присутності води, її гідратованої форми $\text{LiBF}_4(\text{H}_2\text{O})$. Таким чином, поблизу катоду протікає ряд хімічних реакцій, кінцевим продуктом яких є LiF [22]:



Ця модель підтверджується експериментально зафіксованими змінами фазового складу катодного матеріалу в процесі розряду ЛДС. Зокрема, для у випадку струмоутворення електрохімічного джерела струму, виготовленого на основі $\text{TiO}_2(1,25 \text{ H}_2\text{O})$ із серії №1 при $x = 1$ фіксується наявність фази LiF , яка при $x = 2,5$ стає домінуючою і повністю покриває катод (рис. 19).

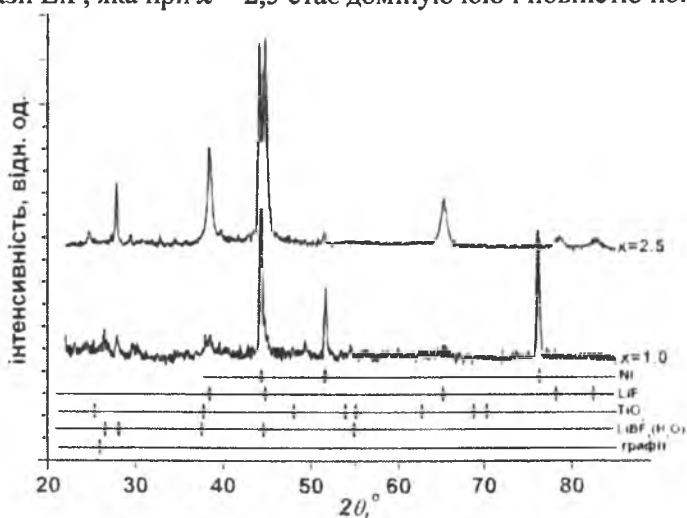


Рис. 19. Дифрактограми катодів ЛДС, виготовлених на основі $\text{TiO}_2(1,25 \text{ H}_2\text{O})$ для ступеней впровадження $x = 1,0$ та $x = 2,5$.

Аналогічні результати було отримано при вивченні фазового складу катодів на основі зразків серій №2 (рис. 20) та №3 (рис. 21). Характерною особливістю катодного матеріалу на основі $\text{TiO}_2(0,5 \cdot \text{H}_2\text{O})$ при величині ступеня впровадження $x = 0,75$ є наявність фази $\text{LiBF}_4(\text{H}_2\text{O})$. Для обох систем фіксується наявність фаз LiF та графітзованої сажі.

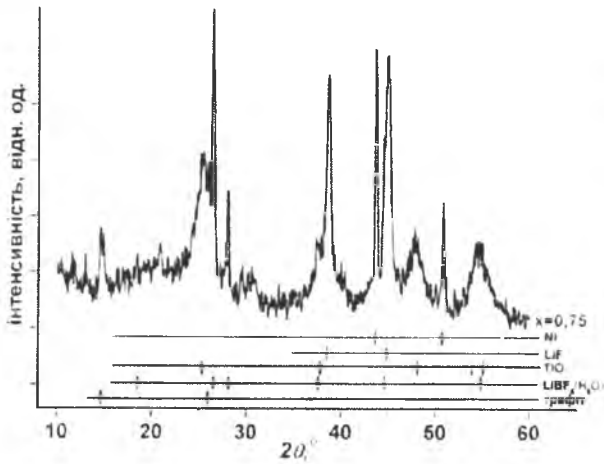


Рис. 20. Дифрактограма катоду ЛДС, виготовленого на основі $\text{TiO}_2(0,5 \cdot \text{H}_2\text{O})$ для ступеня впровадження $x = 0,75$

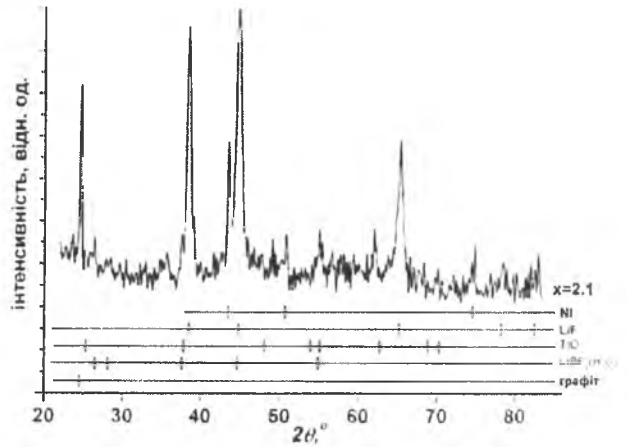


Рис. 21. Дифрактограма катоду ЛДС, виготовленого на основі $\text{TiO}_2(1,25 \cdot \text{H}_2\text{O})$ для ступеня впровадження $x = 2,1$

Додатковим підтвердженням формування суцільної плівки фази LiF на поверхні частинок катодного матеріалу ЛДС на основі $\text{TiO}_2(1,25 \cdot \text{H}_2\text{O})$ (зразок серії №3, сушіння при 80°C) є дані мікрорентгенівських флуоресцентних спектроскопічних досліджень катоду при значенні ступеня впровадження іонів літію $x = 2,1$ (рис. 22).

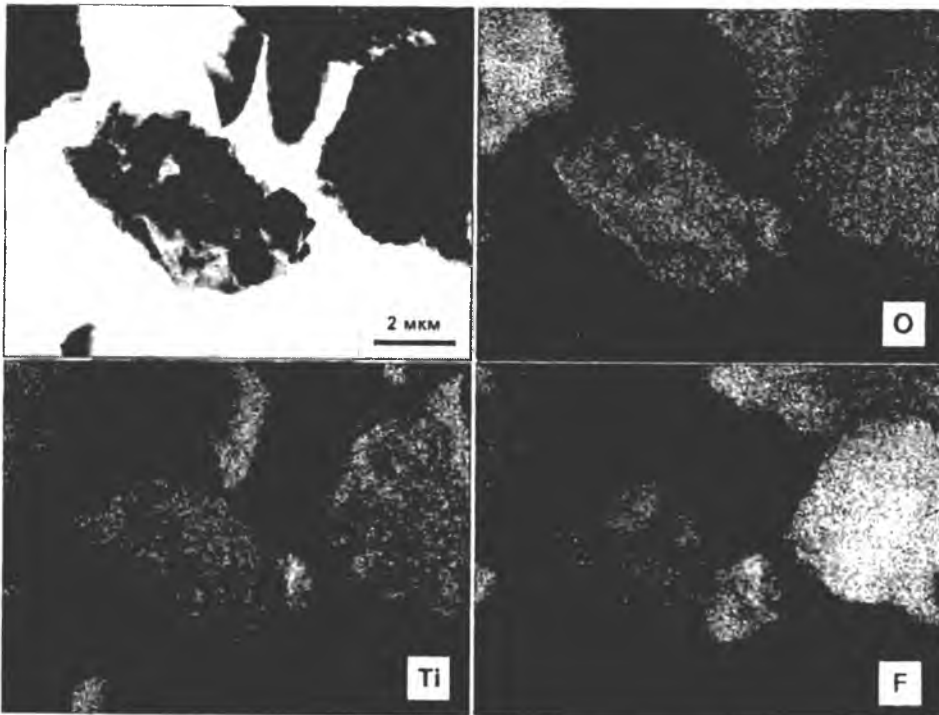


Рис. 22. Результати рентгенофлуоресцентного мікроаналізу катоду ЛДС на основі $\text{TiO}_2(1,25 \cdot \text{H}_2\text{O})$ для ступеня впровадження $x = 2,1$

Відомо, що впровадження іонів літію в матеріали на основі кристалічного TiO_2 супроводжується формуванням інтеркаляційних фаз впровадження та зміною симетрії і перебудовою кристалічної ґратки катодного матеріалу. Зокрема, за даними роботи [23] при інтеркаляції анатазу (просторова група $I41/amd$, $a = b \neq c$) спочатку відбувається ортогональне спотворення ґратки зі збереженням співвідношення, але одночасним збільшенням значень a , b та c , а потім відбувається її трансформація в орторомбічну ($Imma$, $a \neq b \neq c$). Характер структурних змін критично залежить від розміру частинок активного матеріалу. Збереження тетрагональної симетрії при складі LiTiO_2 зафіксовано для частинок з лінійними розмірами меншими 7 нм. Існує ряд незалежних повідомлень, зокрема [24], про формування кубічних фаз впровадження ($Fm\text{-}3m$), причому стала ґратки даної фази однакова для всіх

досліджень і становить 4,14 Å. В нашому випадку для жодної з досліджуваних систем рентгенокристалічних фаз впровадження не виявлено. Цей факт можна пояснити близьким до аморфного станом матеріалу і малістю його структурних одиниць, що визначатиме вирішальний вплив поверхонь розділу на процес розряду джерела ЛДС. Рядом авторів, зокрема [25], відзначалася здатність саме сполук титану до іонного обміну Li^+ на H^+ для поверхневих гідроксильних груп. Ймовірно, що іонообмінна сорбція літію стає одним з ключових процесів, що визначатиме питому ємність катодного матеріалу.

Висновки

Методом контрольованого гідролізу тетрахлориду титану у водному розчині хлористоводневої кислоти синтезовано гідратований ультрадисперсний TiO_2 з структурою анатазу. Застосовуючи отриманий наноматеріал в якості основи катодної композиції модельних літєвих джерел струму при їх розряді у гальваностатичних умовах до напруги 1,5 В струмом густиною C/250 досягнуто значення питомої електричної ємності 640 $\text{mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ (електроліт – 1М розчин LiBF_4 в γ -бутиролактоні), що майже вдвічі перевищує теоретично передбачене максимально можливе значення для анатазу. Цей експериментальний факт пояснюється тим, що при розряді на поверхні катодного матеріалу відбувається ряд електрохімічних реакцій. Молекули H_2O , які потрапляють в електроліт при компоновці та роботі літєвого джерела, дисоціюють. Позитивно заряджені комплекси $[\text{Li}-\gamma\text{-бутиролактон}]$ поблизу катоду взаємодіють з протонами, що спричиняє деструкцію молекул електроліту і розчинника та забезпечує появу молекул HF. На поверхні катоду з'являються острівці фаз LiOH та Li_2O , в результаті взаємодії яких з HF формуються зародки LiF . Відбувається взаємодія вільних іонів літію з групами BF_4^- в електроліті з утворенням солі LiBF_4 , продуктом взаємодії якої з H_2O також є LiF . Таким чином, частина іонів літію, що переносяться через електроліт, беруть участь у формуванні на поверхні катоду пасивуючого шару. Водночас відбувається заміщення іонами Li протонів в гідроксилах, хемосорбованих на поверхні частинок діоксиду титану, що вноситиме вклад у величину питомої ємності джерела. Процеси інтеркаляційного впровадження відбуваються до значень ступеня впровадження близько 0,6-0,8 молів Li^+ на моль $\text{TiO}_2(n\text{H}_2\text{O})$. Існує пряма залежність між вмістом води в катодному матеріалі та питомою ємністю джерела струму. Зафіксовано стадійний характер зміни величини коефіцієнта дифузії іонів літію D_{Li} в катодному матеріалі при зміні ступеня впровадження x . Спостерігається зменшення значень коефіцієнта дифузії (від 10^9 – 10^{11} до 10^{-11} – 10^{-15} $\text{cm}^2\cdot\text{с}^{-1}$) з ростом величини питомої поверхні матеріалу при однаковій ступені гідратованості, що передбачає домінування при струмоутворенні процесів іонного обміну та фазоутворення.

1. Yanqing Zheng. The formation of titania polymorphs under hydrothermal conditions / Zheng Yanqing, Shi Erwei, Li Wenjun [et al.] // Science in China, Series E. – V.45, №2. – P. 120–129.
2. Farmer V. C. Infrared spectroscopy in mineral chemistry / V. C. Farmer // Physicochemical methods of mineral analysis. Plenum Press, New York. – 1975. – P. 357–388.
3. Yang Ch.-Ch. Artificial Photosynthesis over Crystalline TiO_2 -Based Catalysts: Fact or Fiction? / Ch.-Ch. Yang, Y.-H. Yu, B. van der Linden [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – 132 (24). – P. 8398–8406.
4. Baddour-Hadjean R. A new picture of the structural changes in the electrochemically lithiated anatase TiO_2 provided by Raman spectroscopy / R. Baddour-Hadjean, S. Bach, M. Smirnov, J.P. Pereira-Ramos // Proceedings of the International Workshop "Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing". – Sofia, Bulgaria, 2004. – P. L6-1–L6-5.
5. Soria J. FTIR and NMR Study of the Adsorbed Water on Nanocrystalline Anatase / J. Soria, J. Sanz, I. Sobrados [et al.] // J. Phys. Chem. C. – V.111, №28. – 2007. – P. 10590–10596.
6. Duncan M. Cluster Materials / M. Duncan // J A I Press Limited. – 1998. – P. 402.
7. Crisan M. Sol-gel monocomponent nano-sized oxide powders / M. Crisan, A. Jitianu, D. Crisan [et al.] // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2000. – V. 2, № 4. – P. 339–344.
8. Balachandran K. Rajeshwari Sivaraj Synthesis of nano TiO_2 - SiO_2 composite using sol-gel method: effect on size, surface morphology and thermal stability / K. Balachandran, R. Venckatesh // International Journal of Engineering Science and Technology. – 2010. – V. 2, № 8. – P. 3695.
9. Kuang Daibin. High Molar Extinction Coefficient Heteroleptic Ruthenium Complexes for Thin Film Dye-Sensitized Solar Cells / Daibin Kuang, Seigo Ito, Bernard Wenger [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 2006. – V. 128. P. 4146–4154.
10. Hoa K.Y. Properties of TiO_2 Support and the Performance of Au/TiO_2 Catalyst for CO Oxidation Reaction / K.Y. Hoa, K.L. Yeung // Gold Bulletin. – 2007. – V. 40, № 1. – P. 345–356.

11. Zhaia Yongai. Synthesis of nanostructure rutile TiO₂ in a carboxyl-containing ionic liquid / Yongai Zhaia, Qing Zhanga, Fengqi Liua [et al.] // *Materials Letters*. – 2008. – V. 62. – №.30. – P. 4563–4565.
12. Fullston D. Small Footprint Aluminosilicate Matrix – Refractory Hybrid Materials / D. Fullston, K. Sagoe-Crentsil // *Journal of the Australian Ceramic Society Volume*. – 2009. – V. 45, № 2. – P. 69–74.
13. Young-Keun Kim. Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties of Soluble TiOPc Derivatives / Young-Keun Kim, Hyo-Jin Kang, Young-Wook Jang [et al.] // *Int. J. Mol. Sci.* – 2008. – V. 9. – P. 2745–2756.
14. Электрохимический импеданс. / З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В.Елкин. – М.: Наука, 1991. – 331 с.
15. P. B. Balbuena, Y. Wang *Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase* .- Imperial College Press,2004.-407 p.
16. Liu Su-Qin. Improvement of Electrochemical Performance of LiMn₂O₄ Composite Cathode by ox-MWCNT addition for Li-ion Battery / Su-Qin Liu, Jian-feng Zhang, Ke-long Huang, Jin-gang Yu // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2008. – V. 19, №. 6. – P. 1078–1083.
17. Sluyters-Rehbach M. Impedances of electrochemical systems: terminology, nomenclature and representation. Part I: cells with metal electrodes and liquid solutions / M. Sluyters-Rehbach // *Pure &Appl. Chem.* – 1994. – V. 66, №. 9. – P. 1831–1891.
18. Naraayanan S.R. Electrochemical impedance spectroscopy of lithium-titanium disulfide rechargeable cells / S.R. Naraayanan, D.H. Shen, S. Surampudi [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 1993. – V.140, № 7. – P.1813–1842.
19. Mueller R. OH Surface Density of SiO₂ and TiO₂ by Thermogravimetric Analysis / R. Mueller, H. K. Kammler, K. Wegner, S. E. Pratsinis // *Langmuir*. – 2003, V. 19, № 1. – P. 160–165.
20. Fukushima T. Solvation of lithium ions in organic electrolytes of primary lithium batteries by electrospray ionization-mass spectroscopy / T. Fukushima, Y. Matsuda, H. Hashimoto, R. Arakawa // *Journal of Power Sources*. – 2002. – V. 110, №. 1/ – P. 34–37.
21. Фатеев С.А. Электрохимическая и химическая стабильность электролитов на основе гамма-бутиролактона / С.А. Фатеев, В.М. Рудаков // *Электрохимическая Энергетика*. – 2005. – Т. 5, № 4. – С. 256–259.
22. Groult H. Fluorinated materials for energy conversion / H. Groult and T. Nakajima // *Science*. – 2005. – P. 578.
23. Wagemaker Marnix. Large Impact of Particle Size on Insertion Reactions A Case for Anatase Li_xTiO₂ / Marnix Wagemaker, Wouter J. H. Borghols, and Fokko M. Mulder // *J. Am. Chem. Soc.* –2007. – V. 129. – P. 4323–4327.
24. Baudrin E. Structural evolution during the reaction of Li with nano-sized rutile type TiO₂ at room temperature / E. Baudrin, S. Cassaignon, M. Koelsch [et al.] // *Electrochemistry Communications*. – 2007. – V. 9. – P. 337–342.
25. Бакланова Я.В. Синтез и физико-химические свойства высокодисперсных порошков состава H₂MO₃ (M=Ti, Zr) / Я.В. Бакланова, Л.Г. Максимова, Т.А. Денисова // *Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии. IX Международная научная конференция*. – Кисловодск – Ставрополь: СевКавГТУ, 2009. – С. 427.

Коцюбинський Володимир Олегович – доктор фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Миронюк Іван Федорович – доктор хімічних наук, завідувач кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Челядин Володимир Любомирович – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Остафійчук Богдан Костянтинович – член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Мокляк Володимир Володимирович – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Спільної лабораторії Інституту металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України та ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Груб'як Андрій Богданович – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.