
ФІЗИКА ТА ХЕМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

УДК 620.18:542.057:538.911+54-31

В.О. Коцюбинський

Електрохімічні властивості оксидних наноматеріалів

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

Уперше здійснено цілісне експериментальне вивчення взаємозв'язку між умовами отримання та структурними і морфологічними характеристиками нанодисперсних оксидів титану, силіцію, стануму, заліза і гідроксиду магнію. Досліджено вплив цих характеристик на кінетику процесу розряду літійових джерел струму з катодами на основі синтезованих матеріалів. Побудовано модель процесу гідролізу $TiCl_4$: показано, що зміна типу гідролізуючого агенту регулятора кислотності, рН та температури реакційного середовища, наявності та природи домішок дозволяє отримувати TiO_2 заданого фазового складу, ступеня гідратованості, морфології поверхні та ступеня агломерованості частинок. Встановлено умови контролю фазового складу та морфології нанокompatитів TiO_2/Fe_2O_3 , TiO_2/V_2O_5 , TiO_2/Cr_2O_3 , TiO_2/MnO_2 при рідкофазному синтезі. Пояснено стадійний характер та прослідковано кінетику процесу розряду літійових джерел струму (ЛДС) з катодами, отриманих рідкофазним та пірогенним методами. Розкрито механізм впливу адсорбованої H_2O та хемосорбованих гідроксилів на процес розряду ЛДС з катодами на основі гідратованих оксидів. Методом пірогенного синтезу отримано та досліджено оксиди титану та силіцію та композити TiO_2/SiO_2 , TiO_2/Al_2O_3 , $TiO_2/SiO_2/Al_2O_3$. Доведено, що агрегатованість пірогенних оксидів є передумовою формування на їх поверхнях сорбційних шарів інтеркалянта. Вперше досліджено інтеркаляцію йонів Li^+ в α -кварц, що отриманий гідротермальним методом та з'ясовано місце локалізації інтеркалянта в його структурі. З'ясовано механізми формування наночастинок $Mg(OH)_2$ під час гідролізу $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ та вперше апробовано цей матеріал в якості основи катодної композиції ЛДС. Здійснено порівняльну аналізу ефективності застосування ЛДС нанодисперсного SnO_2 , отриманого золь-гель та пірогенним методами. Розроблено спосіб отримання нанодисперсного Fe_2O_3 термічним розкладом цитрату заліза з контролем фазового складу та морфології отриманого матеріалу.

Ключові слова: нанодисперсні оксидні матеріали, анатаз, рутил, SiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , $Mg(OH)_2$, золь-гель метод, пірогенний синтез, катодний матеріал, літійові джерела струму (ЛДС).

V.O. Kotsyubynsky

Electrochemical Properties of Oxide Nanomaterials

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

For the first time complete experimental study of the correlation between obtaining conditions and structural and morphological characteristics of nanodispersed oxides of titanium, silicon, tin, iron and magnesium hydroxide was done and the impact of these characteristics on the kinetics of the discharge process of lithium power sources with the cathode on the basis of synthesized materials was studied in the dissertation work. A phenomenological model of $TiCl_4$ hydrolysis was constructed; it was shown that changing the type of hydrolyzing agent of acidity regulator, pH level and temperature of the reaction medium, the presence and type of impurities facilitate obtaining of TiO_2 with given phase composition, degree of hydration, surface morphology and degree of particles agglomeration. The conditions of controlling the phase composition and morphology of nanocomposites TiO_2/Fe_2O_3 , TiO_2/V_2O_5 , TiO_2/Cr_2O_3 , TiO_2/MnO_2 at liquid-phase synthesis was found out. Phasic nature was explained and kinetics of lithium power sources discharging with the cathode on the basis of the obtained by liquid-phase and pyrogenic methods was traced back. The mechanism of influence of adsorbed H_2O and chemisorbed hydroxyl process LPS discharge with the cathode on the basis of hydrated oxides was revealed. Titanium and silicon oxides and composites TiO_2/SiO_2 , TiO_2/Al_2O_3 , $TiO_2/SiO_2/Al_2O_3$ were obtained by pyrogenic synthesis and investigated. It is proved that a weak agglomeration of pyrogenic oxide is a prerequisite for the formation on their surfaces sorption layers of lithium ions. For the first time intercalation of Li^+ ions in the obtained by hydrothermal method

α -quartz was studied and a place of lithium ions localization in the structure was found. The mechanisms of $Mg(OH)_2$ nanoparticles formation at hydrolysis of $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ was found out and this material as the basis of cathode composition of LPS was tested. The comparative analysis of the effectiveness of LPS nanodispersed SnO_2 , obtained by sol-gel and pyrogenic methods was carried out. A way to obtain nanodispersed Fe_2O_3 by thermal decomposition of iron citrate with control of the phase composition and morphology of the obtained material.

Key words: nanodispersed oxides, anatase, rutile, SiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , $Mg(OH)_2$, sol-gel method, pyrogenic synthesis, cathode material, lithium power source (LPS).

Стаття постуила до редакції 30.09.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

Пріоритетним завданням прикладної фізики під сучасну пору є розробка нових та вдосконалення існуючих пристроїв індивідуального енергозабезпечення. У дослідженнях значну увагу приділяється розробці гальванічних елементів, серед яких на першому місці знаходяться літієві джерела струму (ЛДС). При цьому вирішується комплекс науково-технічних завдань, метою яких є створення ефективних, екологічно безпечних, дешевих з точки зору технології виробництва та використання пристроїв. Підвищення енергоємності ЛДС вимагає нових технологічних рішень, базованих на комплексних дослідженнях взаємовпливу всіх компонентів електрохімічної системи. Ключові позиції при цьому зберігає пошук можливостей застосування нових функціональних матеріалів, фізико-хімічні властивості яких оптимізовані щодо ефективної роботи в якості компонента електрохімічної системи генерації енергії. Актуальність теми досліджень визначається високим економіко-споживчим потенціалом ЛДС. Розробка електродних матеріалів з цілеспрямовано зміненими, адаптованими до конкретних технологічних вимог фізико-хімічними властивостями і, водночас, доступних та безпечних, ведеться у площині наноінженерії. Цей підхід відкриває широкі можливості для модифікації структурних, морфологічних, механічних, електричних та оптичних характеристик твердих тіл, і тому саме він є основним вектором розвитку функціонального матеріалознавства. Поза сумнівом, застосування в технології електрохімічних джерел струму наноструктурованих матеріалів визначатиме надалі тенденції розвитку досліджень у даній галузі і дозволить створити пристрої нового покоління з порівняно вищими значеннями питомої ємності та потужності.

Серед широкого класу перспективних електродних катодних матеріалів (халькогеніди, шпінелі) особливий інтерес викликають ультрадисперсні оксиди металів, зокрема оксиди титану, силіцію, стануму, заліза та магнію, морфологією і фізико-хімічними властивостями яких можна керувати підбором технологічних режимів синтезу та обробки. Водночас, слід відмітити, що,

незважаючи на значну зацікавленість даною проблематикою, в науковій літературі відсутні цілісні дослідження впливу умов отримання та структурних і морфологічних параметрів оксидних електродних матеріалів на кінетичні характеристики струмотвірних процесів, що відбуваються в ЛДС та їх енергоємнісні параметри. Існуючі фрагментарні роботи не дають повної картини цих взаємозв'язків, що, в свою чергу, не дозволяє здійснити цілеспрямований науковий пошук з отриманням практичних результатів. Застосування комплексного підходу, який дозволяє встановити загальні закономірності впливу умов синтезу, особливостей кристалічної мікроструктури, морфології і стану поверхні нанодисперсних оксидів титану, силіцію, стануму, заліза та магнію на ефективність їх застосування в якості основи катодної композиції ЛДС є актуальним завданням, що і складає предмет даних досліджень.

Проведено аналізу літієвих джерел струму, зокрема, за фізичними принципами роботи та типом електродних матеріалів зроблено послідовний виклад фізичних принципів роботи ЛДС, проведено їх систематизацію за типами електродних матеріалів, розглянуто взаємовплив компонентів системи – катод, анод, електроліт. Особливу увагу приділено розгляду електрохімічних властивостей оксидних матеріалів та особливостей їх застосування в технології ЛДС. На основі узагальнення літературних даних проаналізовано причини змін кристалічної та електронної структури цих матеріалів під час вкорінення Li^+ та механізми дифузії літію в інтеркаляційних сполуках. Акцент зроблено на висвітлення проблематики застосування в якості катодного матеріалу нанодисперсних оксидів металів та наноматеріалів з певним типом морфології, структурного впорядкування, розподілом та геометрією пор.

Аналіза літературних джерел інформації дозволила розглянути оксиди титану, силіцію, стануму, заліза, магнію як електродних матеріалів, їх фізичні властивості та зміну цих властивостей під час переходу від об'ємного (частинки мікрметричних розмірів) до нанодисперсного стану, розкрити особливості фізико-хімічних процесів синтезу та вплив його технологічних умов на кристалічну структуру, морфологію частинок матеріалу та стан їх поверхні.

Об'єкт дослідження: фізико-хімічні процеси синтезу, кристалічна структура, морфологія і стан поверхні нанодисперсних оксидів титану, силіцію, стануму, магнію, заліза та електрохімічні властивості цих матеріалів під час їх застосування в якості основи катодної композиції літійових джерел струму.

Предмет дослідження: взаємозв'язок між умовами синтезу, структурними і морфологічними властивостями нанодисперсних оксидів титану, силіцію, стануму, заліза, магнію та кінетичними характеристиками процесу розряду літійових джерел струму з катодами на основі отриманих матеріалів.

Мета і завдання роботи полягали у встановленні основних закономірностей структуроутворення нанодисперсних оксидів титану, силіцію, стануму, заліза та гідроксиду магнію під час рідкофазного та пірогенного синтезів та вивченні електрохімічних процесів, що відбуваються в літійових джерелах струму, сформованих на основі цих матеріалів.

При цьому вирішувалося таке **наукове завдання:**

- проведення контрольованого гідролізу $TiCl_4$ з варіаціями типу гідролізуючого агента, регулятора кислотності реакційного середовища, його pH та температури з метою експериментального вивчення впливу цих параметрів на фазовий склад, ступінь гідратованості, морфологію поверхні, ступінь агломерованості нанодисперсного TiO_2 ;
- здійснення темплатного синтезу мезопористого TiO_2 та виявлення впливу умов процесу на структурні, морфологічні та електрохімічні властивості матеріалу;
- з'ясування умов контролю фазового складу та морфології нанокompatитів TiO_2/Fe_2O_3 , TiO_2/V_2O_5 , TiO_2/Cr_2O_3 , TiO_2/MnO_2 під час рідкофазної синтези;
- встановлення загальних закономірностей отримання діоксиду титану з заданим набором фізико-хімічних властивостей методом золь-гель синтезу;
- отримання пірогенним методом оксидів TiO_2 , SiO_2 і композитів TiO_2/SiO_2 , TiO_2/Al_2O_3 , $TiO_2/SiO_2/Al_2O_3$ та вивчення їх фізико-хімічних властивостей;
- встановлення позицій локалізації йонів Li^+ , електрохімічно інтеркальованих в α -кварц, який отриманий гідротермальним методом;
- з'ясування механізмів формування наночастинок $Mg(OH)_2$ при гідролізі $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ та апробація гідроксиду магнію різної морфології в якості основи катодної композиції ЛДС;
- порівняння ефективності застосування нанодисперсного SnO_2 , отриманого золь-гель та пірогенним методами в якості катодного матеріалу ЛДС;

- визначення кінетичних характеристик процесу розряду ЛДС з катодами на основі оксидів титану, силіцію, стануму, заліза та гідроксиду магнію;
- вивчення механізму впливу адсорбованої H_2O та хемосорбованих гідроксилів на процес розряду ЛДС з катодами на основі гідратованих оксидів;
- розробка методу синтезу нанопористого Fe_2O_3 та контролі фазового складу та морфології отриманого матеріалу.

I. Експериментальна частина

Методи дослідження. При виконанні досліджень використано комплекс методів, який включає X-проміневу структурну аналізу, мессбауерівську спектроскопію, оптичну спектроскопію в інфрачервоній ділянці спектру, імпедансну спектроскопію, X-проміневу мікрозондову аналізу, малокутову X-проміневу дифрактометрію, растрову та трансмісійну електронні мікроскопії, метод електрорушійної сили, метод адсорбційної порометрії, комп'ютерне моделювання процесу інтеркаляції, раманівську спектроскопію, метод електронного парамагнітного резонансу.

II. Результати та обговорення

2.1. Катодні матеріали літійових джерел струму на основі анатазної поліморфної модифікації діоксиду титану.

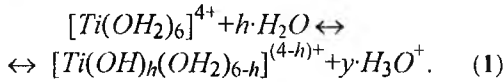
1. Здійснено порівняння ефективності застосування в якості основи катодного матеріалу ЛДС анатазу, отриманого рідкофазним золь-гель методом при різних технологічних умовах – температура, pH , тип регулятора кислотності реакційного середовища. Додатково ставилась мета синтезувати TiO_2 з упорядкованою мезопористою структурою та дослідити вплив його морфологічних особливостей на процеси електрохімічної інтеркаляції Li^+ .

Для отримання монофазного анатазу застосовувався метод гідролізу $TiCl_4$ в декількох модифікаціях, особливості реалізації яких визначали морфологічні характеристики кінцевого продукту. Синтезовано сім систем дослідних зразків. Конденсаційний процес стимулювався збільшенням pH реакційного середовища шляхом введення $NaHCO_3$, $NaOH$, K_3PO_4 , Na_2SO_4 . Гель витримувався впродовж 3 год. при 313-353 К.

Виявлено, що тип гідролізуючого агента та регулятору водневого показника та температури реакційного середовища, характер первинної термообробки ксерогелю визначають ступінь гідроксильованості матеріалу, його питому поверхню та морфологію частинок.

На початковому етапі процесу утворюється $Ti(OH)_3Cl$, гідроліз якого веде до утворення мономерів $[Ti(OH)_m]^{(8-6m)-}$, де йон Ti^{4+} перебуває в

октакоординації. Спонтанна депротонізація при $m = 2$ відбувається за механізмом:



Ступінь гідролізації h мономерів визначається як:

$$h = \frac{(1,0584 + 0,3181 pH)}{(0,6794 + 0,01776 pH)} \quad (2)$$

У такому комплексі групи OH^- локалізуються в екваторіальній площині октаедра, а OH_2 займають «вершинні» позиції. Якщо pH середовища лежить у межах від -1 до 0 , продуктами гідролізу є мономери $[Ti(OH)(OH_2)_5]^{3+}$, його збільшення до 1 викликає переважне формування $[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$. При $pH = 3$ (зразок А1) ступінь гідролізу рівна $2,75$ і в реакційному середовищі співіснують комплекси $[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$ та $[Ti(OH)_3(OH_2)_3]^+$. При $pH = 4$ (зразки А7, А8) гідроліз призводить до утворення $[Ti(OH)_3(OH_2)_3]^+$. У діапазоні $pH = 6-8$ (зразки А2-А6) формуються мономери $[Ti(OH)_4(OH_2)_2]^0$. Хід гідролізу та склад його проміжних продуктів вивчався методом *in situ* ІЧ-спектроскопії (рис. 1).

2. Структури анатазу і рутилу складаються з тривимірних ланцюгів октаедрів $[TiO_6]$. Для рутилу кожен октаедр з'єднаний ребрами з десятьма сусідніми і вершинами – з вісьмома; октаедри зі спільними ребрами, вирівняні вздовж вісі $[001]$. У випадку анатазу кожен октаедр має 4 спільних ребра з іншими; октаедри зі спільними ребрами вирівняні вздовж осей $[100]$ і $[010]$ і утворюють ламаний подвійний ланцюг, перпендикулярний до вісі $[001]$.

Ймовірність нуклеації певного поліморфа TiO_2 визначається просторовою організацією мономерів $[Ti(OH)_h(OH_2)_{6-h}]^{(4-h)+}$. Якщо в результаті оляційної взаємодії між мономерами формуватимуться димери, для яких координаційні октаедри мають спільні неекваторіальні ребра, то при їх поліконденсації утворюватимуться зигзагові ланцюги і формуватимуться зародки анатазу. Механізм формування наночастинок TiO_2 передбачає наявність у матеріалі структурно зв'язаної води та хемосорбованих на поверхні груп OH , тому загальна формула отриманих продуктів – $TiO_2 \cdot nH_2O$.

3. Зразки систем А1, А2 та А3 отримувалися із затосуванням в якості регулятора кислотності $NaHCO_3$ і відрізнялися величиною pH середовища під час гідролізу та температурою, при якій відбувалася коагуляція. Вихідні зразки цих систем (висушені за температур $303-353$ К ксерогелі) характеризуються близькою до наноаморфної структурою (рис. 2, 3, 4); збільшення температури відпалу веде до кристалізації фази анатазу. Питома поверхня зразків системи А1, висушених за температури 353 К, становить 184 м²/г. Число n молекул води на формульну одиницю TiO_2 для

матеріалів А1, висушених при $303, 353$ та 423 К становить, відповідно, $2,42, 1,25$ та $0,53$. Для матеріалів А2 та А3, термооброблених при 423 К, n рівне, відповідно, $0,50$ та $0,40$.

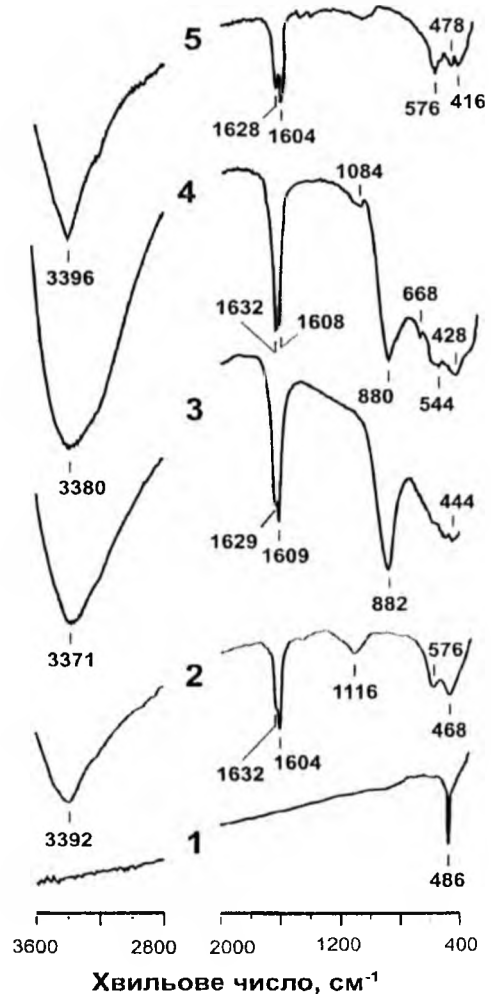


Рис. 1. ІЧ-спектри $TiCl_4$ (1), хлоридної кислоти (2), розчинів титановмісних гідрокомплексів $[Ti(OH)(OH_2)_5]^{3+}$ (3), $[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$ (4) та $[Ti(OH)_3(OH_2)_3]^+$ (5).

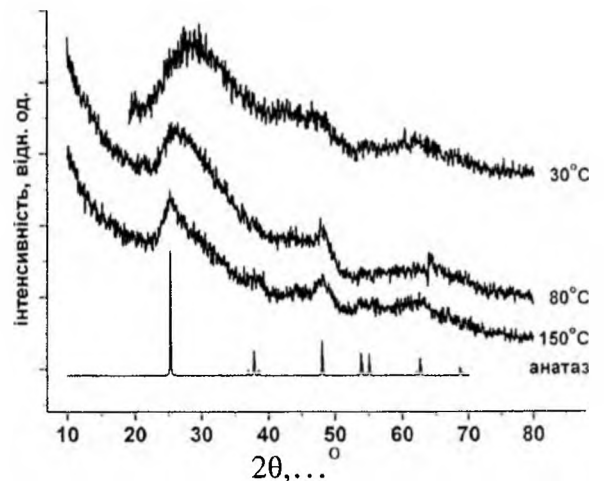


Рис. 2. Дифрактограми зразків системи А1 після сушіння гелю за температур $303, 353$ та 423 К.

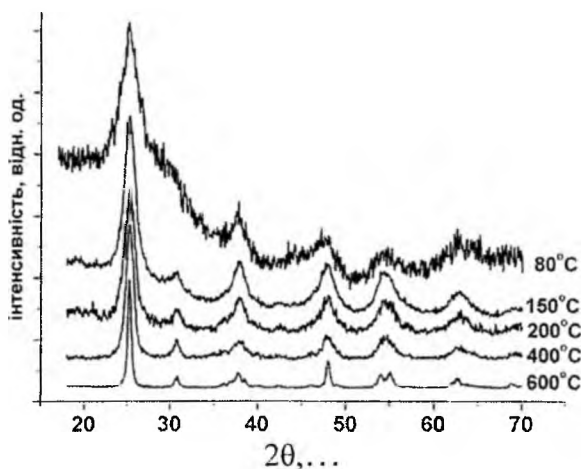


Рис. 3. Дифрактограми зразків системи А2, отриманих відпадом гелю за температур 353, 423, 473, 673, 873 К.

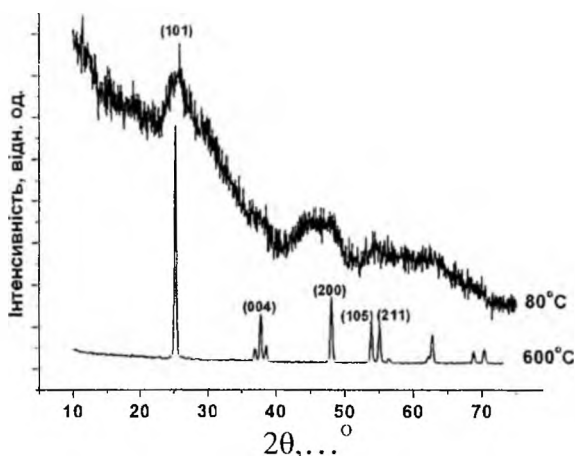


Рис. 4. Дифрактограма зразків системи А3, отриманих термообробкою гелю за температур 353 та 873 К.

Для всіх зразків зафіксовано позитивне зменшення максимуму швидкості втрати маси при збільшенні температури попередньої термообробки. Така ж поведінка спостерігається для ендопіків на початковій стадії дегідратації, які є наслідком вивільнення адсорбованої води (298-393 К) та гідроксилів (393-523 К). В інтервалі 553-698 К фіксуються екзо ефекти, що обумовлені утворенням оксомістків $>Ti-O-Ti<$ та формуванням далекого порядку анатазу.

Дегідратація та кристалізація матеріалів цих систем відображається на ІЧ-спектрах зсувом, зменшенням інтенсивності та зникненням смуги з максимумом за 1640 см^{-1} , що може свідчити про повне усунення недисоційованої H_2O після термообробки за 873 К (рис. 5). Водночас зменшується інтенсивність широких смуг в околі $3320-3220\text{ см}^{-1}$, характерних для ІЧ-спектрів оксидів з розвиненою поверхнею, які підтверджують наявність хемосорбованих на поверхні гідроксилів. Зафіксовано піки, що відповідають коливному модам зв'язку $C-O$ карбоксильних груп, бідентатно та монодентатно хемосорбованих на поверхні частинок матеріалу.

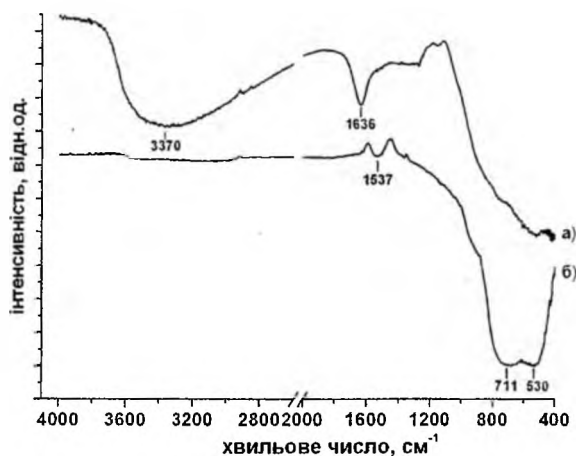
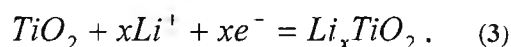


Рис. 5. ІЧ-спектри зразків системи А3: вихідний після сушіння за 353 К (а) та після термообробки за 873 К (б).

Результати електронно-мікроскопічних досліджень узгоджуються з X-проміневими дифрактометричними даними. Матеріали А1 та А2 складаються з еліпсоїдальних полікристалічних частинок розміром $\sim 15-20\text{ нм}$, які в свою чергу містять ділянки когерентного розсіювання (ОКР) з лінійними розмірами 3-5 нм, що розділені аморфізованими зонами (рис. 6, а). Після просушування за 423 К формуються агломерати розміром 50-500 нм. Відпал викликає коалесценцію та ріст частинок, лінійні розміри яких досягають 30-40 нм при розмірах ОКР 10-15 нм (рис. 6, б).

4. Збільшення температури середовища під час коагуляційних процесів для випадку вихідного матеріалу системи А3 викликає ущільнення зернистої структури, сформованої аморфними зародками анатазу розміром 20-50 нм. Відпал за 873 К спричиняє кристалізацію сферичних частинок та збільшення їх розмірів до 40-300 нм з максимумом розподілу для діаметру 130 нм.

Отримані системи апробувалися в якості основи катодного матеріалу ЛДС. Катод виготовлявся методом запресовки композиції [синтезований матеріал (90 мас.%) + ацетиленова згура (8 мас.%) + порошок політетрафторетилену (2 мас.%)] у струмозмичач (нікелеву сітку). В якості електроліту застосовувався 1М розчин $LiBF_4$ в γ -бутиролактоні. Анодом служив металічний літій. Для детального дослідження перебігу струмоутворюючих реакцій розряд чарунки здійснювали у гальваностатичному режимі при густинах струму розряду $20-100\text{ мкА/см}^2$. Процес електрохімічного вкорінення йонів літію у кристалічну ґратку основи катодного матеріалу описується рівнянням:



На розрядних кривих ЛДС з катодами на основі матеріалів А1 та А2 простежуються три стадії процесу розряду: початкова $- 0 < x < 0,6$; проміжна $0,65 < x < 2,0$ для А1 та $0,65 < x < 1,4$ для А2 і фінальна (рис. 7). Кінетика вкорінення Li^+ в катод на основі отриманого анатазу вивчалася методом

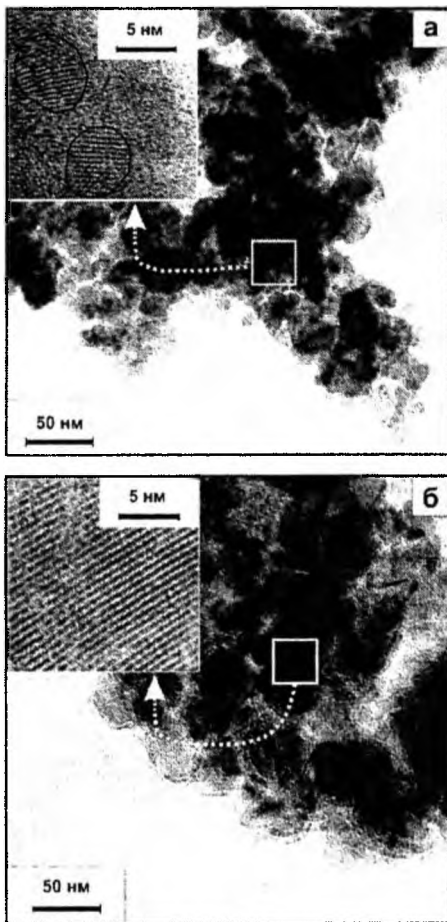


Рис. 6. Світлина частинок матеріалів А2: вихідний (а); після термообробки за температури 873 К (б).

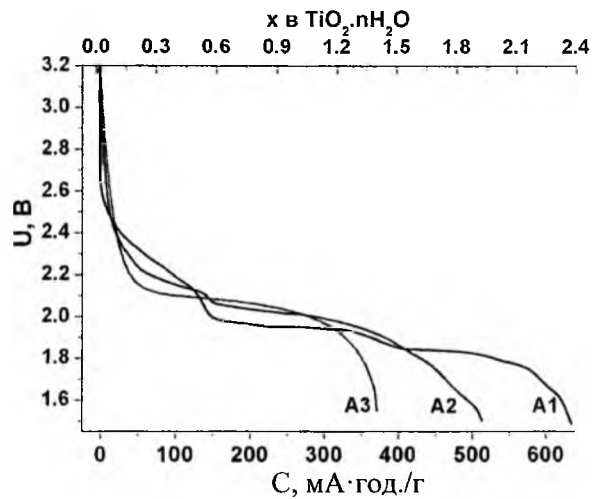


Рис. 7. Розрядні криві ЛДС з катодами на основі матеріалів $TiO_2(1,25 \cdot H_2O)$ системи А1; $TiO_2(0,5 \cdot H_2O)$ системи А2 та дегідратованого TiO_2 системи А3.

імпедансної спектроскопії в діапазоні 10^{-2} - 10^5 Гц. Зафіксована етапність простежується на діаграмах Найквіста, отриманих у координатах Z' ($-Z''$), де $Z' = \text{Re}Z$, $Z'' = \text{Im}Z$ (рис. 8).

Оптимальні результати фітінгу кривих Z' (Z'') отримані під час застосування ЕЕС, базованої на моделі Войта, яка описує йонну провідність твердотільних систем за умови неомогенності їх електричних властивостей (рис. 8). Елементи постійної фази CPE використано для забезпечення гнучкості моделювання у випадку проявів фрактальних властивостей системи. На першому етапі

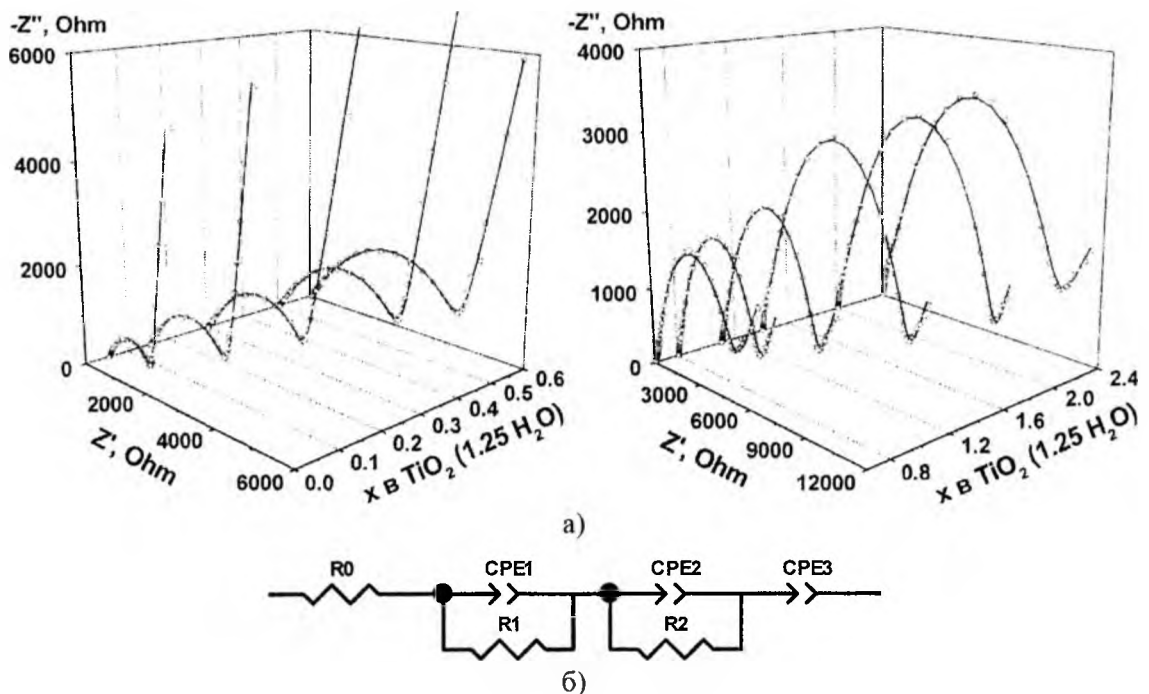
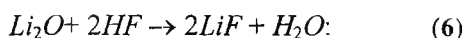
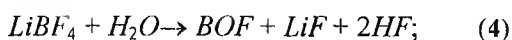


Рис. 8. Діаграми Найквіста для ЛДС з катодами на основі $TiO_2(1,25 \cdot H_2O)$ системи А1 (точки – експеримент, лінії – результат моделювання) (а) та використана для їх апроксимації ЕЕС (б).

($0 < x \leq 0,6$) процесу ЕЕС включає в себе послідовно з'єднані опір R_0 (опір електроліту), ланку R_1-CPE_1 (моделює імпеданс дифузійного проникнення йонів літію через межу розділу частинка / електроліт та їх подальшої дифузії в частинці), ланку R_2-CPE_2 (моделює процес переходу йонів Li^+ через подвійний електричний шар (ПЕШ) на межі розділу частинка / електроліт) та елемент постійної фази CPE_3 (моделює адсорбційну ємність).

Стадійність процесу пов'язана з блокуванням поверхні катодного матеріалу шаром продуктів взаємодії йонів літію з компонентами електроліту. При $x \geq 0,6$ йони Li^+ (перед проникненням у матеріал) сорбуються на поверхні шару, що складається з частинок фториду, та, ймовірно, карбонату та гідрооксиду літію. Елемент CPE_1 описує дифузійний рух Li^+ у каналах і порах матеріалу, про що свідчить величина параметра CPE_1P (0,55-0,60). Елемент CPE_3 на цьому етапі описує дифузію Li^+ у твердотільному шарі з йонним типом провідності. На другому етапі елемент CPE_3 має зміст елементу Варбурга і описує дифузію через пасивуючий шар на поверхні катоду. Коефіцієнт дифузії Li^+ у матеріалах А1 та А2 на першому етапі спадає в діапазоні 10^{-10} – 10^{-11} см²/с з ростом ступеня вкорінення, що пояснюється наростанням сил електростатичного відштовхування між інтеркальованим літієм.

На початку другого етапу коефіцієнт дифузії D знову зростає, що відповідає формуванню частинок LiF та їх об'єднанню у суцільний шар. Спад величини D до значення $5 \cdot 10^{-12}$ см²/с впродовж перебігу другого етапу процесу пояснюється ростом товщини пасивуючого шару. Збільшення коефіцієнта дифузії на фінальній стадії пояснюється активізацією процесів переносу заряду по межі зерен пасивуючої плівки. Після компонування ЛДС адсорбовані в порах та каналах структури катодного матеріалу молекули H_2O потрапляють в електроліт, де дисоціюють. Поблизу катоду протікає ряд реакцій, кінцевим продуктом яких є LiF :



Тип моделі підтверджується експериментально зафіксованими змінами фазового складу катодних матеріалів у процесі розряду ЛДС. Зокрема, для випадку ЛДС з катодом на основі $TiO_2(1,25 \cdot H_2O)$ системи А1 при $x = 1$ фіксується наявність фази LiF , яка при $x = 2,4$ повністю покриває катод.

5. Для ЛДС на основі анатазу А3, дегідратованого відпалом за 873 К, конструкція ЛДС давала змогу здійснювати X-проміневі дифрактометричні дослідження змін фазового складу

катодного матеріалу безпосередньо в процесі інтеркаляції. Виявлено, що вкорінення Li^+ призводить до порушення фазової однорідності катодного матеріалу.

Структурні трансформації відображаються на дифрактограмі роздвоєнням всіх основних рефлексів, що пояснюється наступним чином. Матеріал складається з слабоагрегованих частинок, для яких об'єм приповерхневих, збагачених аніонними вакансіями шарів, є співмірним з об'ємом внутрішніх ділянок стехіометричного анатазу. Під час інтеркаляції йони Li^+ , локалізуючись у міжвузлях приповерхневої ділянки, координуватимуть навколо себе йони кисню, які займатимуть аніонні вакансії, що спостерігається як ріст структурної досконалості катодного матеріалу на початковому етапі процесу. Формуються дві зони з різними сталими ґраток: приповерхнева, що збагачена літієм, та внутрішня. При $x > 0,7$ роздвоєння рефлексів анатазу зникає, вони уширюються. Сліди води ініціюватимуть формування зародків фази LiF , вміст якої лінійно зростає впродовж розряду, не перевищуючи 5 мас.% при $x = 1,1$.

У цьому випадку годографи складаються з високочастотного півкола, що передбачає перебіг фарадеївських процесів у системі, і низькочастотної лінійної частини, яка описуватиме дифузійне перенесення заряду (рис. 9). Коефіцієнт дифузії Li^+ лежить в межах 10^{-9} – 10^{-11} см²/с. Для $x \geq 1,0$ лінійна ділянка зникає і годографи є сукупністю двох півкіл.

6. Системи А4 і А5, під час синтези яких застосовувався розчин $NaOH$, відрізнялися величиною pH після завершення коагуляції – 7,0 та 8,5 відповідно. Вихідний зразок системи А4 наноморфний, проте збільшення pH середовища викликає активізацію кристалізації анатазу (рис. 10). Параметр i для вихідних зразків систем А4 та А5 становить 1,2 та 0,7 при значеннях питомої поверхні $S_{пит}$ 240 та 370 м²/г відповідно. Відпал матеріалу А4 спричинює формування кристалітів анатазу, розмір яких зростає із збільшенням температури термообробки і становить 8-12, 10-20 та 30-70 нм для матеріалів, відпалених за 473, 573 та 873 К.

Для вихідних зразків систем А4 та А5 розділений раман-спектр реєструвався тільки для системи А5. Активними є моди A_{1g} ; $2B_{1g}$ та $3E_g$, які проявляються смугами з максимумами при 523 см⁻¹ (дублет A_{1g} , B_{1g}), 409 см⁻¹ (B_{1g}) та 649; 210 і 157 см⁻¹ (E_g). У спектрі матеріалу системи А4, одержаного відпалом за 873 К, максимуми цих смуг реєструються відповідно при 526; 406; 648; 204 та 151 см⁻¹. В обох випадках максимуми смуг зміщені в короткохвильову ділянку, що пояснюється наявністю оксигенових вакансій.

Розрядні криві отримані для ЛДС на основі вихідного матеріалу А4 за характером зміни напруги з ростом ступеня вкорінення близькі до отриманих для А1 (рис. 11). Простежуються три

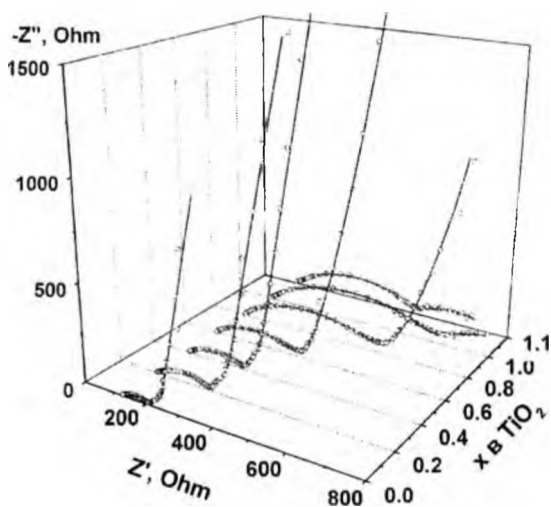


Рис. 9. Діаграми Найквіста для ЛДС з катодами на основі TiO_2 системи АЗ.

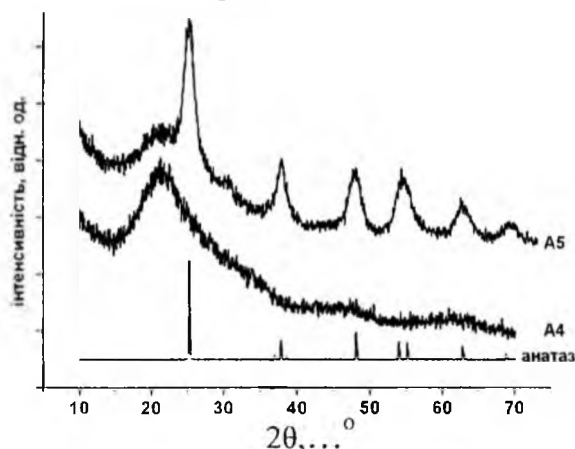


Рис. 10. Дифрактограми вихідних зразків систем А4 та А5.

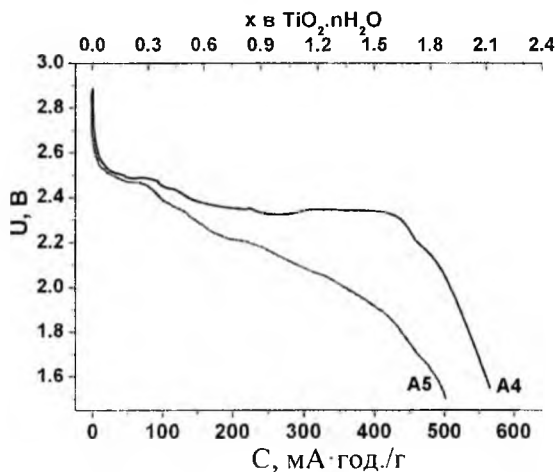


Рис. 11. Розрядні криві ЛДС з катодами на основі $TiO_2(1,25 \cdot H_2O)$ системи А4 та $TiO_2(0,7 \cdot H_2O)$ системи А5.

етапи процесу: $0 < x < 0,6$; $0,8 < x < 1,7$ та $x > 1,7$. Для ЛДС на основі зразка А4, порівняно з А1 та А2, зафіксовано ряд відмінностей в годографах імпедансу, зокрема ріст півкола у височастотній ділянці припиняється вже при $x=0,4$, після чого радіус півкола, пропорційний опорі стадії пере-

носу заряду, зменшується. Кутівий коефіцієнт нахилу прямолінійної ділянки зменшується до значень $x=0,4$, після чого не змінюється. Застосовувалася таж ЕЕС, що і для системи А1. До $x \leq 1,3$ ланка $CPE_2 - R_2$ включала ємність подвійного електричного шару на межі розділу катодний матеріал / електроліт та опір стадії переносу заряду, елемент CPE_3 несе на собі смисл сорбційної ємности, а CPE_1 – імпедансу Варбурга, який описує дифузію йонів Li^+ як в TiO_2 (до $x=0,6-0,7$), так і в пасивуючому шарі LiF на поверхні катоду, який спостерігався методом ТЕМ із застосуванням Х-проміневого мікроаналізатора та досліджувався дифрактометрично. При $x=1,5-1,6$ складова адсорбційної ємности зникла, а CPE_3 набувало смислу імпедансу Варбурга. При $x=1,5-2,1$ поверхня повністю блокувалася. Низькочастотна частина ($\omega \geq 0,25$ Гц) залежності $ReZ(\omega^{-1/2})$ є суперпозицією двох лінійних ділянок, кутіві коефіцієнти нахилу яких чисельно рівні коефіцієнту Варбурга σ . Коефіцієнти дифузії симбатно спадають до $x=1,5$ від 10^{-10} до 10^{-15} cm^2/c , після чого зростають до 10^{-12} cm^2/c^2 і не змінюються до завершення розряду.

7. Під час синтезу системи А6 гідролізуєчим агентом була вода. Для зразка, отриманого сушінням гелю за 303 К, фіксуються тільки мотиви анатазу; висушений за 353 К матеріал є сумішшю анатазу та брукіту з розмірами ОКР 4,4 та 7,5 нм відповідно. Гідроліз відбувався в умовах локально змінної кислотности з утворенням ряду гідрокомплексів – від $Ti(OH)(OH_2)_5^{3+}$ до $[Ti(OH)_4(OH_2)_2]^0$. Одночасно формувалися комплекси $[Ti(OH)_2Cl(OH_2)_3]^+$, $[Ti(OH)_2Cl_2(OH_2)_2]^0$, $[Ti(OH)_2Cl_3(OH_2)]^-$ та $[Ti(OH)_2Cl_4]^{2-}$. При оляційно-оксоляційних процесах утворюватимуться олігомери у вигляді ланцюгів, об'єднаних неекваторіальними ребрами октаєдрів $[TiO_x(OH)_yCl_z]$, що є передумовою нуклеації анатазу чи брукіту. Склад матеріалу А6, отриманого сушінням гелю за 353 К – $TiO_2 \cdot 0,6H_2O$, $S_{пит}$ рівна 320 m^2/g . Розрядна крива ЛДС з катодом на основі цього матеріалу має вигляд, зафіксований для систем з катодами на основі матеріалів А1 та А4. Ступінь вкорінення x при розряді до 1,5 В досягає 2,0, що відповідає питомій ємности близько 600 $mA \cdot h/g$.

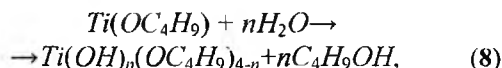
8. Під час отримання системи А7 рівень кислотности середовища $pH=4,0$ регулювався введенням водного розчину K_3PO_4 . Висушений за 353 К матеріал є анатазом з домішкою (до 5%) брукіту. Форма ОКР для анатазу еліпсоїдальна з розміром 7×3 нм. Матеріал складається з слабо агрегованих сферичних частинок розміром 15-30 нм. Склад матеріалу – $TiO_2(0,9 \cdot H_2O)$. На прикладі зразка А7 вивчалася залежність питомих характеристик ЛДС від величини струму розряду. Було сконструйовано 4 ідентичних ЛДС, які розряджалися струмами 20, 40, 80 та 100 μA . На всіх розрядних кривих спостерігається плато в ділянці напруг $2,10-2,25$ В, ширина якого змен-

шується з ростом розрядного струму (рис. 12). Значення питомої енергії ЛДС спадають з ростом струму розряду за експоненційним законом, виходячи на насичення при струмі 220 мкА та питомій енергії 0.83 Дж/г. Після розряду у всіх випадках зафіксовано формування на поверхні катодного матеріалу фаз LiF та $LiBF_4 \cdot H_2O$. На кривих Найквіста, отриманих для ЛДС, що розряджався струмом 100 мкА, ріст півкола у високочастотній частині спектру продовжується до $x = 0,8$ з одночасним зменшенням кутового коефіцієнта нахилу низькочастотної вітки. Після перехідної зони ($0,8 \leq x \leq 0,9$) характер спектра різко змінюється, опір системи зростає, дифузійні процеси припиняються, що відображається на розрядній кривій різким спадом напруги відкритого кола.

Для синтезу мезопористого TiO_2 використовували метод гідролізу тетраізопропоксиду $Ti(OPr^i)_4$ ($Pr^i-C_3H_7$) або тетрабутоксиду $Ti(OBu)_4$ ($Bu-C_4H_9$) титану в середовищі спиртів або неорганічних кислот, які гальмували ріст та агрегацію наночастинок. Темплатом-пороутворювачем служив поліетиленгліколь (ПЕГ) $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ чи хлорид цетилтриметиламонію (СТМА-Cl) (табл. 1).

Гідроліз $Ti(OPr^i)_4$ відбувався в середовищі ізопропілового спирту в присутності ПЕГ при значенні $pH=2,0$. Згідно з даними малокутового розсіювання (МКР) X-променів, гелеутворення у кислому середовищі відбувається через перекриття окремих полімерних ланцюгів, у той час як у лужних розчинах – шляхом агрегації дискретних кластерів. Для всіх матеріалів характерною рисою є слабка гідратованість та присутність мотивів анатазу.

9. Під час отримання зразків М3-М9 гідроліз $Ti(OBu)_4$ відбувався у кислому середовищі (5 М розчин H_2SO_4 , $pH = 1,0-1,8$) у присутності СТМА-Cl:



з наступним утворенням гідрокомплексів $[Ti(OH)_n(H_2O)_{6-h}]^{(4-h)+}$. Для зразків М4-М9 h лежить у діапазоні 1,97-2,30, що передбачає домінування мономерів $[Ti(OH)_2(H_2O)_4]^{2+}$.

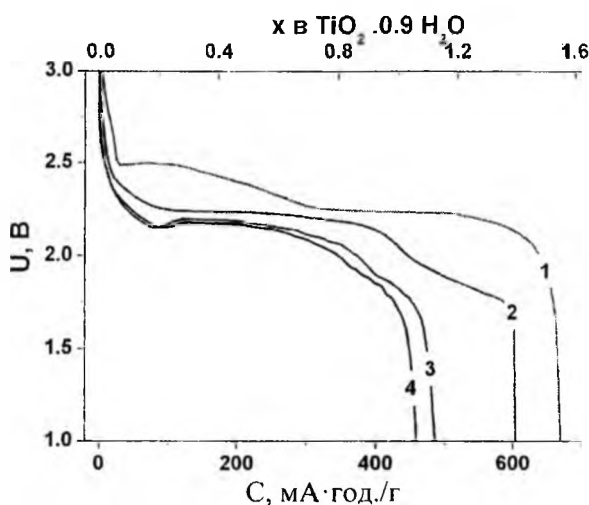


Рис. 12. Розрядні криві ЛДС з катодами на основі матеріалу системи А7 для величини струму розряду 20 мкА (1), 40 мкА (2), 80 мкА (3) та 100 мкА (4).

Таблиця 1

Умови синтезу мезопористого TiO_2 та його характеристики

| Зразок | Прекурсор | Темплат | pH | Метод видалення темплату | Питома поверхня $S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$ | Об'єм мезопор $V_s, \text{см}^3/\text{г}$ |
|--------|---------------|-------------------------------|-----|--------------------------|---|---|
| М1 | $Ti(OPr^i)_4$ | ПЕГ-300 + α -терпініол | 2,0 | 673 К | 86 | - |
| М2 | $Ti(OPr^i)_4$ | ПЕГ-200 | 2,0 | | 143 | - |
| М3 | $Ti(OBu)_4$ | ПЕГ-300 | 2,0 | | 723 К | 178 |
| М4 | $Ti(OBu)_4$ | СТМА-Cl | 1,1 | 773 К | 88 | 0,56 |
| М5 | $Ti(OBu)_4$ | | 1,0 | екстракція етанолом | 112 | 0,58 |
| М6 | $Ti(OBu)_4$ | | 1,2 | | 115 | 1,09 |
| М7 | $Ti(OBu)_4$ | | 1,4 | | 348 | 1,46 |
| М8 | $Ti(OBu)_4$ | | 1,6 | | 299 | 1,27 |
| М9 | $Ti(OBu)_4$ | | 1,8 | | 257 | 1,68 |

Під час оляційних реакцій утворюються олігомери $[Ti_m(OH)_{2m-1}(H_2O)_{2m-1}]^{(2m-1)+}$, взаємодія яких з групами SO_4^{2-} веде до нейтралізації комплексів та росту агрегативної стійкості золю. Вміст ПАР перевищував критичну концентрацію міцелоутворення; діаметр міцел, утворених катіонами СТМА лежав у межах 4-6 нм. У реакційному середовищі відбувалися самочинні процеси з формуванням щільного пакування міцел. Процеси оляційної взаємодії між окремими олігомерними ланцюгами відбувалися в проміжках між міцелами.

10. На фінальній стадії здійснювалося видалення темплату відпалом (M4) чи обробкою етанолом (M5-M9). Отриманий TiO_2 з гексагонально впорядкованою системою мезопор, про що свідчать результати МКР. Для зразка M4 найінтенсивніший пік в малокутовій ділянці відповідає міжплощинній відстані (найімовірнішому діаметру мезопор) 4,3 нм (рис. 13, а). Розподіл пор за розмірами набуває максимуму для діаметру пор 2,2 нм. Після екстракції темплату відпалом при 773 К мезопориста структури руйнується (рис. 13, б), $S_{пит}$ зменшується з 115 до 88 м²/г. Отриманий матеріал є анатазом з розміром частинок 3-5 нм.

Екстракція темплату з ксерогелів, отриманих при різних рН реакційного середовища етанолом дозволила отримати мезопористий TiO_2 (M5-M9) з структурними мотивами анатазу. Для зразка M5 у малокутовій ділянці фіксується тільки один пік ($2\theta=2,9^\circ$), який відповідає міжплощинній відстані 3,0 нм. Результат узгоджується з даними адсорбції аргону, відповідно до яких зразок M5 характеризується вузьким розподілом пор за розмірами з максимумом при 3,1 нм. Для матеріалу M7 з максимальною величиною $S_{пит}$ домінують пори діаметром 2,5 та 1,7 нм. Характеристики зразків M8 та M9 близькі до параметрів системи M7. Розрядні криві ЛДС на основі мезопористого TiO_2 для струму 10 мкА представлено на рис. 14.

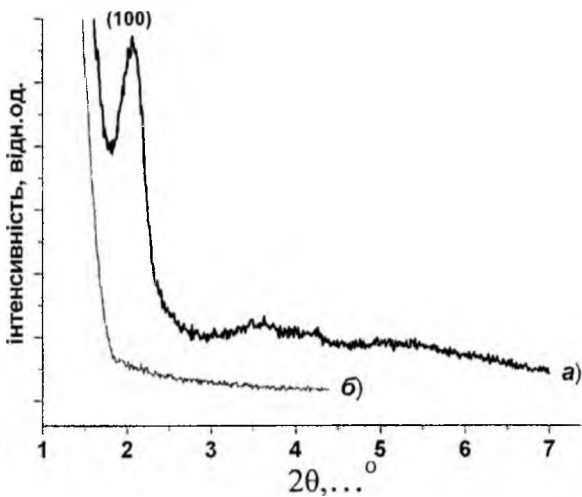


Рис. 13. Результати малокутової X-променевої дифракції для вихідного (а) та термообробленого за 773 К (б) TiO_2 системи M4.

Відсутність зв'язку між питомою потужністю $P_{пит}$ та величиною питомої поверхні $S_{пит}$ матеріалів M1-M9 є наслідком залежності їх питомої ємності від морфологічних характеристик, які визначали можливість залучення до накопичення заряду як об'єму катодного матеріалу, так і меж розділу його структурних елементів. Виявлено лінійну залежність між $P_{пит}$ та питомим об'ємом макропор, що є наслідком збільшення площі контакту катодний матеріал / електроліт.

Діаграми Найквіста для ЛДС на основі M7, отримані при різних значеннях ступеня вкорінення, мають типовий вигляд. На початковому етапі радіус півкола у високочастотній ділянці різко зростає, після чого поступово зменшується з одночасним згладжуванням перегину між низько- та високочастотною ділянками, що свідчить про ріст однорідності електричних властивостей катодного матеріалу. В системі спостерігається перебіг однорідного кінетичного процесу. Коефіцієнт дифузії йонів Li^+ зменшується в діапазоні 10^{-8} - 10^{-10} см²/с при рості x до 1,0-1,5, після чого стабілізується в околі 10^{-11} см²/с.

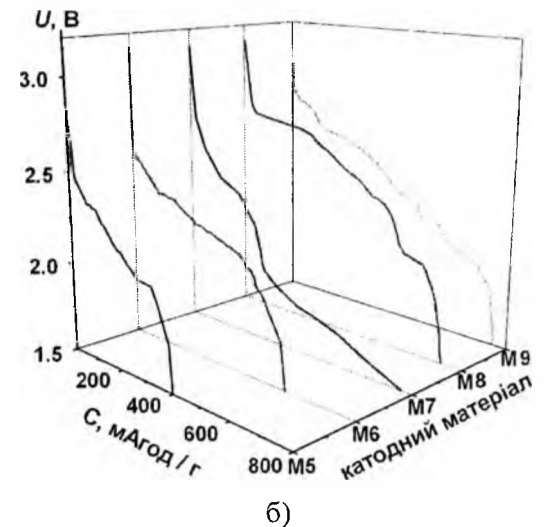
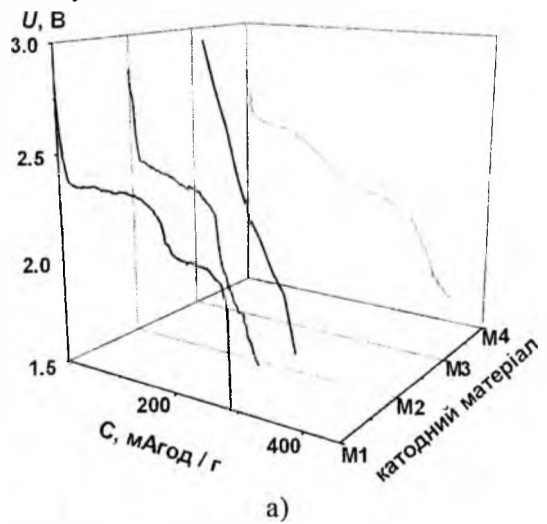


Рис. 14. Розрядні криві ЛДС з катодами на основі мезопористого TiO_2 для матеріалів M1-M4 (а) та M5-M9 (б).

Для успішного застосування в якості катодного матеріалу оксид титану TiO_2 повинен мати морфологію тривимірної сітки зі збереженням умови спільності зони провідності для її ланок. наявності системи транспортних пор (радіус $>3-5$ нм) для забезпечення доступу молекул електроліту до поверхні та пор меншого діаметру (радіус <3 нм) для забезпечення значень $S_{\text{пит}}=200-300$ м²/г.

2.2. Структурні та електрохімічні властивості нанодисперсного рутилу, отриманого золь-гель методом. На першому етапі синтезу здійснювався гідроліз $TiCl_4$ розчином HCl , у результаті якого отримувалася 1,5 М $TiOCl_2$. На другому етапі здійснювалася взаємодія $TiOCl_2$ з етанолом (системи P1, P2), кристалічним $NaHCO_3$ (система P3) чи бензиловим спиртом (система P4).

1. Для зразків системи P1, характеристики яких наведено в табл. 2, типовою є еліпсоїдальна форма ОКР з орієнтацією вісі вздовж напрямку [001]. Зразок №2 характеризується мінімальним розміром ОКР (9x3 нм); для інших зразків системи розмір становить приблизно 12x5 нм.

Ступінь агломерації залежить від концентрації етанолу під час синтезу (рис. 15). Максимальним є середній розмір агломератів для зразка №2 (500-600 нм), в той час, як для зразків №1 та №3 він складає 150-200 нм. Для цих систем розміри окремих частинок у вигляді стрижнів та ОКР близькі. Частинки рутилу №4 слабо агрегатовані, мають лінійні розміри 20-70 нм при діаметрі 10 нм і є полікристалічними утвореннями. Значення $S_{\text{пит}}$ відображають зміни у морфології та ступені агломерованості первинних частинок отриманих матеріалів. Лінійна кореляція, що спостерігається, між величиною $S_{\text{пит}}$ та втратою маси для зразків системи P1 пояснюється тим, що основний вклад у зміну маси зразків під час нагрівання вносить десорбція поверхневих гідроксилів. Аналіза раман-спектрів виявила, що максимальною нестехіометрією характеризується зразок №2.

Таблиця 2

Характеристики рутилу системи P1

| № | Вміст етанолу, об. % | Середній розмір ОКР, нм | Питома поверхня, м ² /г | Втрата маси, % | Склад $TiO_2 \cdot nH_2O$, n |
|---|----------------------|-------------------------|------------------------------------|----------------|-------------------------------|
| 1 | 0 | 12x4 | 165 | 15,8 | 0,8 |
| 2 | 10 | 9x3 | 77 | 6,7 | 0,3 |
| 3 | 20 | 12x6 | 90 | 7,7 | 0,4 |
| 4 | 30 | 12x4 | 106 | 11,4 | 0,6 |

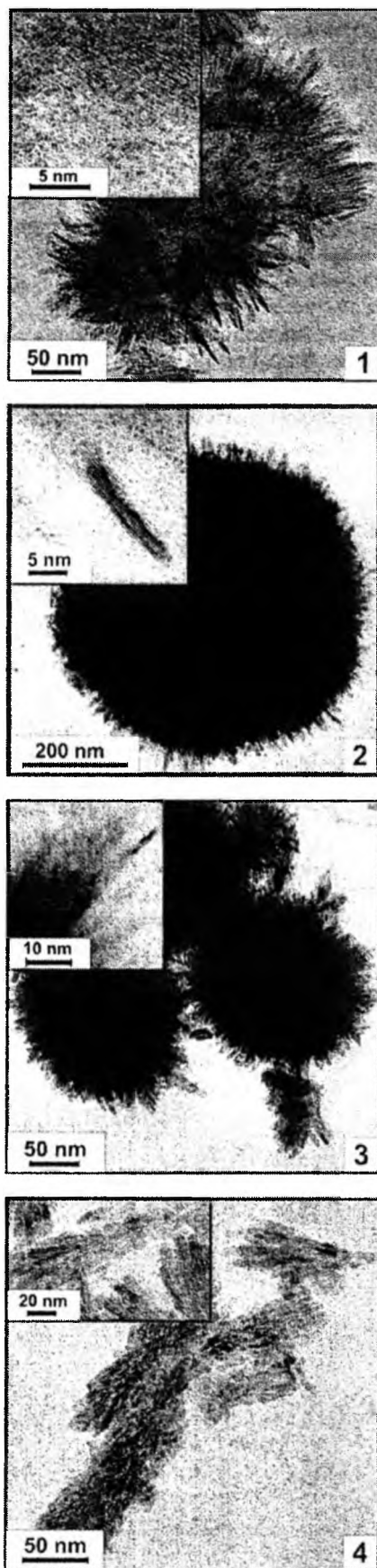


Рис. 15. Світлини частинок рутилу P1, отриманих за різних концентрацій етанолу (1 – 0 об.%, 2 – 10 об.%, 3 – 20 об.%, 4 – 30 об.%).

2. Отримані матеріали були застосовані під час підготовки катодних композицій. Струм розряду становив 100 мкА. Хід розрядних кривих (рис. 16) відображає домінування на різних етапах розряду відмінних процесів: інтеркаляції Li^+ в рутил; формування в приповерхневій ділянці частинок ПЕШ; зміни фазового складу катоду та морфології його поверхні. На початковому етапі для всіх систем спостерігається різке зменшення напруги відкритого кола, що пов'язане із сорбцією іонів Li^+ на поверхні та з їх подальшим вкоріненням. Ймовірно є локалізація іонів літію на кисневих октаедричних вакансіях, а також у структурних каналах у напрямку [001], причому виникнення парної взаємодії між інтеркальованими Li^+ в площині (110) призводить до блокування каналу. Використання нанодисперсного рутилу з $S_{пит}$ до 200 м²/г дозволяє збільшити питому ємність матеріалу за рахунок росту кількості відкритих для вкорінення каналів і нівелювання впливу їх блокування та можливості локалізації іонів Li^+ у формі сорбційного шару на поверхні матеріалу.

3. На кривих Найквіста для ЛДС з катодом на основі матеріалу №2 простежуються два етапи: при $0 < x \leq 0,45$ та $0,45 < x \leq 0,75$ (рис. 17). Перший етап характеризується ростом півкола у високочастотній ділянці, що свідчить про інтенсифікацію фарадеївських процесів на межі електрод/електроліт з одночасним формуванням ПЕШ на поверхні. Для цього діапазону низькочастотна (0,01-5 Гц) частина залежностей ReZ ($\omega^{-1/2}$) містить дві лінійні ділянки, що свідчить про існування двох кінетичних процесів.

Спостерігається різкий спад D_1 і D_2 на першому етапі з поступовим зменшенням різниці між їх абсолютними значеннями (рис. 18). Локальний мінімум значень D_1 і D_2 при $x=0,3$ обумовлений домінуванням дифузійного струму іонів Li^+ у катодний матеріал із сорбційного шару, який формується на поверхні. Вплив мають зміни морфології поверхні, а також структурні і фазові трансформації катодного матеріалу. На другому етапі відбуваються процеси дифузійного переносу заряду у пасивуючому шарі та інтеркаляції Li^+ у катодний матеріал.

Матеріали P2 отримувалися за умов, близьких до застосованих під час синтезу системи P1 при вмісті еталолу 10 об. %. Коагуляційні процеси відбувалися за 273-275 К впродовж 10 діб. Під час старіння гелю сформувалися пористі агрегати розмірами 0,4-0,5 мкм.

Ініціювання конденсаційних процесів введенням $NaHCO_3$ при $pH=1,0$ дозволило отримати нанодисперсний рутил P3 складу $TiO_2 \cdot 0,6 H_2O$ з розміром ОКР 10x5 нм та $S_{пит}=55$ м²/г (рис. 19 а).

Здійснено синтез рутилу методом алкоголізу $TiCl_4$ бензиловим спиртом (система P4). Отримано безводний продукт, сукупність сферичних агломератів, діаметром 0,5-0,8 мкм (рис. 19 б), які

характеризуються пористою структурою з діаметром мезопор близько 4,6 нм. $S_{пит}$ матеріалу дорівнювала 48 м²/г. Характерною особливістю розрядної кривої ЛДС з катодом на основі матеріалу системи P4 є повільний спад потенціалу на початковому етапі розряду, що передбачає збереження контакту частинки рутилу/електроліт до значень ступеня вкорінення $x \approx 0,6$.

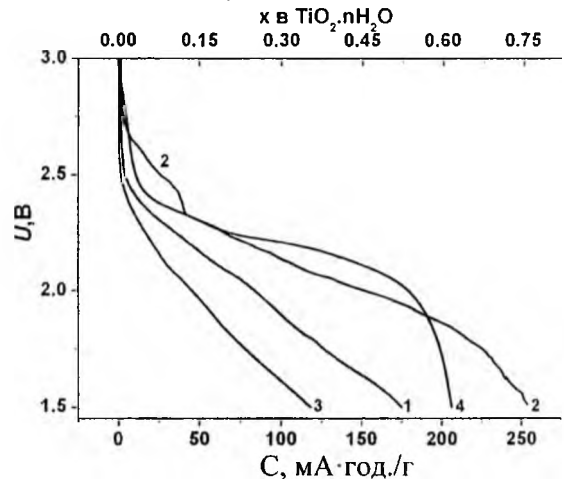


Рис. 16. Розрядні криві ЛДС з катодами на основі рутилу системи P1.

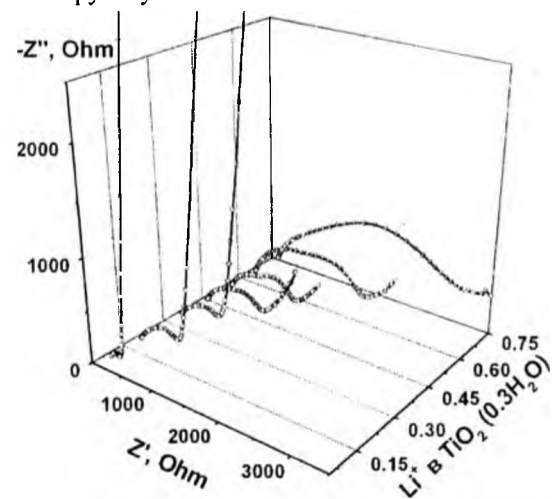


Рис. 17. Діаграми Найквіста для ЛДС з катодами на основі рутилу системи P1.

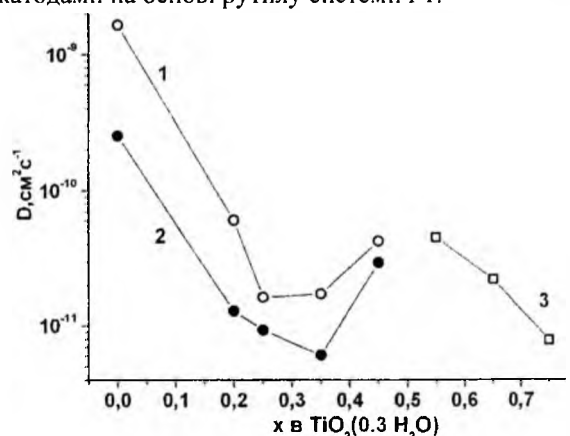
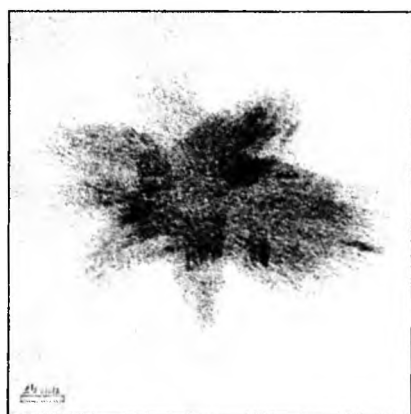
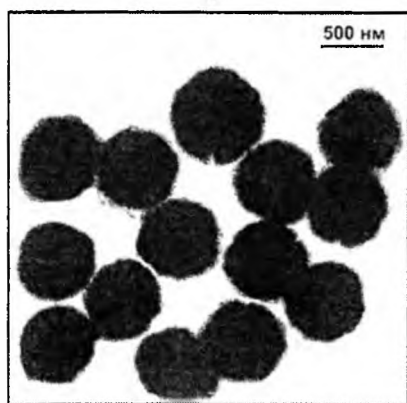


Рис. 18. Залежність коефіцієнтів дифузії іонів Li^+ у катодному матеріалі на основі рутилу №2 від параметра x .



а)



б)

Рис. 19. Світлини частинок рутилу систем Р3 (а) та Р4 (б).

2.3. Синтеза та властивості нанокompatитних (кластери однієї фази в матриці іншої) або комбінованих (ізоморфне входження йонів домішки в кристалічну ґратку матриці) матеріалів.

1. Розробка методів отримання таких матеріалів відкриває нові шляхи до модифікації кристалічної та електронної структури, його морфології та фазового складу для досягнення наперед заданих, оптимізованих властивостей під конкретну галузь техніки. Умови отримання недопованих зразків були аналогічними до умов синтезу системи А1 за умови застосування в якості регулятора кислотності Na_2SO_4 . Під час синтезу систем TiO_2/nV_2O_5 , TiO_2/nCr_2O_3 , $TiO_2/nMnO_2$ додатковими прекурсорами були $V_2(SO_4)_5 \cdot 3H_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ та $Mn(SO_4)_2 \cdot H_2O$ відповідно.

2. Фазовий склад та морфологія матеріалів визначалася швидкістю перебігу конденсаційних процесів, pH та температурою реакційного середовища, присутністю додаткового прекурсора Na_2SO_4 . Для недопованого матеріалу при відсутності Na_2SO_4 отримано суміш анатазу (65 мас.%) та рутилу (35 мас.%), тоді як при його наявності єдиною нанокристалічною фазою є анатаз (рис. 20, а, б). Водночас $S_{пит}$ зростає з 152 до 328 m^2/g . Такий результат пояснюється формуванням місткових бідентатних комплексів між гру-

пами SO_4^{2-} та йонами Оксигену екваторіяльної площини октаедрів TiO_6 , з яких сформовані під час оксоляційно-оляційних реакцій олігомерні ланцюги, що сприяє нуклеації анатазу. Ці модельні уявлення підтверджуються даними ІЧ-спектроскопії.

3. Для систем TiO_2/V_2O_5 , TiO_2/Cr_2O_3 та TiO_2/MnO_2 , отриманих без Na_2SO_4 , з вмістом домішки 3 мас.%, присутність анатазу (16 мас.%) зафіксовано тільки для TiO_2/V_2O_5 , в той же час, як інші матеріали були монофазним рутилом. Значення $S_{пит}$ становили відповідно 236, 213 та 187 m^2/g , що узгоджується з даними середніх розмірів ОКР. При наявності Na_2SO_4 та аналогічних інших умовах єдиною кристалічною фазою є анатаз (рис. 21 а). В обох випадках Cr -, V - чи Mn -вмісні оксидні фази не формуються. Ступінь допущення визначає питома ємність та питома потужність ЛДС (рис. 21 б).

Під час синтезу матеріалів TiO_2/Fe_2O_3 застосовувалися ті ж умови, що і для інших композитів. додатковим прекурсором був $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Для серії К1 гідроліз відбувався без присутності Na_2SO_4 . Виявлено, що масова концентрація $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в реакційному середовищі визначатиме співвідношення рутилу та анатазу в матеріалі TiO_2/Fe_2O_3 . При цьому Fe -вмісних нанокристалічних фаз не виявлено для всіх зразків цієї серії (рис. 22), недопований зразок є монофазним рутилом. При збільшенні ступеня допущення збільшується вміст анатазу та ступінь дисперсності матеріалу, що знаходить пояснення в рамках наступної моделі. За даними месбауерівської спектроскопії йони Fe^{3+} в TiO_2/Fe_2O_3 заміщують йони титану у вузлах катйонних підґраток анатазу та рутилу, перебуваючи у високоспіновому стані в октаедричній координації. Заміщення призводить до появи анійонних вакансій в приповерхневому шарі частинок, що фіксується як збільшення $S_{пит}$ та зменшення розмірів ОКР. Питома поверхня $S_{пит}$ лінійно зростає від 50 до 350 m^2/g при збільшенні n від 0 до 5 мас. %, не змінюючись після цього в межах похибки.

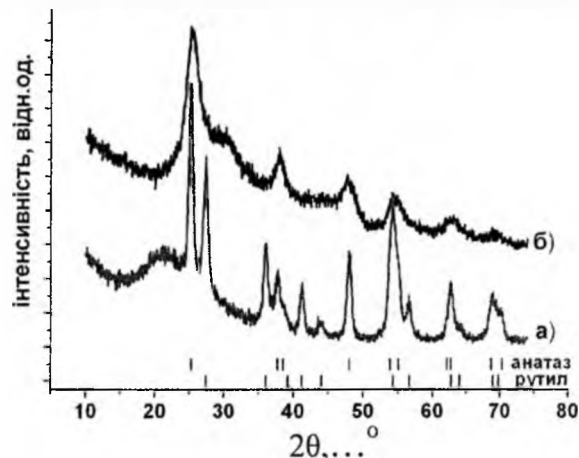


Рис. 20. X-проміневі дифрактограми недопованих зразків, отриманих без (а) та із (б) застосуванням розчину Na_2SO_4 в якості додаткового прекурсора.

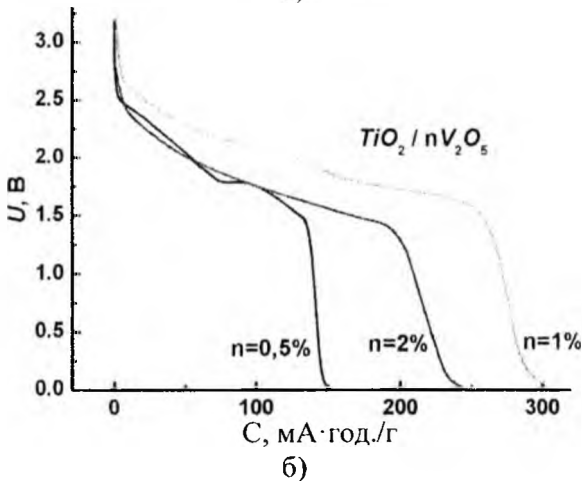
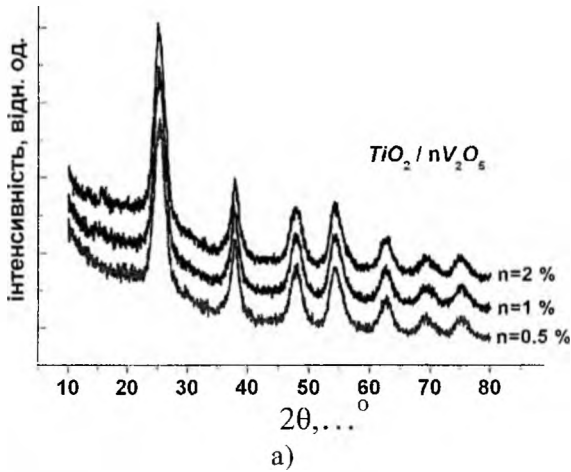


Рис. 21. X-проміневі дифрактограми (а) матеріалів TiO_2/nV_2O_5 , отриманих при наявності Na_2SO_4 в реакційній суміші та розрядні криві (б) ЛДС з катодами на їх основі.

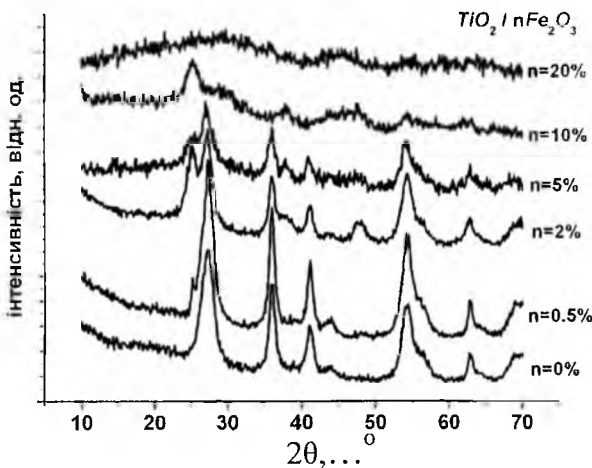


Рис. 22. X-проміневі дифрактограми матеріалів TiO_2/nFe_2O_3 , отриманих без Na_2SO_4 (серія К1).

Значення поверхневої енергії для рутилу та анатазу становлять $2,2 \pm 0,2$ Дж/м² та $0,4 \pm 0,1$ Дж/м² відповідно, тому ймовірність фазового переходу анатаз/рутил зменшується зі зменшенням розмірів кристалітів анатазу. Зразок $TiO_2/20$ мас. % Fe_2O_3 (рис. 23 а) містить близько 9 % наноаморфної фази $\gamma-Fe_2O_3$. Відпал в інтервалі 423-973 К для

систем з n від 5,1 та 20 %, веде до сегрегації фази $\gamma-Fe_2O_3$ зі зникненням проявів суперпарамагнетизму.

4. Під час контакту катодного матеріалу з електролітом відбувається зниження симетрії ближнього порядку ядер йонів Fe^{3+} , поява ПЕШ на межі розділу катод/електроліт, а поляризаційні ефекти спричиняють прояви ефекту Гольданського-Карягіна. Розрядні криві ЛДС на основі TiO_2/Fe_2O_3 наведено на рис. 24. Вплив ефекту Гольданського-Карягіна зникає вже на початковій стадії розряду (дані in-situ месбауєрівської спектроскопії), що передбачає зникнення контакту частинок з електролітом внаслідок формування пасивуючого шару. Інтеркаляція Li^+ спричиняє появу на спектрах додаткової дублетної компоненти, що є наслідком появи в матеріалі йонів Fe^{2+} , концентрація яких лінійно зростає зі збільшенням ступеня вкорінення, досягаючи для ступеня вкорінення $x = 1,75$ значення 75 % (рис. 23).

5. На діаграмах Найквіста, отриманих для ЛДС на основі $TiO_2/20$ мас. % Fe_2O_3 , простежується три етапи процесу розряду. Перший ($0 < x \leq 0,4$) характеризується ростом півкола у високочастотній ділянці, що відповідає збільшенню опору приповерхневого шару матеріалу та внаслідок формування пасивуючого шару. При цьому відбувається дифузія Li^+ як у цьому шарі, так і в катодному матеріалі. На другому ($0,5 \leq x \leq 1,0$) відбувається зменшення радіусу півкола та зсув низькочастотної ділянки в бік зменшення дійсної частини опору системи; фіксується швидкий спад інтегрального значення коефіцієнту дифузії, значення якого стабілізуються на третьому етапі ($x > 1,0$).

6. Серія 2, що містила зразки TiO_2/nFe_2O_3 , $n=0,5; 2; 5$ та 10%, отримані в присутності Na_2SO_4 . Для всіх матеріалів серії єдиною нанокристалічною фазою був анатаз. Розмір ОКР немонотонно змінюється з ростом n , набуваючи локального максимуму за ступенем допування 5 %. Значення $S_{\text{нпг}}$ спадає в діапазоні 110–60 м²/г з ростом n . Аналогічно ці закономірності спостерігаються для ступеня гідратованості. Для ЛДС з катодами на основі TiO_2/nFe_2O_3 серії 2 спостерігається спад питомої ємності з ростом ступеня допування (рис. 24 а).

2.4. Синтеза, особливості структури і морфології та електрохімічні властивості пірогенних оксидів титану та силіцію та композитів на їх основі. Зразки синтезувалися на Дослідно-експериментальному заводі ІХП НАН України (м. Калуш). Прекурсорами були $TiCl_4$, $SiCl_4$ та $AlCl_3$, які спалювалися у киснево/водневому полум'ї.

1. У результаті реакцій гідролізу/оксидациі отримані матеріали TiO_2 , SiO_2 , TiO_2/SiO_2 , TiO_2/Al_2O_3 , $TiO_2/SiO_2/Al_2O_3$ (рис. 25). Синтезований TiO_2 був сумішшю анатазу (73 мас. %) і рутилу з $S_{\text{нпг}}$ рівною 73 м²/г.

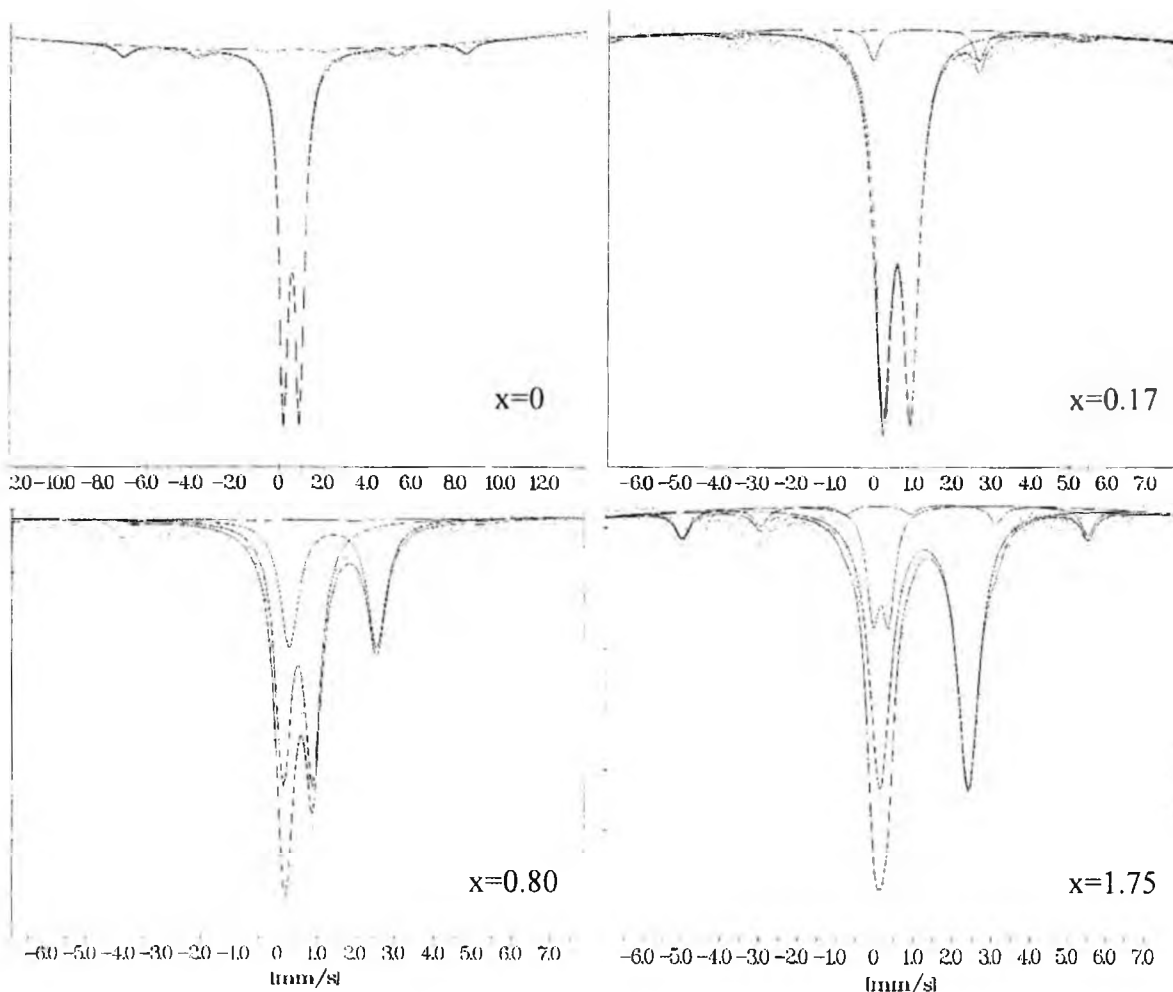


Рис. 23. Месбауєрівські спектри катодного матеріалу на основі $TiO_2 / 20 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$ (серія K1).

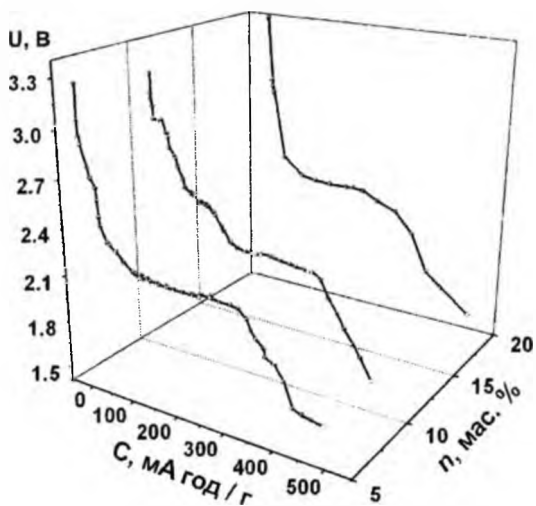


Рис. 24. Розрядні криві ЛДС на основі матеріалів $TiO_2 / n Fe_2O_3$ (струм 40 мкА).

Втрати маси під час нагрівання до 1173 К становили до 3%. Вміст анатазу після відпалу за 573 К зростає до 79%. З підвищенням температури відпалу його вміст зменшується і, після відпалу за 1173 К, складає 33%. На залежності розміру ОКР для анатазу від температури відпалу спостерігається максимум в околі 773-873 К, який

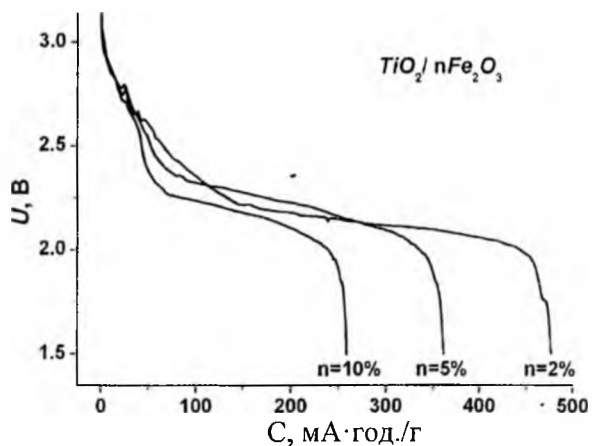


Рис. 24а. Розрядні криві ЛДС з катодами на основі $TiO_2 / 20 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$ (серія K1).

відповідає процесу завершення кристалізації. Наступний спад пояснюється початком фазового переходу анатаз/рутил на поверхні частинок зі зменшенням їх об'єму. Середній розмір ОКР для рутилу монотонно зростає, набуваючи максимуму (140 нм) після відпалу за 1173 К. Частинки вихідного матеріалу мають форму глобул розміром

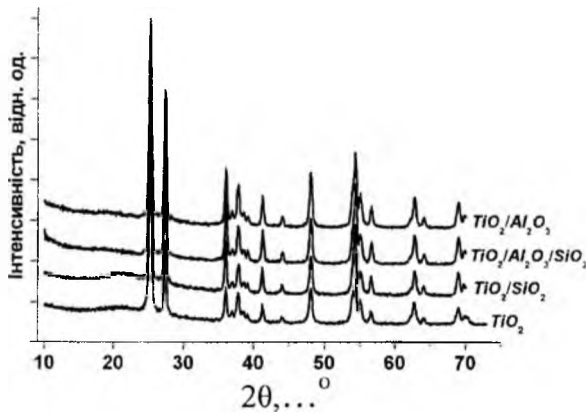
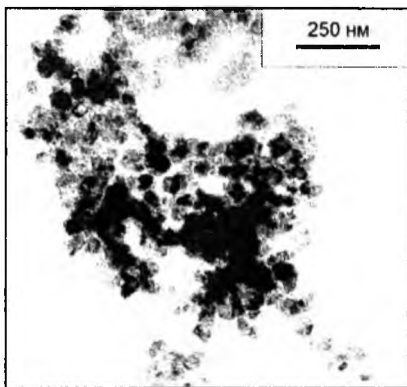
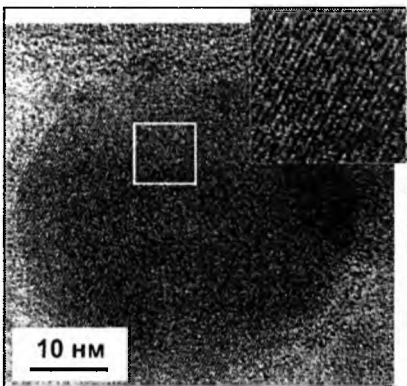


Рис. 25. Дифрактограми суміші пірогенних оксидів на основі TiO_2 .

40-60 нм (рис. 26 а). Після відпалу за 773 К та 1173 К їх розмір збільшується до 110 ± 20 та 170 ± 30 нм відповідно. Стан частинок пірогенного TiO_2 близький до монокристалічного (рис. 26 б). Зміни $S_{\text{пит}}$ з ростом температури відпалу відтворюють хід залежності розмірів ОКР від температури для анатазу. Співвідношення O/Ti (дані раман-спектроскопії) для вихідного матеріалу рівне 1,97. Після відпалу за 573 К воно зменшується до 1,96.



а)



б)

Рис. 26. Світлини частинок пірогенного TiO_2 .

2. Структурні та морфологічні характеристики змішаних оксидів, TiO_2/SiO_2 , $TiO_2/Al_2O_3/SiO_2$ та TiO_2/Al_2O_3 схожі. Питома поверхня $S_{\text{пит}}$ матеріалів лежить у межах $40-50 \text{ м}^2/\text{г}$. Параметри кристалічної ґратки рутилу та анатазу слабо залежать від складу, максимальне їх зменшення ($< 0,2\%$) зафік-

совано для фази анатазу в TiO_2/SiO_2 , що є наслідком ізоморфного заміщення $Si \rightarrow Ti$. Про це свідчить і наявність в ІЧ-спектрі матеріалу смуги за 955 см^{-1} , яка відповідає коливанням зв'язків $Si-O-Ti$. Для Al -вмісних матеріалів сталі ґратки анатазу змінюються порівняно менше, ніж для рутилу, що пояснюється ізоморфним заміщенням $Al \rightarrow Ti$ у рутилі. Для обох фаз розміри ОКР та частинок близькі.

3. Під час застосування пірогенного TiO_2 в якості основи катодного матеріалу зафіксовано аномально високі значення ступеня вкорінення (рис. 27). Значення питомої ємності ЛДС на основі пірогенного TiO_2 перевищують $900 \text{ мА} \cdot \text{год}/\text{г}$, а для матеріалу, відпаленого за 773 К, вона рівна $1550 \text{ мА} \cdot \text{год}/\text{г}$. У цих зразках вміст зв'язаної води та хемосорбованих гідроксилів не перевищував 3 %, проте він, а також морфологія зразків, є ключовими факторами. Слабка агрегатованість пірогенних оксидів є передумовою формування на їх поверхнях сорбційних шарів. Особливістю розрядної характеристики ЛДС на основі TiO_2/Al_2O_3 є мала швидкість зміни напруги відкритого кола на початковому етапі процесу ($x \leq 1,5$).

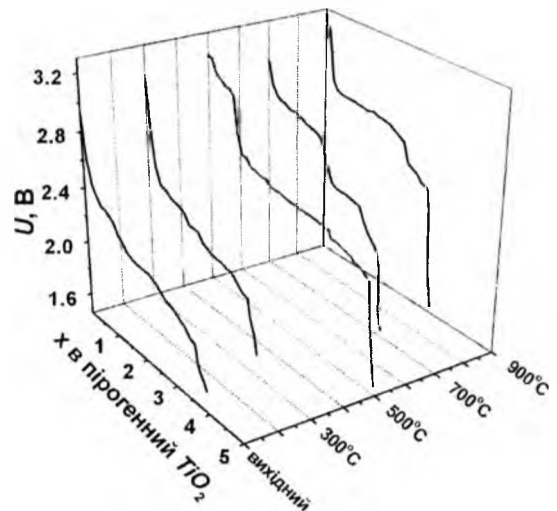


Рис. 27. Розрядні криві ЛДС з катодами на основі пірогенного TiO (струм 20 мкА).

4. Під час отримання SiO_2 пірогенним методом зародження та ріст первинних частинок здійснювали в умовах турбулентних потоків реакційного середовища з одночасними процесами коагуляції та агломерації. Зміною умов синтезу (тривалість процесу та температура полум'я) отримано зразки SiO_2 з $S_{\text{пит}}$ рівною 52, 150, 179, 270 і $414 \text{ м}^2/\text{г}$.

Ці матеріали містили як мікро- (рис. 28 а, 1), так і мезопори (рис. 28 а, 2). Останні – порожнини між частинками – сформовані за їх часткового спікання під час синтезу. Вміст мікропор розміром $0,6-1,0 \text{ нм}$ не перевищує 3 % загального об'єму пор, вони локалізуються у ділянках, де формуються зв'язки між ланцюгами тетраєдрів $[SiO_4]$. Середній радіус мезопор зменшується з ростом $S_{\text{пит}}$ матеріалу від 35 до 7 нм. Інтегральний об'єм

пор лінійно зростає зі збільшенням $S_{\text{пит}}$ кремнезему. Всі матеріали серії є наноаморфними. Глобули SiO_2 містили лінійні доменні структури довжиною 0,6-2,4 нм та шириною 0,26-0,28 нм, що розділені мікропорами такої ж ширини (рис. 28 б).

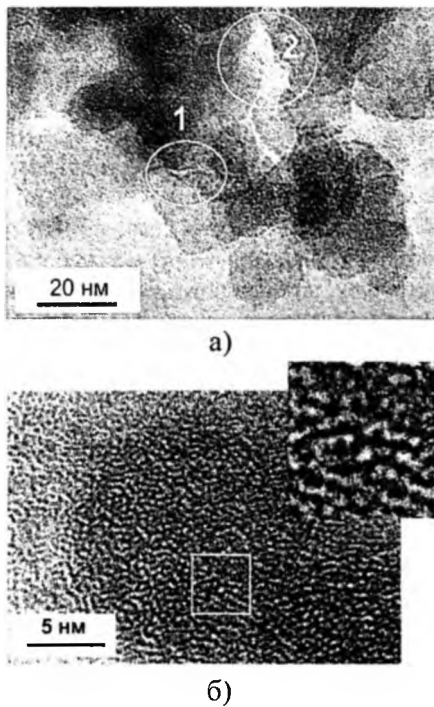


Рис. 28. Світлини частинок пірогенного SiO_2 з $S_{\text{пит}}$ рівною $52 \text{ м}^2/\text{г}$ (а) та $179 \text{ м}^2/\text{г}$ (б).

5. На основі пірогенного SiO_2 методом гідротермальної обробки за температури 473 К з наступним відпалом за 773 К отримувався α -кварц (рис. 29). Розряд ЛДС з катодом на основі α - SiO_2 характеризується наявністю кількох етапів (рис. 30). X-проміневі дифрактометричні дослідження катоду виявили зміни структури α - SiO_2 , що зумовлені електростатичними спотвореннями після інтеркаляції Li^+ . На основі даних X-проміневих дифрактограм отримано інформацію про просторовий розподіл електронної густини в ґратках вихідного та інтеркальованого α - SiO_2 (рис. 31). Виявлено, що збільшення ступеня вкорінення супроводжується зростанням електронної густини вздовж вісі структурного каналу в напрямку [001]

(рис. 31). На поверхні частинок α - SiO_2 формуються дефектні зони, насичені літєм зі сталою ґратки меншою, порівняно з неспотвореним внутрішнім об'ємом. Вже на початку розряду в матеріалі фіксуються сліди фази LiF , проте навіть за ступеня вкорінення $x=0,65$ її вміст не перевищує 1-2%. Поява цієї фази пояснюється особливостями експерименту на стадії компоновки ЛДС. Одним з компонентів катодної композиції є ацетиленова згура, яка завдяки розвиненій $S_{\text{пит}}$ (до $350 \text{ м}^2/\text{г}$) є активним сорбентом H_2O .

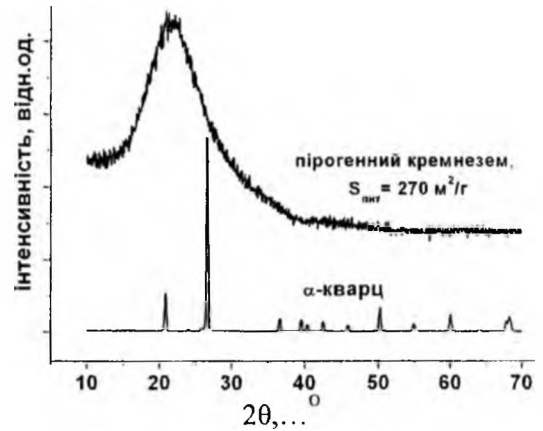


Рис. 29. X-проміневі дифрактограми пірогенного SiO_2 та α -кварцу, отриманого з пірогенного SiO_2 гідротермальним методом.

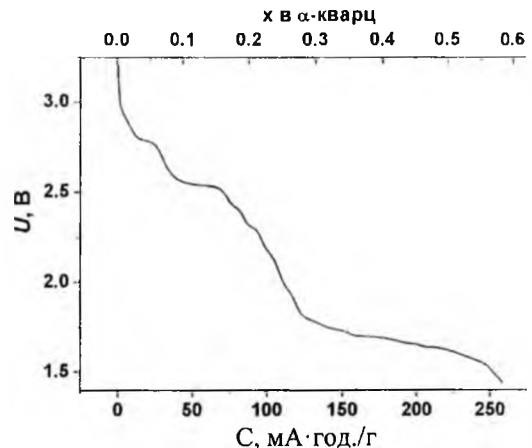


Рис. 30. Розрядні криві ЛДС з катодом на основі α -кварцу, отриманого гідротермальним методом.

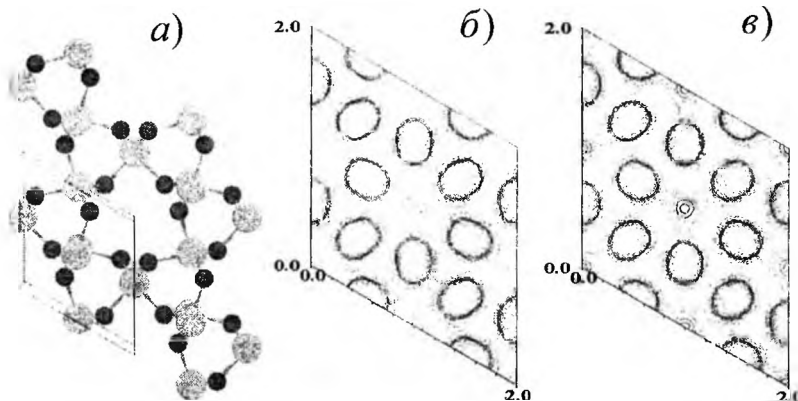


Рис. 31. Фрагмент ґратки α -кварцу в напрямку [001] (а) та карти електронної густини площини (110) цього фрагменту для ступенів вкорінення $x=0$ (б) та $x=0,7$ (в).

Діаграми Найквіста для всього діпазону ступенів вкорінення є однотипними і складаються з високочастотного півкола та низькочастотної лінійної частини. Радіус півкола збільшується до $x \approx 0,2$, після чого спадає до $x \approx 0,4$ з наступною стабілізацією. Аналогічно поводить себе кутовий коефіцієнт нахилу низькочастотної частини. Спостерігається перебіг одного кінетичного процесу; коефіцієнт дифузії зменшується з ростом ступеня вкорінення в діпазоні 10^{-10} – 10^{-15} $\text{см}^2/\text{с}$ з максимальною швидкістю спаду за $0 < x \leq 0,2$.

2.5. Синтеза, структура, морфологічні особливості ультрадисперсного гідроксиду магнію.

1. Гідроксид магнію $\text{Mg}(\text{OH})_2$ отримувалася шляхом взаємодії $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та NaOH за температур 293 К та 353 К і $\text{pH}=8$ –10. Додатково апробувалося застосування в якості магнійвмісного прекурсорю NaMgF_3 . Утворення наночастинок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ відбувається за наступним механізмом. Під час розчинення $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у воді утворюються комплекси $[\text{Mg}(\text{OH})_2]_6^{2+}$. Для σ -зв'язків $\text{Mg}-\text{OH}_2$, перенос заряду відбувається зі зв'язуючих $3a_1$ молекулярних орбіталей координованих молекул води на порожні орбіталі катіона, тому зв'язки $\text{O}-\text{H}$ у молекулі H_2O слабнуть. При спонтанній депротонізації ($\text{pH}=6$) формуються мономери $[\text{Mg}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^+$. У результаті олійних взаємодій утворюються тетраметри $[\text{Mg}_4(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_{12}]^{4+}$, які при додаванні розчину NaOH (до $\text{pH}=8$ –10) нейтралізуються з утворенням $[\text{Mg}_4(\text{OH})_8(\text{OH}_2)_8]^0$, що є поштовхом до початку процесу нуклеації. Ріст зародка відбувається під час об'єднання тетраметрів ($n[\text{Mg}_4(\text{OH})_8(\text{OH}_2)_8]^0 \rightarrow \rightarrow 4n\text{Mg}(\text{OH})_2 + 8n\text{H}_2\text{O}$) у площині (001) з утворенням тришарових структур $\text{HO}-\text{Mg}-\text{OH}$ та формуванням ламелярних кристалітів гексагональної симетрії. З ростом концентрації гідроксидів збільшуватиметься ймовірність їх хемосорбції на поверхні зародка в процесі його росту з формуванням зв'язків $-\text{Mg}-\text{O}-\text{H}-\text{O}$, причому їх максимальна густина спостерігатиметься в площині (001), що слугуватиме лімітуючим фактором приєднання катіонних комплексів і визначатиме ріст частинки в напрямку [110]. При високих концентраціях гідроксидів, низьких концентраціях магнійвмісного прекурсорю та рівних інших умов слід очікувати формування нанострижнів. Збільшення концентрації гідрокомплексів магнію призводитиме до більшої ймовірності формування ламелів.

2. Синтезовано дві серії зразків, які відрізнялися концентрацією прекурсорів у розчині та його температурою. Перша була націлена на дослідження перебігу дегідратації $\text{Mg}(\text{OH})_2$, друга – на вивчення впливу концентрації прекурсорів та температури на склад та морфологію матеріалу. Виявлено, що вихідний матеріал серії 1 – монофазний $\text{Mg}(\text{OH})_2$ з частинками у формі стрижнів довжиною 100–200 нм та діаметром 5–13 нм. Відпал за температури 713 К призводить до формування

одночасно із MgO не визначеної фази, яка не відповідає жодній стабільній кристалічній формі кристалогідратів магнію. Після термообробки за 873 К матеріал стає монофазним MgO з частинками пластивчастої форми. Зафіксоване зростання $S_{\text{пт}}$ матеріалу в процесі дегідратації $\text{Mg}(\text{OH})_2$ пояснюється розшаруванням його частинок.

Незалежно від вмісту $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та NaOH за температури 293 К формуються частинки у вигляді голок довжиною 100–180 нм та діаметром 5 нм (рис. 32, зразки 2.1 та 2.3). Підвищення температури до 353 К викликає утворення пластинчастих структур (зразки 2.2 та 2.4). В умовах порівняно вищої концентрації прекурсорів (25 % MgCl_2 та 30 % NaOH) формуються окремі пластівці діаметром 50–70 нм (зразок 2.2). За тієї же температури та вмісту прекурсорів 12 % MgCl_2 та 15 % NaOH утворюються пластинчасті частинки і стрижні довжиною 100–200 нм та діаметром 10–12 нм (зразок 2.4). При застосуванні NaMgF_3 (зразок 2.5) спостерігаються присутність 15 мол. % фази NaMgF_3 та структурні зміни отриманого $\text{Mg}(\text{OH})_2$, зокрема зменшення сталих ґратки, що пояснюється утворенням аніонних вакансій. Особливістю ІЧ-спектрів матеріалів серії 2 є смуги за 1425–1429 см^{-1} та 1487–1491 см^{-1} , що належать виродженим асиметричним коливанням зв'язку $\text{C}-\text{O}$ карбоксильних та карбонатних йонів, хемосорбованих на поверхні $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

3. Уперше $\text{Mg}(\text{OH})_2$ та MgO апробувалися в якості основи катодної композиції. Ймовірно, розряд ЛДС на основі $\text{Mg}(\text{OH})_2$ супроводжуватиметься заміщенням протонів гідроксильних груп йонами Li^+ . На всьому діпазоні зміни x залежність $Z'(Z'')$ для ЛДС на основі ламелярного $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (зразок 2.4) складається з високочастотного півкола та низькочастотної лінійної ділянки. З ростом x радіус півкола зменшується з одночасним розмиттям переходу між високо- та низькочастотними ділянками та зменшенням кута нахилу прямолінійної ділянки. Двостадійний характер залежності $Z'(\omega^{-1/2})$ при $x > 0,6$ пов'язаний з дифузією літію як у частинках $\text{Mg}(\text{OH})_2$, так і в пасивуючому шарі. Зміни опору системи в процесі розряду пов'язані з десорбцією карбонатів з поверхні розділу $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{електроліт}$. Коефіцієнт дифузії йонів Li^+ змінюється в межах 10^{11} – 10^{15} $\text{см}^2/\text{с}$. Для ЛДС з катодом на основі $\text{Mg}(\text{OH})_2$ стрижнева морфологія (зразок 2.2) пояснена наявністю двох кінетичних процесів для діпазону $0 \leq x \leq 0,7$ (рис. 33).

2.6. Результати дослідження впливу морфології, особливостей та умов отримання нанодисперсного оксиду стануму на питому ємність ЛДС, виготовлених на його основі.

1. Апробувалися три варіанти синтезу SnO_2 . Під час отримання системи S1 в SnCl_4 додавався розчин NaOH до значення $\text{pH}=2,0$ з наступним сушінням продукту гідролізу за температури 383 К. SnO_2 системи S2 отримувалася під

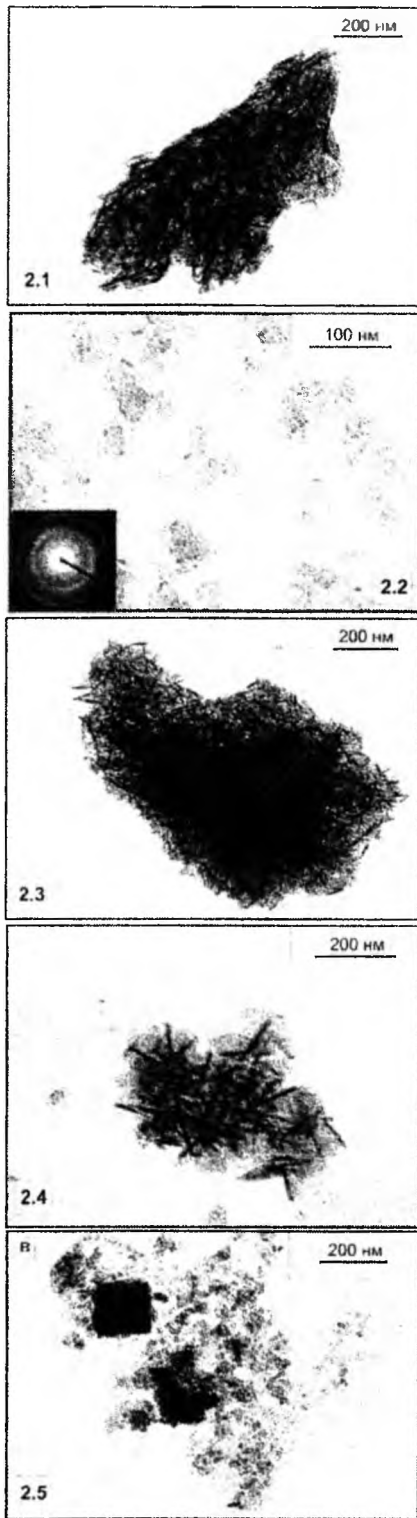


Рис. 32. Світлини частинок $Mg(OH)_2$ серії 2.

час взаємодії розчинів $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ та $NaOH$ ($pH=4,0$). Система S3 синтезувалася пірогенним методом спалювання пари $SnCl_4$ у воднево-повітряному полум'ї. Всі отримані матеріали були монофазними відносно SnO_2 (рис. 34). При цьому ОКР для зразків S1 та S2 мали форму еліпсоїда, головна вісь якого лежить вздовж напрямку [111]; довжини вісі – 1,6 та 2,2 нм відповідно, що узгоджується з даними мікроскопії (рис. 35). Розмір

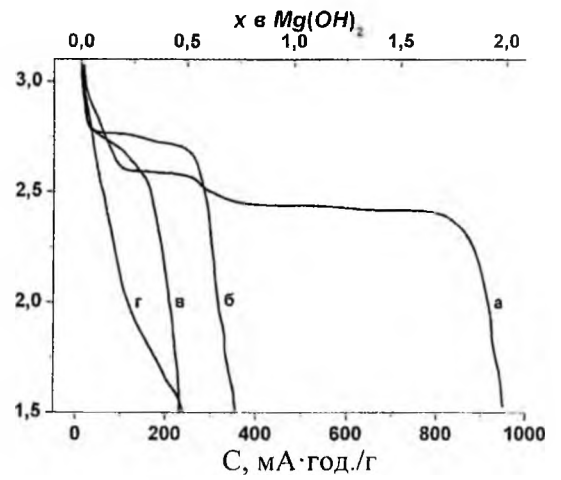


Рис. 33. Розрядні криві ЛДС на основі матеріалів 2.4 (а), 2.2 (б), 2.3 (в) та вихідного матеріалу системи 1, відпаленого за температури 1173 К.

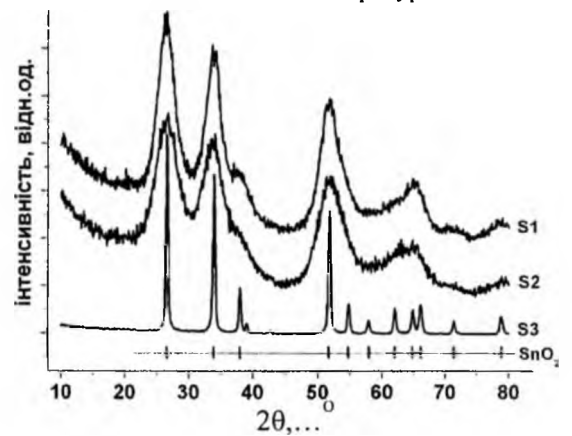
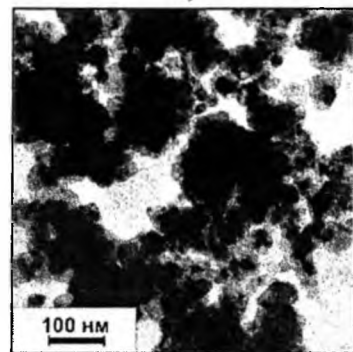


Рис. 34. X-проміневі дифрактограми синтезованого SnO_2 системи S1, S2 та S3.



а)



б)

Рис. 35. Світлини матеріалів S1 (а) та S3 (б).

ОКР для пірогенного SnO_2 становить 15-20 нм. Значення $S_{\text{пт}}$ для S1, S2 та S3 дорівнювали 186, 92 та 16 m^2/g відповідно, що узгоджується з даними дериватографічної аналізи та ІЧ-спектроскопії про ступінь гідратованості матеріялів.

2. Питома ємність ЛДС не залежить від морфології SnO_2 (рис. 36). На всіх розрядних кривих можна виділити дві точки зміни швидкості спаду $U(C)$. На першому етапі розряду відбувається формування пасивуючої плівки фази LiF , на другому – утворення Li_2O та відновлення Sn , на третьому – формування Li_xSn . При дифрактометричному вивченні фазового стану катодів після розряду для ЛДС на основі всіх систем зафіксовано фазу LiF , а металічна цина виявлена тільки в складі катоду на основі S3.

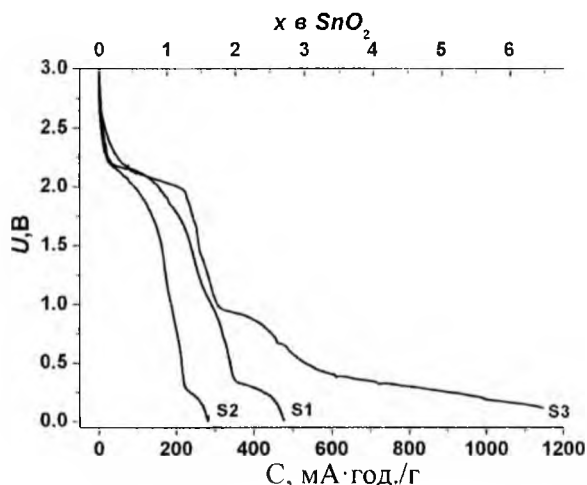


Рис. 36. Розрядні криві ЛДС на основі SnO_2 систем S1, S2 та S3.

2.7. Особливості кристалічної та магнітної мікроструктур оксидів заліза.

1. Під час одержання ультрадисперсного Fe_2O_3 водний розчин $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ взаємодіяв з $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$. Осаджений $C_6H_5O_7Fe \cdot 3H_2O$ впродовж 5-7 діб висушували на повітрі. Було синтезовано та досліджено дві системи зразків, перша з яких (F1) орієнтувалася на встановлення впливу співвідношення прекурсорів, а друга (F2) – на вплив температури та часу старіння гелю на фазовий склад і магнітну мікроструктуру Fe_2O_3 . Під час отримання зразків системи F1 гель витримувався за температури 333 К протягом 5 діб з наступною термообробкою за 473, 573, 673 К.

2. Матеріяли цієї системи є сумішшю α - та γ - Fe_2O_3 . Співвідношення фаз визначалося вмістом прекурсорів та температурою відпалу. Розміри ОКР для α - та γ - Fe_2O_3 становили 27-39 нм та 6-17 нм відповідно. За даними ІЧ-спектроскопії на поверхні матеріялів присутні недисоційована вода, гідроксили та карбонати. Зменшення значень ефективних магнітних полів $H_{\text{еф}}$ на ядрах Fe^{57} , що входять у склад фази γ - Fe_2O_3 порівняно з $H_{\text{еф}}$ для мікрокристалічного еталону, зумовлюється послабленням надобмінної взаємодії внаслідок де-

фектності структури та поверхневих ефектів. Суперпарамагнітна складова фіксувалася у вигляді двох дублетних компонент месбауерівського спектру з близькими значеннями ізомерного зсуву $\delta=0,34-0,36$ мм/с і різними значеннями квадрупольного розщеплення Δ (0,88 та 0 мм/с). Приймаючи 6,0 нм як мінімальний розмір частинки γ - Fe_2O_3 та вважаючи, що при $T=88$ К для них відбувається припинення осциляцій магнітного моменту (рис. 37), розраховано сталу магнітної анізотропії: $(5,3-7,8) \cdot 10^4$ Дж/м³.

3. Для системи F2 молярні вмісти прекурсорів були рівними, гель витримувався за температури 313 К впродовж 15 діб з наступною термообробкою за 373, 423, 473, 523, 573 К. Термообробка за 373 та 423 К не змінює наноморфного стану матеріялів. Після відпалу за 473, 523 та 573 К єдиною кристалічною фазою є γ - Fe_2O_3 з розміром ОКР 6 нм (рис. 38). Всі отримані матеріяли характеризуються пористою мікроструктурою (рис. 39).

4. Функція розподілу ефективних магнітних полів має максимум за 49 Тл. Парамагнітна складова містить дві компоненти, що відповідають поглинанню в частинках різного розміру. Характерною особливістю зразків, відпалених за 473 та 523 К, є наявність уширеного квадрупольного дублета з близьким до нуля Δ , який відповідає проміжному стану між магнітовпорядкованим та

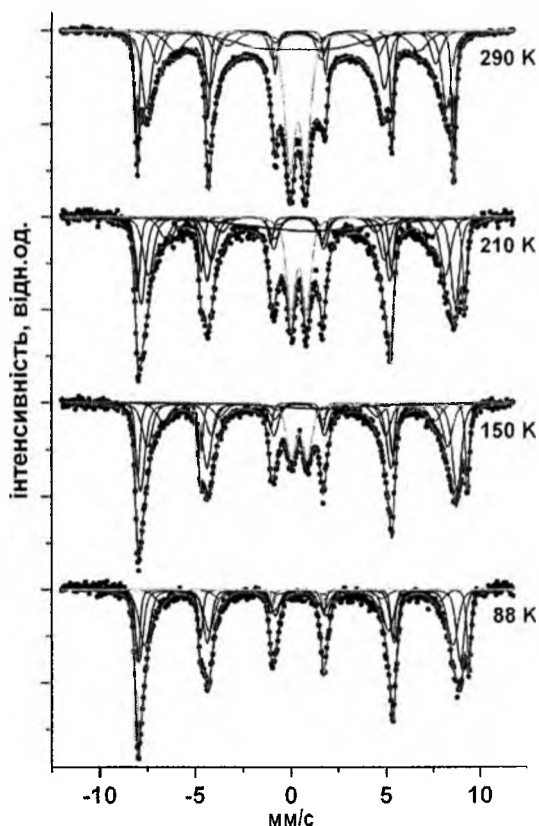


Рис. 37. Низькотемпературні месбауерівські спектри матеріялу F1, отриманого за рівності вмісту прекурсорів після відпалу ксерогелю за 573 К.

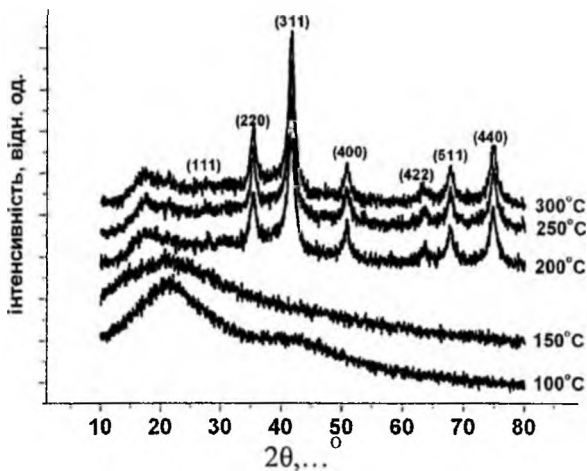


Рис. 38. Дифрактограми зразків системи F2.

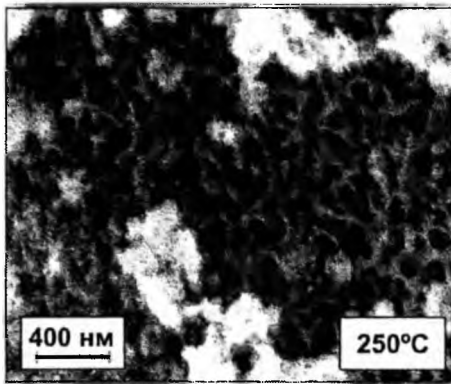


Рис. 39. Світлина матеріалу F2, отриманого відпадом гелю за температури 523 К.

надпарамагнітним станами за умови наявності сильної дипольної взаємодії між частинками. Система проявляє надпарамагнітні властивості вище температури T_B , при якій для частинки з певними значеннями сталої анізотропії та об'єму відбувається перехід між надпарамагнітним та магнітнопорядкованим станами. За $T < T_B$ система поводить себе як спінове скло, а спектри характеризуються наявністю уширеного дублету, що вироджується у синглет і є результатом резонансного поглинання ядрами ^{57}Fe , $H_{\text{сф}}$ на яких лежить в межах від нуля до рівня насичення, причому теплові флуктуації магнітного моменту частинок, в яких знаходяться ці ядра, відбуваються, проте можливі тимчасові «зависання». Вклад енергії магнітної дипольної міжчастинкової взаємодії веде до того, що незважаючи на те, що енергія теплових коливань перевищує енергію анізотропії, проте внаслідок взаємодії з ближнім кластерним оточенням перехід у надпарамагнітний стан не відбувається.

5. Під час застосування матеріалів системи F1 як основи катодів ЛДС питома потужність спадає зі зменшенням відносного вмісту фази $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 40). Месбауерівські дослідження катодів ЛДС після розряду виявили появу йонів Fe^{2+} . У складі катодного матеріалу зафіксовано присутність фази LiF .

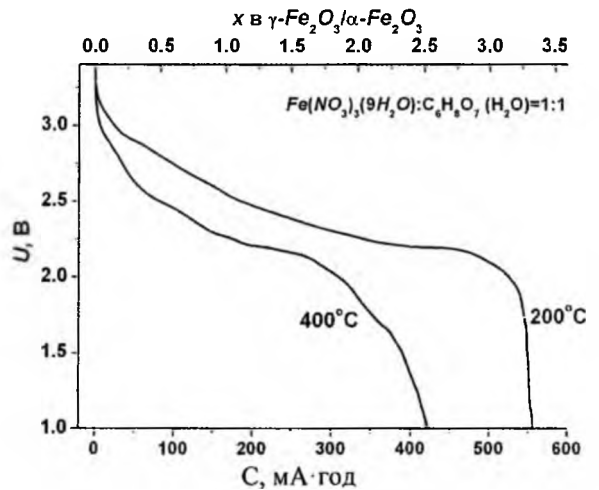


Рис. 40. Розрядні криві ЛДС на основі зразків F1.

Висновки

Вперше здійснено цілісне експериментальне вивчення взаємозв'язку між умовами отримання, структурними та морфологічними характеристиками нанодисперсних оксидів титану, силіцію, стануму (цини), заліза, магнію та досліджено вплив цих характеристик на кінетику процесу розряду літєвих джерел струму з катодами, на основі синтезованих матеріалів.

1. Побудовано модель перебігу гідролізу TiCl_4 . Експериментально показано, що зміна типу гідролізуючого агенту та регулятора кислотності реакційного середовища, його pH та температури, наявності та типу домішок дозволяє отримувати діоксид титану заданого фазового складу, ступеня гідратованості, морфології поверхні, ступеня агломерованості частинок. Знайдено, що формування зародків певного поліморфа TiO_2 визначається складом утворених під час гідролізу комплексів та стеричними факторами їх взаємодії.

2. Методом контрольованого гідролізу TiCl_4 із застосуванням в якості гідролізуючого агенту HCl чи води, при різних значеннях показника pH реакційного середовища та його температури, з застосуванням в якості регулятора кислотності (NaHCO_3 , NaOH , K_3PO_4), синтезовано $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ з питомою поверхнею $>180 \text{ м}^2/\text{г}$ з мотивами анатазу. Простежено структурні зміни матеріалу в процесі відпалу. Під час застосування в якості основи катодного матеріалу гідратованого анатазу досягнуто питомої ємності до $640 \text{ мА} \cdot \text{год}/\text{г}$, тоді як у випадку дегідратованого – $370 \text{ мА} \cdot \text{год}/\text{г}$.

3. Розкрито механізм впливу адсорбованої H_2O та хемосорбованих гідроксилів на процес розряду ЛДС з катодами на основі гідратованих оксидів. Пояснено стадійний характер зміни ходу розрядної кривої та коефіцієнта дифузії йонів літію в катодному матеріалі під час зміни ступеня вкорінення x , простежено зміни фазового складу катоду та морфології його поверхні.

4. Методом гідролізу тетраізопропоксиду або тетрабутоксиду титану в середовищі спиртів або неорганічних кислот, які гальмували ріст та агломерацію наночастинок зі застосуванням темплатопорутворювача отримано нанодисперсний TiO_2 з упорядкованою мезопористою структурою, високими значеннями питомої поверхні (до $348 \text{ м}^2/\text{г}$) та вузьким розподілом частинок за розмірами. Встановлено залежність морфології матеріалу від умов синтезу. Питома ємність ЛДС на основі мезопористого TiO_2 є лінійною функцією питомого об'єму пор V_p і досягає значення $780 \text{ мА} \cdot \text{год.}/\text{г}$.

5. Розроблено метод контролю морфології та ступеня агломерації частинок нанодисперсного рутилу під час синтезу методом гідролізу $TiCl_4$ в присутності додаткових прекурсорів (етанол, $NaHCO_3$, бензиловий спирт) та розглянуто механізми їх впливу. Виявлено, що питома ємність ЛДС на основі як стержневидних, так сферичних частинок рутилу становить $260\text{-}270 \text{ мА} \cdot \text{год.}/\text{г}$.

6. Встановлено умови контролю фазового складу та морфології нанокompatитів TiO_2/V_2O_5 , TiO_2/Cr_2O_3 , TiO_2/MnO_2 під час рідкофазної синтези та з'ясовано механізм впливу на ці параметри розчину Na_2SO_4 . Простежено вплив вмісту домішки на величину питомої ємності та питомої потужності ЛДС з катодами на основі нанокompatитів.

7. Запропоновано модель формування наноматеріалу TiO_2/Fe_2O_3 у процесі сумісного гідролізу з поясненням залежності фазового складу та морфології матеріалу від вмісту йонів феруму. Вперше досліджено зміни магнітної мікроструктури матеріалу TiO_2/Fe_2O_3 після термічних та електрохімічних впливів. Для ЛДС на основі TiO_2/Fe_2O_3 досягнуто величини питомої ємності до $500 \text{ мА} \cdot \text{год.}/\text{г}$ та простежено зміни магнітної мікроструктури катодного матеріалу в процесі розряду джерела струму.

8. Методом пірогенної синтези отримано оксиди титану та кремнію, а також композити TiO_2/SiO_2 , TiO_2/Al_2O_3 , $TiO_2/SiO_2/Al_2O_3$. Під час застосування пірогенного TiO_2 з частинками у формі глобул в якості катодного матеріалу зафіксовано значення питомої ємності до $1550 \text{ мА} \cdot \text{год.}/\text{г}$. Доведено, що слабка агрегатованість пірогенних оксидів є передумовою формування на їх поверхнях сорбційних шарів інтеркалянта.

9. Розглянуто взаємозв'язок між умовами отримання, морфологією і мікроструктурними характеристиками пірогенного SiO_2 . Виявлено, що інтегральний об'єм пор лінійно зростає зі збільшенням питомої поверхні кремнезему. У наноморфних глобулах пірогенного SiO_2 зафіксовано присутність кристалічних форм кремнезему у вигляді лінійних доменних структур довжиною $2\text{-}3 \text{ нм}$.

10. Досліджено інтеркаляцію Li^+ в α -кварц, який отриманий гідротермальним методом. Виявлено, що збільшення ступеня вкорінення йонів Li^+ супроводжується ростом електронної густини

вдвож осі каналу ґратки α -кварцу в напрямку $[001]$ при максимальній питомій ємності $260 \text{ мА} \cdot \text{год.}/\text{г}$.

11. З'ясовано, що формування наночастинок $Mg(OH)_2$ відбувається за наступним механізмом під час гідролізу $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ та вплив на морфологію температури та pH реакційного середовища. Під час застосування $Mg(OH)_2$ з частинками різної морфології апробовано в якості основи катодної композиції ЛДС. Встановлено вплив морфології $Mg(OH)_2$ на питому ємність ЛДС з катодами на його основі.

12. Здійснено порівняльну аналізу ефективності застосування в якості основи катодного матеріалу ЛДС нанодисперсного SnO_2 , отриманого золь-гель та пірогенним методами. Максимальне значення питомої потужності (до $1150 \text{ мА} \cdot \text{год.}/\text{г}$) зафіксовано для ЛДС з катодом на основі пірогенного SnO_2 .

13. Розроблено спосіб отримання нанодисперсного Fe_2O_3 термічним розкладом цитрату заліза з контролем фазового складу та морфології отриманого матеріалу. Зафіксовано прояви магнітної дипольної міжчастинкової взаємодії. Запропоновано модель, що пояснює температурно-індуковані зміни магнітної мікроструктури нанодисперсного $\gamma\text{-}Fe_2O_3$.

Наукова новизна отриманих результатів

Вперше з єдиних позицій здійснено цілісне експериментальне вивчення взаємозв'язку між умовами отримання і структурними та морфологічними характеристиками нанодисперсних оксидів титану, силіцію, стануму, заліза та гідроксиду магнію і досліджено вплив цих характеристик на кінетику процесу розряду літєвих джерел струму з катодами на основі синтезованих матеріалів. При цьому, отримано такі принципово нові наукові результати:

1. Уперше проаналізовано вплив адсорбованої H_2O та хемосорбованих гідроксилів на перебіг розряду ЛДС з катодами на основі гідратованих оксидів.

2. Розроблено новий метод контролю морфології та ступеня агломерації частинок нанодисперсного рутилу під час синтезу методом гідролізу $TiCl_4$ в присутності C_2H_5OH , $NaHCO_3$ та бензилового спирту та вперше пояснено механізми впливу додаткових прекурсорів.

3. Запропоновано модель формування наноматеріалу TiO_2/Fe_2O_3 в процесі сумісного гідролізу та розкрито залежності фазового складу та морфології матеріалу від вмісту йонів феруму.

4. Уперше виявлені зміни магнітної мікроструктури катодного матеріалу на основі нанокompatитів TiO_2/Fe_2O_3 на різних етапах розряду ЛДС.

5. Уперше досліджено механізм інтеркаляції Li^+ в α -кварц, який отриманий гідротермальним способом та встановлено позиції їх локалізації в кристалічній ґратці.

6. Розкрито механізм формування наночастинок $Mg(OH)_2$ під час гідролізу $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, вперше апробовано $Mg(OH)_2$ в якості основи катодної композиції та досліджено вплив його морфології на питому ємність ЛДС.

7. Уперше в наноаморфному пірогенному кремнеземі відкриті лінійні домени зі структурою кристалічних форм SiO_2 .

8. Уперше вивчено вплив морфології мезопористого TiO_2 , отриманого темплатним методом шляхом гідролізу тетраізопропоксиду або тетрабутоксиду титану на питому ємність ЛДС з катодами на його основі.

Практичне значення отриманих результатів

1. Розкриття взаємозв'язків між умовами синтезу та структурними і морфологічними характеристиками широкого класу оксидних наноматеріалів відкриває шляхи отримання функціональних матеріалів з напередзаданими, оптимізованими властивостями для застосування у певній галузі техніки.

2. Встановлення впливу структури та морфології нанодисперсних оксидів титану, силіцію, стануму, заліза та гідроксиду магнію на кінетику процесу розряду літєвих джерел струму з катодами на основі розроблених матеріалів дозволяє розробити нове покоління гальванічних елементів з високими енергоємнісними характеристиками.

Література

1. Миронюк І.Ф. Синтез, структура та електрохімічні властивості оксидних наноматеріалів / І.Ф. Миронюк, В.О. Коцюбинський, Б.К. Остафійчук. – Івано-Франківськ: ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2011. – 448 с.
2. Коцюбинський В.О. Синтез и свойства нанокompозитных материалов на основе диоксида титана и оксидов переходных металлов / В.О. Коцюбинский, В.Л. Челядин, И.Ф. Миронюк, В.В. Мокляк // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: сборник научных статей. – Минск: ИТМО НАН Беларуси, 2011. – С. 222-228.
3. Миронюк І.Ф. Будова та електрохімічні властивості наночастинок титан діоксиду легованого ферумом / І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак, В.Д. Федорів, В.О. Коцюбинський, В.Л. Челядин, А.Ю. Підлужна // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 4. – С. 687-694.
4. Гасюк І.М. Интеркаляционные процессы в лазерно облученном рутиле, модифицированном α -Fe и Fe_3O_4 / И.М. Гасюк, И.М. Будзуляк, В.В. Угорчук, В.О. Коцюбинский, С.А. Галигузова // Электрохимическая энергетика. – 2006. – Т.6, №2. – С. 81-91.
5. Остафійчук Б.К. Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в α -кварц / Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк, В.О. Коцюбинський, В.І. Мандзюк, Ю.В. Гавенчук // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2006. – Т.4, №3. – С. 585-597.
6. Миронюк І.Ф. Структурні перетворення в пірогенному TiO_2 при електрохімічній інтеркаляції літію / І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак, Р.В. Ільницький, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2007. – Т.5, №2. – С. 1001-1019.
7. Миронюк І.Ф. Будова та електрохімічні властивості нанодисперсного залізовмісного діоксиду титану / І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, В.Д. Федорів, В.І. Мандзюк, В.О. Коцюбинський, Р.В. Ільницький, В.В. Мокляк, В.Л. Челядин // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, №1. – С. 109-120.
8. Гунько В.М. Структурні і адсорбційні властивості пірогенних оксидів TiO_2 , TiO_2/SiO_2 та TiO_2/Al_2O_3 / В.М. Гунько, І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Р.В. Ільницький, В.О. Коцюбинський, Т.В. Гергель, Р. Лебода, Я. Скубішевська // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, №2. – С. 321-326.
9. Остафійчук Б.К. Сонячні елементи на основі сенсibiliзованих барвниками напівпровідників (огляд) / Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк, В.О. Коцюбинський, В.Д. Глуханюк, В.Л. Челядин, Н.І. Нагірна // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, №1. – С. 11-18.
10. Mandzyuk V.I. The investigation of properties of SiO_2 | 1M $LiBF_4$ in butyrolactone | Li electrochemical pair. / V.I. Mandzyuk, B.K. Ostafiychuk, I.F. Myronyuk, V.O. Kotsuybynsky, Yu. V. Gavenchuk // IX міжнародна конференція «Фундаментальні проблеми предобразования енергії в литієвих електрохімічних системах». – Уфа, 2006. – С. 115-120.
11. Миронюк І.Ф. Будова та морфологічні особливості частинок гідроксиду магнію, одержаного методом осадження / І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, І.Ю. Костів, У.Я. Джура // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, №3. – С. 555-563.
12. Миронюк І.Ф. Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в гідроксид магнію / І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, І.Ю. Костів, І.І. Григорчак, У.Я. Джура // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, №4. – С. 784-792.

13. Миронюк І.Ф. Одержання ортотитанової кислоти та дослідження її каталітичних властивостей / І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, **В.О. Коцюбинський**, У.Я. Джюра, Л.І. Миронюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т.10, №2. – С. 347-356.
14. **Коцюбинський В.О.** Отримання та дослідження магнітних властивостей наночастинок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк, І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, К.Б. Остафійчук, Н.І. Нагірна, І.В. Урубков // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т.10, № 3. – С. 565-572.
15. Остафійчук Б.К. Нанокompозитний матеріал TiO_2/Fe : синтез та фізико-хімічні властивості / Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк, **В.О. Коцюбинський**, В.В. Мокляк, В.Л. Челядин // Металлофізика і новіші технології. – 2009. – Т.38, №8. – С. 1083-1090.
16. Остафійчук Б.К. Структурні зміни нанодисперсного TiO_2 внаслідок лазерного опромінення / Б.К. Остафійчук, М.Я. Сегін, І.І. Будзуляк, Р.В. Ільницький, **В.О. Коцюбинський**, Д.І. Попович, Л.С. Яблонь // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т.10, №4. – С. 773-776.
17. Миронюк І.Ф. Одержання наночастинок MgO шляхом термічної деструкції $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / І.Ф. Миронюк, **В.О. Коцюбинський**, В.Л. Челядин, І.Ю. Костів, У.Я. Джюра // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т.10, №4. – С. 848-856.
18. **Коцюбинський В.О.** Оксидні електродні матеріали літєвих джерел струму / В.О. Коцюбинський, В.Л. Челядин, В.В. Мокляк, К.Б. Остафійчук, Н.І. Нагірна, П.І. Колковський, А.Б. Груб'як // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т.11, №2. – С. 484-492.
19. Миронюк І.Ф. Атомна будова та морфологія наночастинок пірогенного кремнезему / Миронюк І.Ф., Челядин В.Л., Якубовський Р.Р., **Коцюбинський В.О.** // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т.11, №2. – С. 409-418.
20. **Коцюбинський В.О.** Отримання та структура нанокompозитного матеріалу $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$ / В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк, В.Л. Челядин, К.Б. Остафійчук, Н.І. Нагірна, П.І. Колковський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т.11, №3. – С. 618-624.
21. Челядин В.Л. Будова та морфологія частинок TiO_2 , одержаних рідкофазним гідролізом TiCl_4 / В.Л. Челядин, **В.О. Коцюбинський**, І.Ф. Миронюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 2. – С. 416-427.
22. Strelchuk V.V. Raman spectroscopy of the laser irradiated titanium dioxide / V.V. Strelchuk, I.M. Budzulyak, S.I. Budzulyak, R.V. Ilnytskyy, **V.O. Kotsyubynsky**, M.Ya. Segin, L.S. Yablon // Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics. – 2010. – V. 13, № 3. – P. 309-313.
23. Миронюк І.Ф. Інтеркаляція іонов литія в нанодисперсний рутил: структура і електрохімічні властивості / І.Ф. Миронюк, **В.О. Коцюбинський**, В.Л. Челядин, Р.В. Ільницький, В.І. Мандзюк, В.В. Мокляк, Б.К. Остафійчук // Сборник трудов XI международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». – Новочеркасск, 2010. – С. 32-36.
24. Челядин В.Л. Інтеркаляція іонів літію в мезопористий діоксид титану / В.Л. Челядин, О.С. Коваленко, **В.О. Коцюбинський**, І.Ф. Миронюк, В.Г. Ільїн // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т.11, №4. – С. 868-875.
25. Миронюк І.Ф. Будова та морфологія частинок SnO_2 , одержаних пірогенним і рідкофазним методами / І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, **В.О. Коцюбинський** // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т.12, №1. – С. 416-427.
26. Остафійчук Б.К. Влияние термического и лазерного воздействия на процессы интеркалирования в нанодисперсном TiO_2 / Б.К. Остафійчук, И.М. Будзуляк, Р.В. Ильницький, **В.О. Коцюбинський**, И.Ф. Мыронюк, В.И. Мандзюк, В.В. Угорчук // Материалы VI Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики». – Саратов, 2005. – С. 307-310.
27. Остафійчук Б.К. Особливості рідкофазного отримання діоксиду титану для літєвих джерел енергії / Б.К. Остафійчук, **В.О. Коцюбинський**, В.Л. Челядин // Матеріали XI Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок. – Івано-Франківськ, 2007. – С. 193-194.
28. Chelyadyn V.L. Sol-gel prepared nanosized titania as a raw material for Li-ion chemical current source / V.L. Chelyadyn, В.К. Ostafiychuk, **V.O. Kotsyubynsky**, I.S. Petryk, N.P. Smirnova // 5th International Conference «NEET 2007». – Zakopane, Poland, 2007. – P. 15.
29. **Коцюбинський В.О.** Суперпарамагнітний $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: синтез та властивості / В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк, К.Б. Остафійчук, В.Л. Челядин // Матеріали XII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок. – Івано-Франківськ, 2009. – С. 199-201.
30. Миронюк І.Ф. Електрохімічна інтеркаляція іонов литія в рентгеноаморфний H_2TiO_3 / И.Ф. Миронюк, Р.В. Ильницький, В.Л. Челядин, **В.О. Коцюбинський**, У.Я. Джюра // Материалы X Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». – Саратов, 2008. – С. 135-137.

31. Остафійчук Б.К. Нанокompозитний матеріал TiO_2/Fe : синтез та фізико-хімічні властивості / Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк, **В.О. Коцюбинський**, В.В. Мокляк, В.Л. Челядин // Международная конференция «Современные проблемы физики металлов». – Киев, 2008. – С. 138-139
32. **Kotsyubynsky V.O.** Obtaining and magnetic microstructures of nanocomposite material $\gamma-Fe_2O_3/\alpha-Fe_2O_3$ / V.O. Kotsyubynsky, V.V. Moklyak, V.L. Chelyadyn, K.B. Ostafiychuk, A.B. Grubiak // Международная научно-техническая конференция «Функциональные и конструкционные материалы». – Донецк, 2009. – С.46
33. **Коцюбинский В.О.** Синтез и свойства нанокompозитного материала $\gamma-Fe_2O_3/\alpha-Fe_2O_3$: мессбауэровские исследования / В.О. Коцюбинский, В.В. Мокляк, В.Л. Челядин // Мессбауэровская спектроскопия и ее применение. – Екатеринбург, Россия, 2009. – С. 54.
34. **Kotsyubynsky V.O.** Magnetic Microstructures of Nanocomposite $\gamma-Fe_2O_3/\alpha-Fe_2O_3$: Mossbauer Studies / V.O. Kotsyubynsky, V.V. Mokliak, V.L. Chelyadyn, K.B. Ostafiychuk // V Mezinárodní vědecko-praktická conference “Aktuální vymoženosti vědy-2009”. – Praha, 2009. – P. 47-49.
35. Muronyuk I.F. Kinetics of lithium intercalation processes into amorphous hydrated titania / I.F. Muronyuk, **V.O. Kotsyubynsky**, V.L. Chelyadyn // VIII Міжнародна конференція Електронні процеси в органічних та неорганічних матеріалах (ICEPOM-8). – Івано-Франківськ, 2010. – С. 68-69.
36. **Коцюбинский В.О.** Комбинированные наноматериалы диоксид титана / оксиды переходных металлов / В.О. Коцюбинский, В.Л. Челядин, В.В. Мокляк, К.Б. Остафійчук, А.О. Григорук // II Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь–Россия–Украина». – Киев, 2010. – С. 189.
37. **Kotsyubynsky V.O.** Electrochemical intercalation of Li^+ in the dehydrated anatase synthesized by the method of $TiCl_4$ hydrolysis / V.O. Kotsyubynsky, V.L. Chelyadyn, R.V. Pnytskyu, I.F. Myronyuk, V.V. Mokliak // Матеріали XIII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок. – Івано-Франківськ, 2011. – С. 144.
38. Chelyadyn V.L. Current Generation Processes of Lithium Power Sources with Cathode on The Base of Hydratated Form of X-Ray Amorphous Titanium Dioxide / V.L. Chelyadyn, **V.O. Kotsyubynsky**, R.V. Pnytskyu, V.I. Mandzyuk, M.I. Danylenko // NanoEuroMed 2011 Multifunctional Nanomaterials: Mediterranean - East Europe meeting.– Uzhgorod, 2011.– P.186–187.
39. **Kotsyubynsky V.O.** Hydrated nanodispersed anatase as cathode material for lithium power sources / V.O. Kotsyubynsky, V.L. Chelyadyn, I.F. Myronyuk, V.V. Moklyak // 7th International Conference. – Zakopane, 2011. – P. 37.
40. **Kotsyubynsky V.** Lithium Ions Intercalation in Nanodispersed Rutile : Structure and Electrochemical Properties / V. Kotsyubynsky, I. Myronyuk, V. Chelyadyn, V. Moklyak // 2nd International Conference on Nanotechnology: Fundamentals and Applications. – Ottawa, 2011. – P. 343-1 – 343-5.
41. **Коцюбинский В.О.** Кинетика электрохимической интеркаляции Li^+ в синтезированный золь-гель методом анатаз / Коцюбинский В.О., Челядин В.Л., Ильницький Р.В., Миронюк І.Ф., Мокляк В.В., Колковський П.І. // Электрохимическая энергетика. – 2011. – Т.6, №2. – С. 185-196.

Коцюбинський Володимир Олегович – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.