

PACS numbers: 61.05.cp, 61.46.Hk, 78.67.Sc, 81.07.Bc, 81.20.Fw, 82.45.Yz, 82.47.Aa

Катодний матеріал літійових джерел струму на основі нанокompозиту анатаз/брукіт

В. О. Коцюбинський, І. Ф. Миронюк, В. Л. Челядин*,
М. Г. Мізілевська**, О. Х. Тадеуш**

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

**Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3,
03680, МСП, Київ, Україна*

***ДЗ «Південноукраїнський національний педагогічний університет
імені К. Д. Ушинського»,
вул. Старопортофранківська, 26,
65020 Одеса, Україна*

Золь-гель-методом, що ґрунтується на гідролізі TiCl_4 , одержано нанокompозит анатаз/брукіт з величиною питомої площі поверхні близько $320 \text{ м}^2/\text{г}$ та розмірами первинних частинок $< 10 \text{ нм}$. Одержаний матеріал апробовано в якості основи катодної композиції літійових джерел струму. Проаналізовано структурні зміни катодного матеріалу після розряду та запропоновано модель, що інтерпретує одержані експериментальні результати.

The anatase/brookite nanocomposite with the value of the specific surface area of about $320 \text{ м}^2/\text{г}$ and the primary particles' sizes $< 10 \text{ нм}$ is obtained by sol-gel method based on the hydrolysis of TiCl_4 . The resulting material is tested as a base for cathode composition of lithium power sources. The structural changes of cathode material after discharge are analysed, and a model interpreting the experimental results is proposed.

Золь-гель-методом, оснований на гидролизе TiCl_4 , получен нанокompозит анатаз/брукит с величиной удельной площади поверхности около $320 \text{ м}^2/\text{г}$ и размерами первичных частиц $< 10 \text{ нм}$. Синтезированный материал апробирован в качестве основы катодной композиции литиевых источников тока. Проанализированы структурные изменения катодного материала после разряда и предложена модель, интерпретирующая экспериментальные результаты.

Ключові слова: наноккомпозит, анатаз, брукіт, гідроліз, $TiCl_4$, інтеркаляція, літійове джерело струму.

(Отримано 30 березня 2015 р.)

1. ВСТУП

На сьогодні нанодисперсний та наноструктурований діоксид титану знаходить застосування при створенні сенсibilізованих барвниками сонячних елементів [1], електрохромних покриттів [2], газових сенсорів [3], в пристроях генерації та накопичення водню [4]. Окрім того, значною перспективою володіють електродні матеріали для літійових та літій-йонних електрохімічних джерел струму на основі діоксиду титану [5]. Їх потенційні переваги — структурна стабільність при циклічних процесах заряду/розряду та відносно велика питома ємність [6, 7].

Фізико-хімічні властивості діоксиду титану в значній мірі залежать від його фазового складу та морфології. Для TiO_2 характерними є декілька поліморфних модифікацій — анатаз, брукіт та рутил, з різними структурними та електронними характеристиками. В ряді випадків, зокрема при застосуванні TiO_2 як фотокаталізатора, важливим фактором є співвідношення вмісту фаз окремих поліморфів [8]. В першу чергу це зумовлюється особливостями фазових переходів між анатазом, брукітом та рутилом, коли в межах однієї частинки співіснують зони з різним типом структурного впорядкування, розділені високодефектними перехідними областями. При цьому поверхнево чутливі властивості матеріялу, зокрема каталітичні та електрохімічні, різко змінюються. Таким чином, на передній план виступає проблематика одержання нанодисперсного чи наноструктурованого діоксиду титану за умови фіксації метастабільних станів та нестійких фаз. В цьому розрізі можна виділити гідротермальний та золь-гель-синтези TiO_2 . Особливості одержання та властивості композиту анатаз/брукіт гідротермальним методом детально розглядалися нами в [9]. Метою роботи, результати якої презентуються, стало одержання наноккомпозиту анатаз/брукіт золь-гель-методом та апробація синтезованого матеріялу в якості основи катодної композиції літійових джерел струму.

2. СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Золь-гель-синтез композиту анатаз/брукіт базувався на гідролізі тетрахлориду титану $TiCl_4$ (Merck, 99,9 мас.%). Гідролізувальним агентом слугила дейонізована вода, яка мікродозами вводилася в

TiCl₄ при температурі середовища 20°C за умови неперервного перемішування в закритих умовах. В результаті одержувався розчин гідроксидхлориду титану Ti(OH)₂Cl₂ в соляній кислоті. Конденсаційний процес стимулювався збільшенням водневого показника реакційного середовища введенням розчину NaOH до досягнення значень рН = 7. Одержаний гелі витримувався впродовж 3 год при температурі 80°C. Матеріал промивали дистильованою водою до відсутності іонів Na⁺ та Cl⁻ та прожарювали на повітрі при температурах 80 та 150°C.

Рентгенодифрактометричні дослідження одержаних зразків здійснювалися із застосуванням дифрактометра ДРОН-4-07 з фокусуванням рентгенівських променів за схемою Бреґґа–Брентано у випроміненні мідного аноду ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) та Ni-фільтром. Середній розмір частинок L розраховувався із застосуванням формули Шеррера:

$$L = \frac{\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta_0},$$

де λ — довжина хвилі Рентґенових променів, $\Delta(2\theta)$ — ширина рефлексу на половині його висоти; θ_0 — кут дифракції.

Термодериватографічні дослідження синтезованих матеріалів здійснювалися за допомогою термічного аналізатора STA 499 F3 JUPITER в діапазоні температур 20-800°C.

Дослідження структурно-адсорбційних характеристик матеріалів проводилося методом адсорбції азоту при температурі 77 К за допомогою сорбометру Quantachrome Autosorb Nova 2200e.

Морфологію частинок наноматеріалів досліджували методом сканувальної електронної мікроскопії, прилад JEOL JSM-6700F (з приставкою для енергодисперсійної спектроскопії JED-2300F).

Інфрачервоні спектри дослідних зразків реєстрували за допомогою Фур'є-спектрометра Thermo Nicolet.

Католи дослідних макетів електрохімічних джерел готувалися шляхом запресовування суміші синтезований матеріал (90 мас.%) / ацетиленова сажа (8 мас.%) / тефлон (2 мас.%) у струмозмінювач (нікелеву сітку). В якості електроліту застосовувався 1М розчин LiBF₄ в γ -бутиролактоні. Анодом служив металічний літій. Для детального дослідження перебігу процесів струмоутворювальних реакцій в електрохімічній системі розряд комірки здійснювали у гальваностатичному режимі при струмі С/25. Розряд відбувався при температурі 20°C.

Процес електрохімічного втілення іонів літію в кристалічну ґратницю основи катодного матеріалу можна описати так: $\text{TiO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- = \text{Li}_x\text{TiO}_2$. Характеристиками процесу розряду були ступінь втілення x (кількість молів іонів Літію, перенесених че-

рез електроліт в перерахунку на формульну одиницю діоксиду титану) та питома ємність C (мА·год/г).

3. СТРУКТУРА, МОРФОЛОГІЯ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТУ АНАТАЗ/БРУКІТ

Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу, одержаний при температурі 80°C матеріал перебуває в близькому до рентгеноаморфного стані, володіючи вираженими мотивами структури анатазу (рис. 1, *a*). Після витримки при температурі 150°C впродовж 1 год в системі спостерігається присутність двох рентгенокристалічних фаз — анатазу та брукіту (рис. 1, *б*), відносний вміст яких становив приблизно 60 та 40 мол.%. Кристалографічні параметри фаз узагальнено в табл. 1. Усереднений розмір областей когерентного розсіювання для фаз анатазу та брукіту складав 4,4 та 7,5 нм відповідно.

Формування метастабільної фази брукіту в застосованих умовах синтезу можна пояснити наступним чином. Висока швидкість перебігу реакції гідролізу унеможливорює здійснювати швидкий роз-

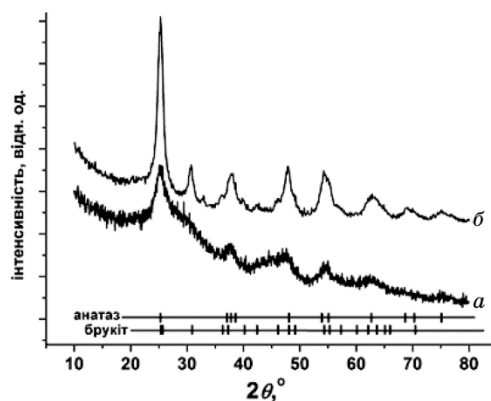


Рис. 1. Рентгенодифрактограми наноконкомпозитів анатаз/брукіт, одержаних сушінням вихідного ксерогелю при температурі 80°C (*a*) та 150°C (*б*).

ТАБЛИЦЯ. Структурні параметри матеріалу після відпалу при температурі 150°C .

Фаза	Параметри ґратниці, А			Вміст, мол. %	Середній розмір ОКР, нм
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
Анатаз	$3,805 \pm 0,001$	—	$9,474 \pm 0,003$	$60,7 \pm 2,0$	4,4
Брукіт	$9,186 \pm 0,005$	$5,450 \pm 0,002$	$5,178 \pm 0,002$	$39,3 \pm 1,7$	7,5

поділ TiCl_4 по реакційному середовищі. В такому випадку гідроліз відбувається в умовах локально змінної кислотности середовища з утворенням всього ряду гідрокомплексів — від $[\text{Ti}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{3+}$ до $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2]^0$. Ймовірно стає формування та короточасне існування з подальшою сольватацією гідроксохлорокомплексів $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}(\text{OH}_2)_3]^+$, $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_2]^0$, $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_3(\text{OH}_2)]^-$ та $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ [10]. При формуванні золю відбуватиметься взаємодія комплексів всіх типів, проте у всіх варіантах утворюватиметься олігомерний зигзагоподібний ланцюг, сформований з об'єднаних неекваторіяльними ребрами октаедрів $[\text{TiO}_x(\text{OH})_y\text{Cl}_z]$, що є передумовою нуклеації фаз анатазу чи брукіту. Поверхнева енергія для частинок брукіту приблизно в 2,5 рази вища, ніж для анатазу ($1,0 \pm 0,2$ та $0,4 \pm 0,1$ Дж/м² відповідно [11]); тому в більшості випадків брукіт одержується в гідротермальних умовах при температурах 100–200°C [12].

Структури анатазу, брукіту і рутилу можна представити у вигляді тривимірних ланцюгів з октаедрів Ti^{4+}O_6 . Центральний йон Ti^{4+} оточений шістьма аніонами O^{2-} , чотири з яких знаходяться в екваторіяльній площині, а два — в аксіяльних вершинах. Поліморфні модифікації TiO_2 відрізняються між собою взаємним розміщенням та типом спотворення кисневих октаедрів. У випадку анатазу кожен октаедр має 4 спільних ребра з іншими; октаедри з спільними ребрами, вирівняні вздовж кристалографічних напрямків [100] і [010], утворюючи ламаний подвійний ланцюг, перпендикулярний до осі [001]. Кристалічну структуру брукіту можна представити у вигляді подвійної щільної гексагональної упаковки Оксигенових аніонів, яка реалізується в площині (100) за схемою *ABACABAC*..., в якій половину сформованих октаедрів зайнято йонами титану з формуванням зигзагоподібних ланцюгів вздовж кристалографічно-

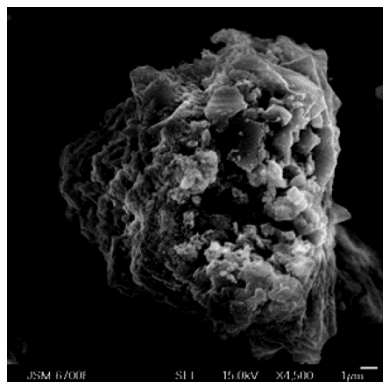


Рис. 2. Електронно-мікроскопічне зображення нанокompозиту анатаз/брукіт, одержаного за температури у 150°C.

го напрямку [001]. В структурі рутилу кожен октаедр з'єднаний з 10 сусідніми — з двома ребрами і з іншими вісьмома — вершинами; октаедри з спільними ребрами вирівняні вздовж кристалографічного напрямку [001].

Відповідно до прямих спостережень, матеріал після відпалу при температурі 150°C представляв собою сукупність пористих агломератів розмірами декілька десятків мікрометрів (рис. 2). Виходячи зі значення величини питомої площі поверхні матеріалу — 320 м²/г в рамках сферичної моделі було оцінено розмір первинних частинок, який становив 4,7 нм. Одержаний результат узгоджується з даними рентгеноструктурного аналізу і свідчить про те, що середні розміри ОКР та первинних частинок близькі.

Згідно з результатами енергодисперсійної спектроскопії, на поверхні матеріалу присутні сліди атомів Na та Cl, проте істотних стехіометричних відхилень не зафіксовано, співвідношення вмісту атомів Титану й Оксигену близьке до 1:2.

Термогравіметрична крива для матеріалу, одержаного при 150°C, характеризувалася втратою маси для всього досліджуваного інтервалу температур (рис. 3). На ДТА-залежності можна виділити ендотермічний пік в околі 150°C, який відповідав максимальній швидкості дегідратації та екзообласть при $T > 500^\circ\text{C}$, яка відображає перебіг фазового переходу анатаз → рутил. При цьому основний етап втрати маси завершується саме перед активізацією фазової трансформації в діпазоні температур 450–500°C. Спостережувані залежності можуть бути пояснені, припустивши, що агломерати матеріалу сформовані з частинок розмірами 5–10 нм, між якими наявні мезопори діаметром < 5 нм заповнені молекулами води. Склад матеріалу, згідно з ТГ-даними, може бути записаний як $\text{TiO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$. Початок температурно-ініційованих фазових переходів анатаз → рутил та брукіт → рутил максимально ймовірний саме

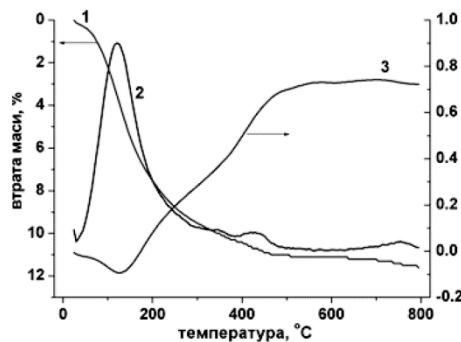


Рис. 3. Результати термогравіметричного (1), диференційно-термогравіметричного (2) та диференційно-термічного аналізу (3) нанокompозиту анатаз/брукіт.

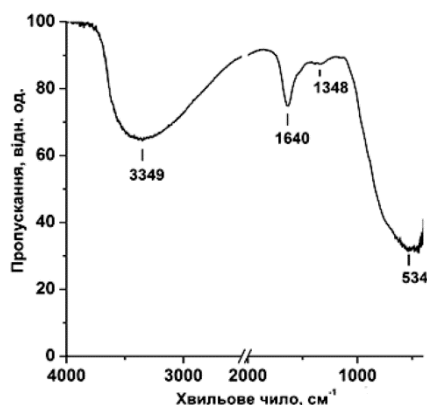


Рис. 4. ІЧ-спектр нанокompозиту анатаз/брукіт, одержаного при температурі 150°C.

в приповерхневій області агломератів. Густина рутилу ($4,25 \text{ г/см}^3$) максимальна порівняно з густинами анатазу та брукіту ($3,87$ та $4,11 \text{ г/см}^3$ відповідно). Ущільнення приповерхневої зони агломератів та вплив Ляпласового тиску уможливорює розтермінувати процес дегідратації матеріялу до температур, які відповідають фазові трансформації первинних частинок, що супроводжується ростом їх розмірів.

Дослідження методами ІЧ-спектроскопії (рис. 4) дозволили одержати додаткову інформацію про синтезовані матеріяли та стан поверхні первинних частинок. Характерною особливістю одержаних ІЧ-спектрів були широкі смуги поглинання в околі 1635 та 3400 см^{-1} , які відповідають резонансному поглинанню коливними модами зв'язків О–Н для адсорбованих недисоційованих молекул H_2O ($\delta\text{-H}_2\text{O}$) та хемосорбованих структурних гідроксильних груп OH^- ($\nu\text{-OH}$), відповідно [13]. Адсорбційну смугу з максимумом при 1348 см^{-1} у спектрі за даними [14] можна поставити у відповідність з коливними модами зв'язку С–О-карбоксильних груп, хемосорбованих на поверхні TiO_2 . Широкий пік з максимумом при 534 см^{-1} об'єднує характеристичні для моди анатазу при $144, 398, 518$ і 639 см^{-1} [15] та брукіту при 450 см^{-1} [16]. Розширення піків на ІЧ-спектрах пропускання характерне для структурно розупорядкованих матеріялів.

Матеріял апробували в якості основи катодної композиції ЛДС, розрядна крива представлена на рис. 5. Ступінь втілення при розряді до $1,5 \text{ В}$ досягала значення $2,0$, що відповідало питомій ємності близько $600 \text{ мА}\cdot\text{год/г}$. Розрядна крива близька за характером до типу 'rocking curve', зменшення швидкості спаду потенціалу лежить в діапазоні $2,0\text{--}2,5 \text{ В}$.

Для простеження структурних змін катодного матеріялу здійс-

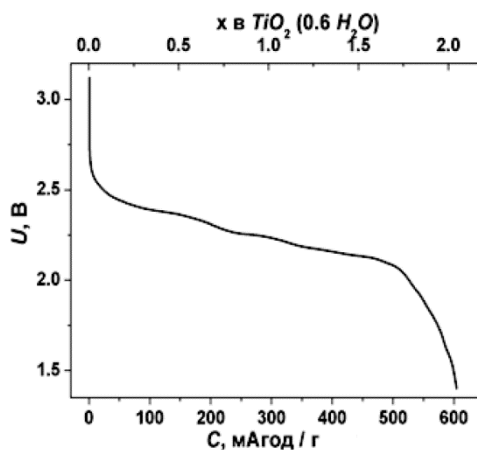


Рис. 5. Розрядна крива ЛДС з катодом на основі нанокompозиту анатаз/брукіт, одержаного при температурі 150°C.

нювалися рентгенодифрактометричні дослідження катодів ЛДС на різних стадіях розряду (рис. 6).

На дифрактограмах присутні рефлекси, що відповідали металічному нікелю (струмознімач) та струмопровідній добавці (графітизована сажа). При значенні ступеня втілення $x = 1$ фіксувалися рефлекси, що відповідали анатазу та брукіту. Також вивчалась присутність фази LiTiO_2 (*Fm3m*) [17]. Водночас, можна допустити наявність фази $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$. Зміни симетрії супроводжувалися

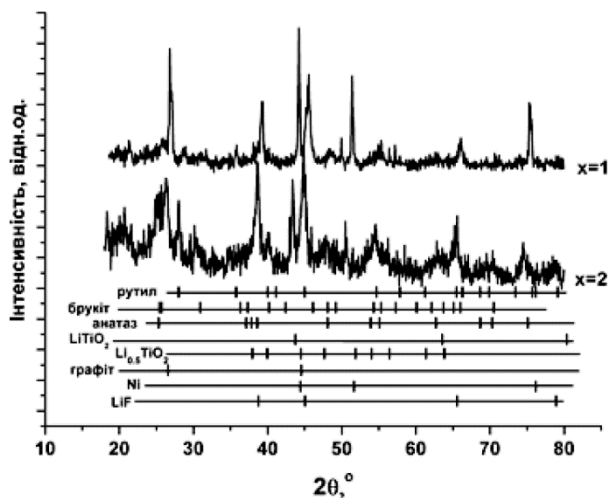
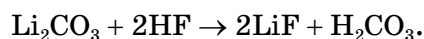
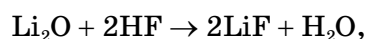
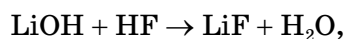


Рис. 6. Рентгенодифрактограми катоду ЛДС на основі нанокompозиту анатаз/брукіт для ступенів втілення $x = 1$ та $x = 2$.

зменшенням сталої кристалічної ґратниці матеріалу вздовж напрямку [001] та збільшенням вздовж [010] [18]. Зробити висновки про структурні зміни фази брукіту з наявних даних не представляється можливим. При цьому в складі матеріалу чітко фіксувалася фаза фториду літію LiF.

Одержаний результат пояснюється в рамках наступної моделі. Для TiO_2 з величиною питомої площі поверхні близько $300 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ в припущенні близькості вмістів зв'язаної недисоційованої води та гідроксильних груп оціночні значення поверхневої густини хемосорбованих OH-груп становлять $8\text{--}10 \text{ нм}^{-2}$. Реальність результатів підтверджується даними роботи [19], в якій для повністю гідроксильованої поверхні анатазу встановлено значення поверхневої густини OH-груп $12\text{--}14 \text{ нм}^{-2}$. Близькі значення ($7\text{--}10 \text{ нм}^{-2}$) були одержані авторами [20] методом ядерного магнетного резонансу. Відповідно до [21] дисоціативна адсорбція води має місце тільки на грані {001} кристалу анатазу, в той час, як на інші площини сорбуються молекули H_2O ; проте ці висновки в більшій мірі стосуються мікрокристалічних зразків. Після компонування ЛДС адсорбовані в порах та каналах структури катодного матеріалу молекули H_2O потрапляють в електроліт, де дисоціюватимуть. Сіль LiBF_4 сольватує в розчині γ -бутирилактону (ГБЛ) з утворенням комплексів $[\text{Li}(\text{ГБЛ})_2]^+$ чи $[\text{Li}(\text{ГБЛ})_3]^+$, де ГБЛ-молекула $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ [22], причому в 1 М розчині LiBF_4 15–25% молекул ГБЛ зв'язані в складі сольватаційних комплексів. Додатково відбувається збагачення електроліту літієм в результаті розчинення анода при розряді модельного джерела. Таким чином, можна очікувати, що більшість молекул розчинника є зв'язаними з йонами Літію. Як було показано вище, близько 10% маси зразка становлять фізично сорбована вода та хемосорбовані на поверхні частинок діоксиду титану гідроксильні групи. Після компонування ЛДС адсорбовані в порах та каналах структури катодного матеріалу молекули H_2O потрапляють в електроліт та дисоціюють на протони та гідроксильні групи. Позитивно заряджені комплекси $[\text{Li}\text{--}\text{ГБЛ}]$ поблизу катоду взаємодіють з протонами, що спричиняє розкриття лактонових кілець з приєднанням протонів та йонів Літію до обірваних зв'язків Оксигену чи Карбону та утворенням ефірних чи складноефірних груп [23]. При цьому поблизу катоду перебігає ряд хімічних реакцій, кінцевим продуктом яких є LiF [24]:



Таким чином, процес розряду супроводжується як інтеркаляційним втіленням йонів Li^+ в структуру, так і формуванням на поверхні літійвмісних фаз, зокрема LiF , що і пояснює перевищення теоретично передбачених максимально можливих значень ступеня втілення.

При значенні $x = 2$ на дифрактограмах катодного матеріалу, крім зазначених вище фаз, зафіксовано присутність рутилу. Ймовірною причиною можна вважати ріст нестабільності структур як анатазу, так і рутилу при інтеркаляції йонів Літію, як результат релаксації системи.

4. ВИСНОВКИ

Наноккомпозит анатаз/брукіт, синтезований золь-гель-методом, завдяки структурно-морфологічним характеристикам (величина питомої поверхні $320 \text{ м}^2/\text{г}$, розміри первинних частинок $< 10 \text{ нм}$) є перспективним матеріалом для основи катодної композиції літійових джерел струму. Умовою ефективного застосування матеріалу є усунення як хемосорбованих на поверхні гідроксильних груп, так і структурно зв'язаних в порах молекул H_2O .

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. L. I. Halaoui, N. M. Abrams, and T. E. Mallouk, *J. Phys. Chem. B*, **109**: 6334 (2005).
2. M. J. Chen and H. Shen, *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, **18**, No. 3: 275 (2005).
3. P. I. Gouma, M. J. Mills, and K. H. Sandhage, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, No. 4: 1007 (2000).
4. X. Hu, B. O. Skadtchenko, M. Trudeau et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, No. 36: 11740 (2006).
5. R. Pitchai and M. Mack, *The BIG Batteries Industry Guide* (2010), pp. 4–10.
6. M. Hibino, K. Abe, M. Mochizuki et al., *J. Power Sources*, **126**: 139 (2004).
7. Y.-S. Hu, L. Kienle, Y.-G. Guo, and J. Maier, *Adv. Mater.*, **18**, No. 11: 421 (2006).
8. A. Di Paola, M. Bellardita, and L. Palmisano, *Catalysts*, **3**: 36 (2013).
9. M. G. Mizilevska, V. O. Kotsyubynsky, and O. Kh. Tadeush, *J. Nano- and Electron. Phys.*, **7**, No. 1: 01028-1 (2015).
10. A. Pottier, C. Chaneac, E. Tronc et al., *J. Mater. Chem.*, **11**: 1116 (2001).
11. M. R. Ranade, A. Navrotsky, H. Z. Zhang, J. F. Banfield et al., *PNAS*, **99**, No. 2: 6476 (2002).
12. J. Xie, X. Lü, J. Liu, and H. Shu, *Pure Appl. Chem.*, **81**, No. 12: 2407 (2009).
13. M. Crisan, A. Jitianu, D. Crisan et al., *J. Optoelectron. Adv. M.*, **2**, No. 4: 339 (2000).
14. C.-C. Yang, Y.-H. Yu, B. van der Linden et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, No. 24: 8398 (2010).
15. R. Baddour-Hadjean, S. Bach, M. Smirnov, and J. P. Pereira-Ramos,

- Proceedings of the International Workshop 'Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing' (4–9 September, 2004, Sofia, Bulgaria)*, p. 1–5.
16. T. Posch, F. Kerschbaum, D. Fabian et al., *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **149**: 437 (2003).
 17. T. A. Hewston and B. L. Chamberland, *J. Phys. Chem. Solids*, **48**, No. 2: 97 (1987).
 18. T. Ohzuku, T. Kodama, and T. Hirai, *J. Power Sources*, **14**: 153 (1985).
 19. R. Mueller, H. K. Kammler, K. Wegner, and S. E. Pratsinis, *Langmuir*, **19**, No. 1: 160 (2003).
 20. C. Doremieux-Morin, M. A. Enriquez, J. Sanz, and J. Fraissard, *J. Colloid Interface Sci.*, **95**, No. 2: 502 (1983).
 21. M. Niederberger, G. Garnweitner et al., *Chem. Mater.*, **16**: 1202 (2004).
 22. T. Fukushima, Y. Matsuda, H. Hashimoto, and R. Arakawa, *J. Power Sources*, **110**, No. 1: 34 (2002).
 23. C. A. Fateev and V. M. Rudakov, *Elektrokhimicheskaya Energetika*, **5**, No. 4: 256 (2005) (in Russian).
 24. *Fluorinated Materials for Energy Conversion* (Eds. T. Nakajima and H. Groult) (Amsterdam: Elsevier: 2005), p. 578.