

Л.М. Гуменюк<sup>1</sup>, І.І. Григорчак<sup>2</sup>, І.М. Будзуляк<sup>1</sup>, Р.В. Ільницький<sup>1</sup>

## Інтеркаляційні механізми струмоутворення в нанодисперсному $\text{TiO}_2$ легованому цирконієм

<sup>1</sup> Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: glml@i.ua

<sup>2</sup> Національний університет «Львівська політехніка»

В даній роботі описано комплексне дослідження  $\text{TiO}_2$  допованого золь-гель технологією від синтезу до практичного його застосування як електродного матеріалу в ЛДС. Особливу увагу привертає матеріал  $\langle \text{TiO}_2 \rangle \text{Zr}$  відпалений при температурі 850 °С, який показав високу ємність порівняно з недопованим  $\text{TiO}_2$ , що становить ~ 1000 А·год/кг.

**Ключові слова:** діоксид титану, допування, літєві джерела струму.

Стаття поступила до редакції 23.01.2012; прийнята до друку 15.06.2012.

### Вступ

Сьогодні, коли проблема підвищення енерговіддачі одиниці маси та об'єму речовини набуває першорядного значення, задача покращення характеристик відомих систем енергогенерування поряд з пошуком нових стає особливо актуальною. Бурхливий розвиток нанотехнологій, просування науки у наносвіт дав підстави вважати, що одним з найефективніших методів вирішення цієї задачі є перехід до нанорозмірності часток катодно активного матеріалу, які беруть участь в  $\text{Li}^+$  - інтеркаляційних струмоутворюючих реакціях. Дійсно, застосування нанодисперсного  $\text{FeS}_2$  в джерелах з літєвим анодом дозволило підвищити питому ємність майже на 20 % порівняно з крупнокристалізованим гомологом [1]. Нанорозмірний  $\alpha$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на відміну від добре макроструктурованих  $\alpha$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\alpha$  -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , демонструє високу зворотню ємність (200 мА·год/г) і добру цикловальну здатність в діапазоні потенціалів 1,5 ÷ 4,0 В відносно  $\text{Li}^+/\text{Li}$  – електрода порівняння [2].

Причину поліпшення зазначених параметрів для неметалічних нанокристалічних фаз може добре пояснити концепція „electrochemical grafting” [2, 3]. Її суть полягає в тому, що при переході до нанокристалічного стану в забороненій зоні матеріалу збільшується відносна густина станів, які за своїм походженням є поверхневими станами.

Аналіз результатів, отриманих при дослідженні літій - інтеркаляційних процесів в нанодисперсних формах діоксиду титану, приводить до важливих і доволі цікавих результатів. А саме:

- питома ємність (при розряді до напруги не нижче 1 В) сильно залежить від методів синтезу нанодисперсних форм і може змінюватися від 335 мАгод/г [4] до 600 мАгод/г для  $\text{TiO}_2$  з середнім розміром часток 40 – 60 нм, отриманого гідролізом  $\text{TiCl}_4$  водним розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$ , емульгованому в бензолі [5, 6].

- величина максимального „гостьового” навантаження  $x_{\text{max}}$  (що відповідає напрузі 1 В) для змішаних рутило-анатазних нанофаз як правило зростає зі зменшенням вмісту рутильної модифікації. Найважливішим є те, що при практично однаковому співвідношенні вищезначених фаз і значенні площі активної поверхні, але різних умовах синтезу, чи температурах відпалу, питома ємність може відрізнятись більше як вдвоє [7].

Тому, покращення енергетичних показників даного катодного нанодисперсного матеріалу не можна пов'язати ні лише з його нанодисперсністю (оскільки прожарювання призводить до зростання розмірів наночастинок анатазної фази), ні лише з фазовим складом. А ось сильно неадекватний вплив власне температурного відпалу результатом флуктуацій розмірних факторів та фазового складу дає підстави вважати, що визначальну роль в покращенні питомих енергоємнісних параметрів нанодисперсного діоксиду титану відіграє його електронна будова, вплив на яку опосередковано може чинити і морфологія наночастинок.

Таким чином із вище викладеного випливає, що вирішення поставленої задачі з урахуванням необхідності забезпечення великої концентрації «гостьових» позицій (що веде до росту  $x_{\text{max}}$ ) слід

шукати у виборі такої методики синтезу, яка давала б можливість контролю за:

- ростовими власними дефектами (які можуть одночасно виступити додатковими «гостьовими» позиціями);

- домішковою підсистемою з потрібного енергетичною топологією рівнів у забороненій зоні.

Рішення цієї задачі, яке було нами недавно знайдене [8], полягало в поєднанні пірогенного методу синтезу наночастинок  $TiO_2$  з одночасним його легуванням кремнієм. Це вперше дозволило практично наблизитися до теоретичної межі для питомої ємності у катодному процесі  $Li^+$  - інтеркаляційного струмоутворення по відношенню до електрохімічного еквіваленту літію: експериментально отримане значення розрядної ємності склало величину  $\sim 3400$  А·год/кг.

Для широко серійного промислового застосування цього катодного матеріалу все ж таки бажано було б покращити структуру розрядної кривої, зменшивши її крутизну. А для цього необхідно з'ясувати спричинені інтеркаляцією механізми змін електронної будови енергогенеруючих часток власне в нанодисперсному легуваному стані, залучивши весь необхідний спектр сучасних фізичних методів дослідження. Найзручніше це зробити для ізовалентної еквірозмірної із зоноформуючим титаном домішкою якого є цирконій.

## I. Результати та їх обговорення

Для комплексного аналізу електрохімічних властивостей діоксиду титану і його легуваних цирконієм форм було проведено синтези нанокристалів  $TiO_2$ ,  $TiO_2<ZrO_2>$ ,  $ZrO_2$ . Синтез нанокристалічного діоксиду титану був виконаний за методикою [9], за якою в якості прекурсора використовувався ізопропоксид титану  $Ti(OR)_4$  (97 % фірми Aldrich) з додаванням ізопропанолу. Гідроліз відбувався з використанням розчину  $HCl$  в деіонізованій воді з  $pH = 2$ . Допування діоксиду титану цирконієм проводилося шляхом додавання до ізопропоксиду титану бутоксида цирконію в молярному співвідношенні 80:20 %.

Синтез  $ZrO_2$  проведено аналогічним чином з бутоксида цирконію. Отримані матеріали відпалювалися при температурах 400 і 850 °C впродовж однієї години.

Морфологія поверхні досліджувалася за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM GEMINI 1530) з роздільною здатністю до 1 нм. Масштаб отриманих зображень становив 20 і 100 нм.

Рентгенофазовий аналіз проводився із кроком сканування 0.05 на дифрактометрі XRD-diffractometer D/MAX-2200 ("Rigaku", Japan) з випромінюванням  $CuK\alpha$ . Середній розмір областей когерентного розсіювання рентгенівського випромінювання (ОКР) досліджуваних зразків визначався за рівнянням

Шеррера: 
$$s = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}$$
, де  $k$  – стала Шеррера

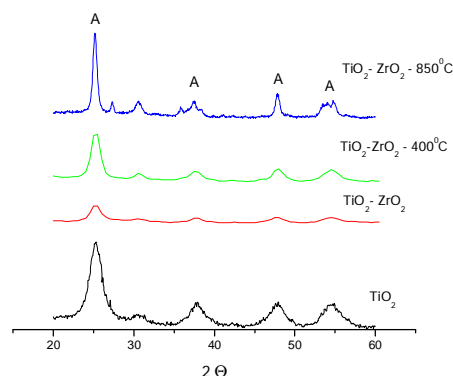
( $k = 0,89$ ),  $\lambda$  - довжина випромінювання для  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  нм),  $B$  – ширина на піввисоті основної лінії, виміряної при  $2\theta$ ,  $\theta$  – брегівський кут.

Для визначення змін спричинених температурною модифікацією порошку використовувався синхронний термічний аналізатор STA 449 Jupiter.

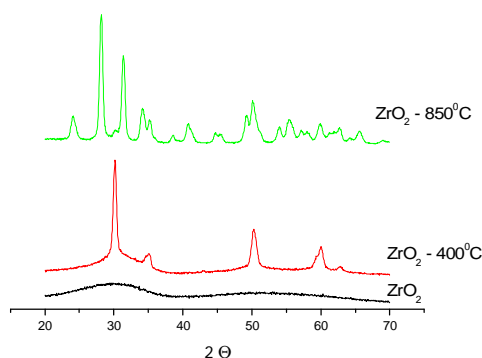
Сpektри поглинання УФ-випромінювання вимірювалися за допомогою UV/Vis spectrophotometr Beckman DU640 для знаходження величини ширини забороненої зони. Спектр поглинання інфрачервоного діапазону визначався FTIR-spectrophotometr Nicolet 6700 в області від 800 до 4200  $cm^{-1}$ . Енергетичні спектри електронних станів синтезованих зразків було досліджено рентгенівським фотоелектронним спектрофотометром PHI 5500 ESCA. Крім того, було досліджено характер зв'язків атомів в матеріалах до і після інтеркаляції іонами літію раманівською спектроскопією за допомогою потрібного спектрометра T64000 Jobin-Yvon (1800 лін/мм, роздільна здатність  $\approx 1$   $cm^{-1}$ ).

Для електрохімічних досліджень було сформовано електроди площею 0,5  $cm^2$  на нікелевій підкладці. Електрод складався з порошку титан діоксиду, ацетиленової сажі як струмопровідної добавки, в'язуючого агента у масовому співвідношенні 85 %:10 %:5 %. Маса нанодисперсного титан діоксиду не перевищувала 6 мг. Термодинамічні та кінетичні закономірності літєвої інтеркаляції досліджувалися в двохелектродній електрохімічній комірці з одномольарним розчином  $LiBF_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоні, методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот  $10^{-2} \div 10^5$  Гц за допомогою вимірювального комплексу "AUTOLAB-12" фірми "ECO CHEMIE" (Голандія), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES.

Сpektри РФА вимірювалися в 2 $\theta$ -кутовій області 20÷60° з кроком сканування 0,05°. З рисунка 1 видно, що в спектрі для  $TiO_2$  присутні дифракційні піки



**Рис. 1.** Рентгенограми для вихідного діоксиду титану і допованого цирконієм після відпалу при різних температурах.



**Рис. 2.** Рентгенограми для діоксиду цирконію, відпаленого при різних температурах. фази анатазу ( $2\theta = 25^\circ, 38^\circ, 48^\circ$ ). Для допованого нанокристалічного матеріалу цей політип зберігається при відпалі аж до  $850^\circ\text{C}$ , тоді коли в недопованому чистому діоксиді титану вже при  $800^\circ\text{C}$  100 % кристалічної структури представляє рутильну фазу [10]. Можна зробити припущення, що  $\text{ZrO}_2$  перешкоджає швидкій перекристалізації анатазу в рутил.

З рентгенограм для  $\text{ZrO}_2$  (рис. 2), слідує, що синтезований матеріал має аморфну будову, при  $400^\circ\text{C}$  - кристалічну (кути дифракції  $2\theta - 30^\circ, 35^\circ, 50^\circ, 60^\circ$ ) з тетрагональною сингонією. При подальшому

підвищенні температури вона трансформується в моноклінну і стає основною при  $850^\circ\text{C}$ . Структура діоксиду цирконію практично не візуалізується в  $\text{TiO}_2$ , що пояснюється повним розчиненням легуючого прекурсору в основній речовині - діоксиді титану.

Обчислені за рівнянням Шеррера розміри кристалітів синтезованих наноматеріалів наведені в таблиці 1.

Ми бачимо, що наночастинки  $\text{TiO}_2$  і  $\text{TiO}_2<\text{ZrO}_2>$  як вихідного, так і відпаленого при  $400^\circ\text{C}$  в межах похибки експерименту є екірозмірними. Це дає змогу коректного встановлення впливу як легування, так і відпалу на електронну будову з огляду на необхідність врахування квантово-розмірного ефекту дискретизації енергетичного електронного спектру.

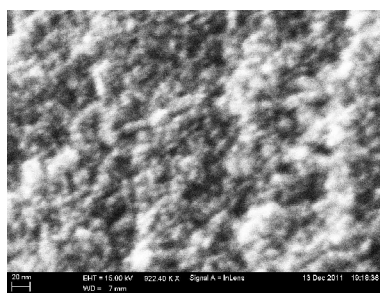
Дещо відмінною є ситуація для  $\text{TiO}_2<\text{ZrO}_2>$  термічно модифікованого при  $850^\circ\text{C}$  для якого розмір кристалітів збільшився вдвоє за рахунок спікання наночастинок, і цей факт необхідно враховувати.

Аналогічна картина притаманна і для морфології наночастинок синтезованих матеріалів: зображення, отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа, свідчать про сферичність поверхонь (рис. 3) з розмірами, що відповідають значенням таблиці 1. При цьому останнє зображення якраз і відображає спікання при  $850^\circ\text{C}$  наночастинок  $\text{TiO}_2<\text{ZrO}_2>$  з утворенням добре виражених пор.

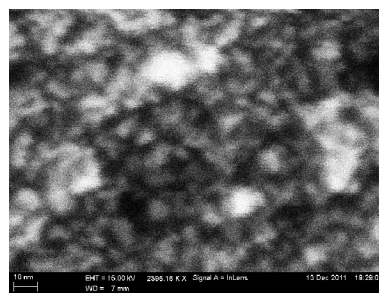
**Таблиця 1**

Значення розмірів кристалітів синтезованих нанопорошків

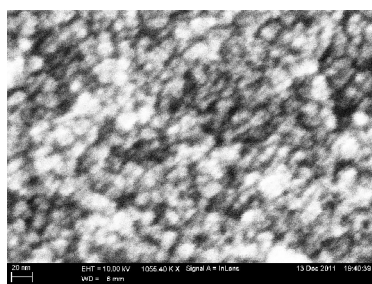
Назва матеріалу	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ $400^\circ\text{C}$	$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ $850^\circ\text{C}$	$\text{ZrO}_2$	$\text{ZrO}_2$ $400^\circ\text{C}$	$\text{ZrO}_2$ $850^\circ\text{C}$
Розмір кристалітів d, нм	4	5	6	14	2	14	21



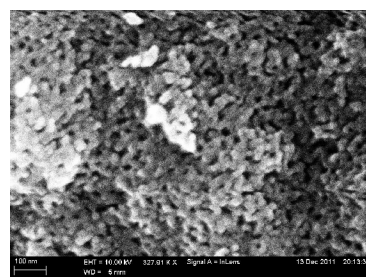
$\text{TiO}_2$



$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$



$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2 - 400^\circ\text{C}$



$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2 - 850^\circ\text{C}$

**Рис. 3.** СЕМ зображення поверхні синтезованих нанокристалічних порошків.

На рисунку 4 представлені результати енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії синтезованих наноматеріалів, з якої видно рефлекси, що відповідають елементам *Ti*, *Zr*, *O*, *Cu*, *Al*. Найінтенсивніший пік належить оксигену, найменша кількість атомів *Zr*, що й показали дифрактограми. Наявність *Cu* обумовлена мідною підкладкою, на яку наносилися зразки під час дослідження, а незначна кількість алюмінію пояснюється забрудненням зразка.

Термоаналіз, проведений при швидкості розгортки температури 10 К/хв, показав зменшення маси при нагріванні до 850 °С на 22 %, яке найімовірніше зумовлене вивільненням води із зразка і органічних залишків прекурсора. В області 500 °С (рис. 5) спостерігаються екзотермічні піки,

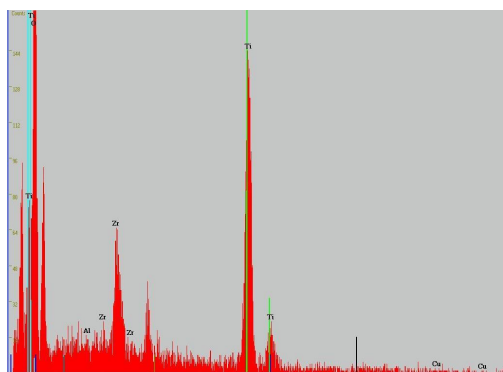


Рис. 4. EDX спектр діоксиду титану, допованого діоксидом цирконію.

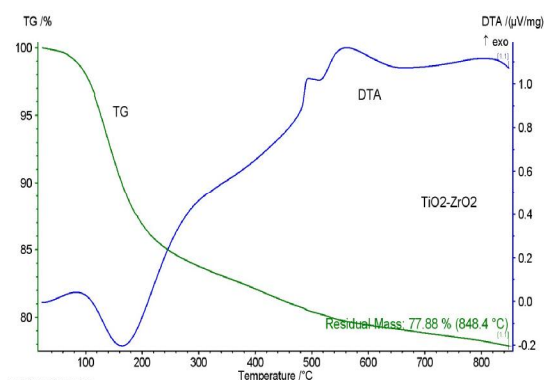


Рис. 5. Термограми для допованого цирконієм діоксиду титану.

походження яких нам не вдалося однозначно ідентифікувати.

На рис. 6 наведені спектри ультрафіолетового поглинання для синтезованих наночастинок. Визначені з них значення країв поглинання складають 3,51 еВ, 3,47 еВ, 2,7 еВ, 2,5 еВ відповідно для  $TiO_2$ ,  $TiO_2<ZrO_2>$  невідпаленого та відпаленого при 400 і 850 °С. Якщо прийняти до уваги значення ширини забороненої зони 3,0 - 3,2 еВ для нелегованого діоксиду титану анатазної модифікації [11], то ми тут для  $TiO_2$  спостерігаємо очікуваний квантово-розмірний ефект зсуву краю фундаментального поглинання в ультрафіолетову

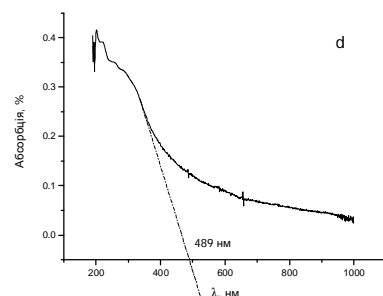
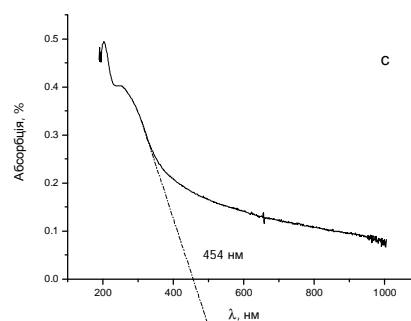
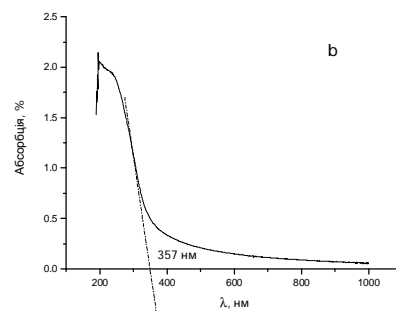
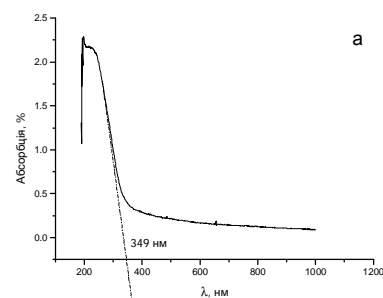


Рис. 6. Ультрафіолетові спектри поглинання синтезованими наноматеріалами  $TiO_2$ , не відпаленого  $TiO_2<ZrO_2>$ (b),  $TiO_2<ZrO_2>$ , відпаленого при 400 °С(c) та  $TiO_2<ZrO_2>$ , відпаленого при 850 °С (d).

область спектру (збільшення ширини забороненої зони) при зменшенні розміру наночастки. Проте, в даному разі, істотним є інше – незначний вплив легування діоксидом цирконію на значення  $E_g$  і сильний вплив температурного відпалу на край поглинання. Механізм цих змін ймовірно може стати більш зрозумілим, якщо порівняти форму спектрів відпалених і не відпалених зразків. В останніх можна виділити двосмуговий характер, низькоенергетична яка може бути пов'язана з оптичними переходами

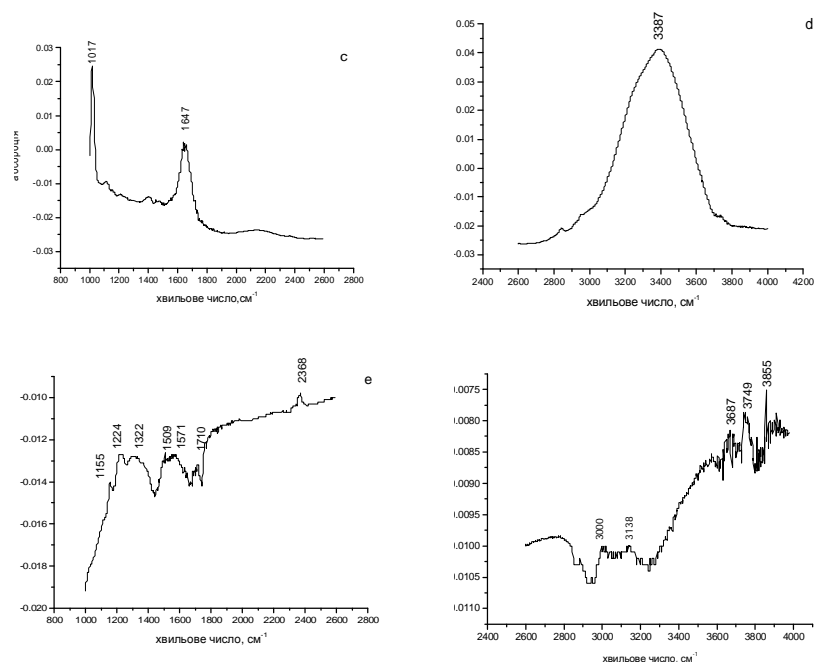


Рис. 7. ІЧ-спектри для невідпаленого  $\text{TiO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle$  (c, d) та  $\text{TiO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle$ , відпаленого при  $400^\circ\text{C}$  (e, f).

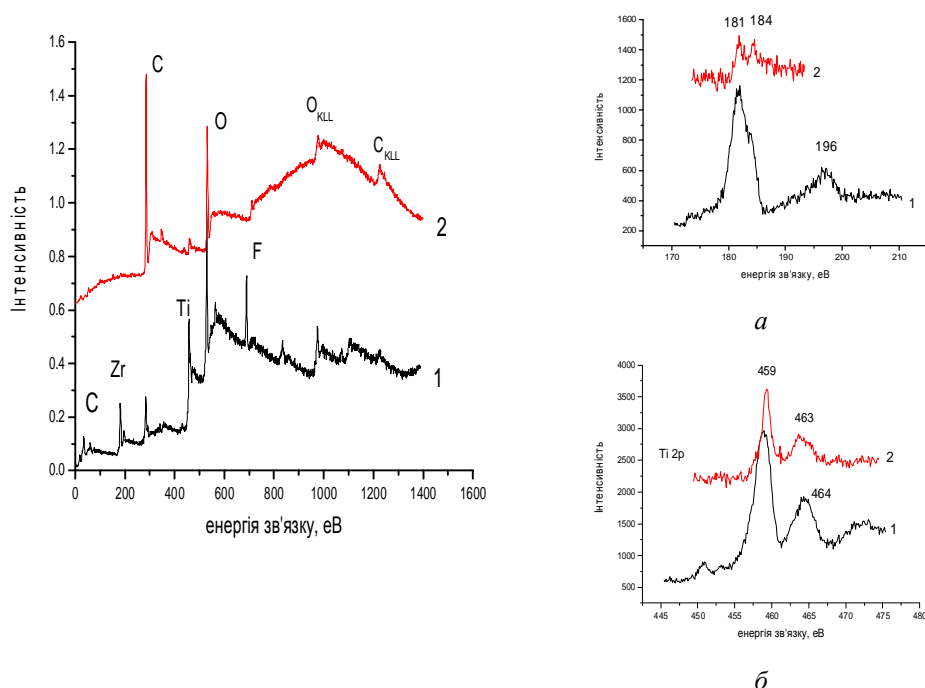


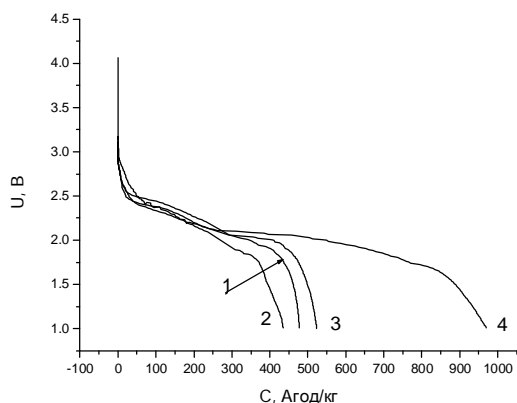
Рис. 8. РФ - спектри для невідпаленого  $\text{TiO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle$  (1) і відпаленого при  $850^\circ\text{C}$  (2). а - спектри внутрішніх 3d - електронів Zr; б – спектри внутрішніх 2p - електронів Ti.

між домішковими підзонами, ініційованими термостимульованим перерозподілом дефектів, що викликають зсув положення рівня Фермі за рахунок зміни густини станів у зазначених підзонах.

Оскільки підзони формуються дефектами, то вклад у вищезазначену зміну густини станів у них повинна вносити зміна дефектної будови наночастинок при їх відпалі. Наявність останньої добре підтверджується інфрачервоною спектроскопією. Якщо порівняти ІЧ-спектри для  $\text{TiO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle$  не відпаленого і відпаленого при  $400^\circ\text{C}$

(рис. 7), то перше, що можна побачити - це їх різний характер. Друге - основну увагу привертають широкі смуги абсорбції в діапазоні  $2963 - 4000\text{ cm}^{-1}$ . Максимум при  $3387\text{ cm}^{-1}$  згідно [10, 12] трактується як такий, що викликаний наявністю води в зразках. Після відпалу при  $400^\circ\text{C}$  спостерігається зменшення цієї широкої смуги і її зсув в область  $3600 - 4000\text{ cm}^{-1}$  що пояснюють [10] присутністю ізолюваних  $-\text{OH}$  груп. Третє - піки в області  $1100 - 1000\text{ cm}^{-1}$  найімовірніше характеризують зв'язок  $\text{OR}$  груп з атомом  $\text{Ti}$ . Відповідно смуги при значеннях 1322,





**Рис. 9.** Розрядні криві літєвих елементів з катодами на основі синтезованих наночастинок: 1 -  $\text{TiO}_2$ , 2 -  $\text{TiO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle$  ( $400^\circ\text{C}$ ), 3 -  $\text{TiO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle$ , 4 -  $\text{TiO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle$  ( $850^\circ\text{C}$ ).

1509, 1571,  $1647\text{ cm}^{-1}$  також носять такий самий характер.

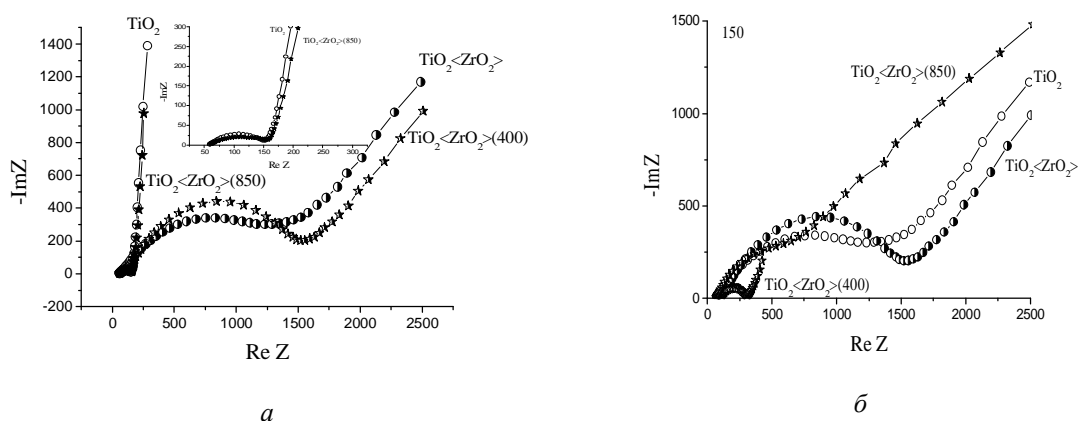
Природа впливу зміни дефектної будови наночастинок  $\text{TiO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle$  при їх відпалі на електронну енергетичну структуру добре просліджується на рентгенофотоелектронних спектрах (рис. 8). Особливо слід відзначити сильну зміну енергетичних характеристик 3d - електронів домішкових атомів цирконію.

З метою з'ясування ступеня кореляції між енергетичною топологією домішкової підсистеми та процесом  $\text{Li}^+$  - інтеркаляційного струмоутворення були проведені електрохімічні дослідження електродів з синтезованих наночастинок. На рис. 9

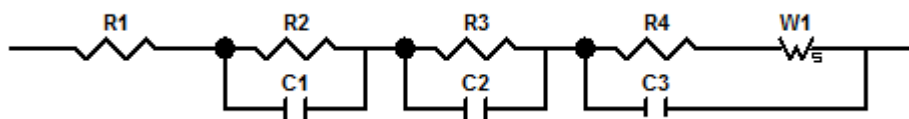
наведені розрядні гальваностатичні криві по відношенню до літєвого анода. Добре видно, що найвищою питомою ємністю володіє  $\text{TiO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle$ , відпалений при  $850^\circ\text{C}$ , для якого характерні кардинальні зміни електронного енергетичного спектру порівняно як з нелегованим діоксидом титану, так і з легованим цирконієм без відпалу, чи з відпалом при  $400^\circ\text{C}$ . Беручи до уваги практичну незмінність кристалічної структури (політипу) діоксиду титану при легуванні з відпалом при  $850^\circ\text{C}$  бачимо значний вплив енергетичної топології дефектів наночастинок на їх енергогенеруючі властивості.

Для ефективної роботи літєвих джерел важливою характеристикою крім енергетичної спроможності є їх лімітуюча кінетика. Для з'ясування характеру зміни останньої при легуванні і відпалі наночастинок діоксиду титану була застосована імпедансна спектроскопія.

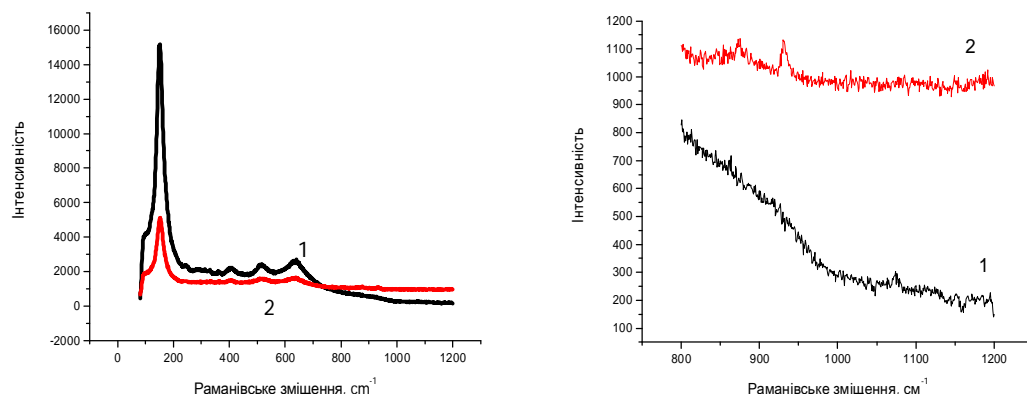
На рисунку 10 зображені годографи імпедансу для досліджуваних матеріалів на початковій стадії впровадження та при ступені розряду 150 мАгод/г. Насамперед видно, що усі діаграми Найквіста складаються із низькочастотної вітки і високочастотної дуги півкола, що є характерним для кінетично-дифузійного контролю процесу. Моделювання отриманих імпедансних залежностей за допомогою програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates) дало змогу побудувати апроксимативну спільну електричну еквівалентну схему для всіх досліджених наноматеріалів, за винятком  $\text{TiO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle$ , відпаленого при  $850^\circ\text{C}$  (рис. 11,а). В ній: опір  $R_1$  це послідовний еквівалентний опір, який включає в себе опір



**Рис. 10.** Діаграми Найквіста для синтезованих наноматеріалів на початковій стадії літєвої інтеркаляції (а) та для ступені розряду 150 мАгод/г (б).



**Рис. 11.** Еквівалентні електричні схеми для процесу  $\text{Li}^+$  - інтеркаляційного струмоутворення в  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle$ ,  $\text{TiO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle$  ( $400^\circ\text{C}$ ) на початковій стадії та для ступені розряду 150 мАгод/г - (а) і в  $\text{TiO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle$  ( $850^\circ\text{C}$ ) для ступені розряду 150 мАгод/г - (б).

Рис. 12. Раманівські спектри для  $\text{TiO}_2$  до (1) і після інтеркаляції (2).

електроліту; серія послідовно під'єднаних ланок  $R_2||C_1$  і  $R_3||C_2$  до ланки Рендлса – Ершлера  $C_3||R_4-W_1$  [13] моделює перенесення заряду відповідно і через міжзеренні бар'єри (і, можливо, через пасиваційну плівку) та через область просторового заряду в наночастинці.

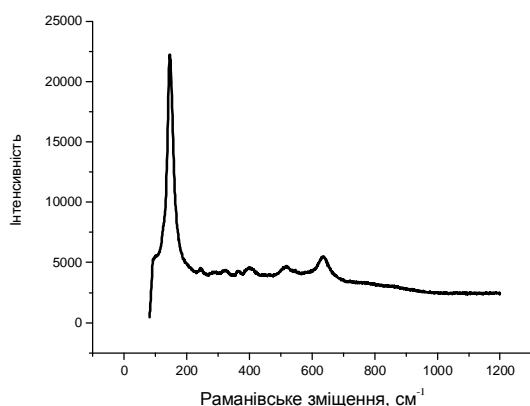
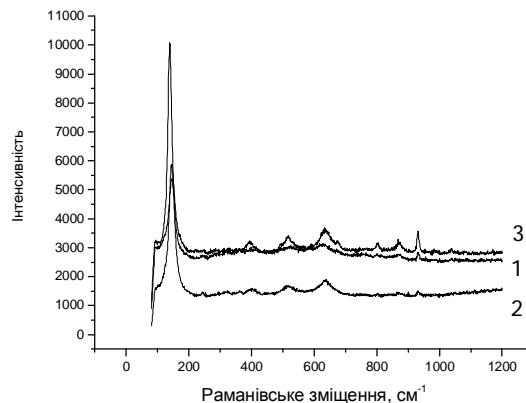
Для  $\text{TiO}_2<\text{ZrO}_2>$ , відпаленого при  $850^\circ\text{C}$ , для співпадання експериментальних і модельних кривих виявилось необхідним застосування імпеданса Герішера (рис. 11, б), який відображає процес розпаду різного роду комплексів, тобто власне і свідчить про зміну енергетичної топології дефектів. Перевірка адекватності побудованої моделі пакету експериментальних даних показала добрі результати: коефіцієнт Крамерса-Кроніга не перевищував  $3 \cdot 10^{-5}$ , різниці частотні залежності першого порядку мали повністю випадковий характер. Комп'ютерна параметрична ідентифікація побудованої імпедансної моделі дає цікаві результати: відпал  $\text{TiO}_2<\text{ZrO}_2>$  при  $850^\circ\text{C}$  призводить до практично вдвічі меншого значення опору стадії перенесення заряду та зростання коефіцієнта дифузії від  $0,5 \cdot 10^{-14}$  до  $7 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  для ступеня розряду 150 мА/г, що забезпечує суттєве підвищення потужності відповідних джерел струму.

На рис. 12 представлено раманівські спектри в

діапазоні  $0 - 1200 \text{ см}^{-1}$  для синтезованих нанокристалів  $\text{TiO}_2$  до і після інтеркаляції літієм. На кривій 1 зображені максимуми на частотах, що відповідають  $148, 408, 517, 633 \text{ см}^{-1}$ , які властиві діоксиду титану [14, 15]. Після інтеркаляції інтенсивність смуг при тих самих частотах зменшується і з'являється додаткова смуга при  $930 \text{ см}^{-1}$  (рис. 13), яка у відповідності до [16] позначає коливання вздовж коротких ковалентних зв'язків  $\text{Li-O}$ .

Після допущення цирконієм в діапазоні  $200 - 400 \text{ см}^{-1}$  з'являються малоінтенсивні лінії, що пов'язано із взаємодією атомів  $\text{Zr}$  зі структурою матеріалу-господаря  $\text{TiO}_2$  (рис. 13). Після інтеркаляції  $\text{TiO}_2<\text{ZrO}_2>$  спостерігається аналогічне зменшення інтенсивності смуг, які відповідають за взаємодію між атомами  $\text{Ti}$ ,  $\text{O}$  і  $\text{Zr}$ , та появляється лінія при частоті  $930 \text{ см}^{-1}$ , що відображає наявність інтеркальованих атомів літію. Найцікавішим є те, що для  $\text{TiO}_2<\text{ZrO}_2>$ , відпаленого при  $850^\circ\text{C}$ , на відміну від всіх інших спектрів інтеркальованих матеріалів відбувається зміщення основного піку  $148 \text{ см}^{-1}$  у низькочастотний бік на  $9 \text{ см}^{-1}$  і інтенсивність смуг не зменшується (рис. 14).

Можна припустити, що відпал при  $850^\circ\text{C}$

Рис. 13. Спектр раманівського зміщення для неінтеркальованого  $\text{TiO}_2<\text{ZrO}_2>$ .Рис. 14. Спектри раманівського зміщення для інтеркальованих: 1 -  $\text{TiO}_2<\text{ZrO}_2>$  ( $400^\circ\text{C}$ ), 2 -  $\text{TiO}_2<\text{ZrO}_2>$ , 3 -  $\text{TiO}_2<\text{ZrO}_2>$  ( $850^\circ\text{C}$ ).

призводить до зміни механізму взаємодії гостьового літію з матрицею  $TiO_2 < ZrO_2 >$  і як наслідок - стабілізації кристалічної ґратки впродовж процесу інтеркаляції, що в кінцевому рахунку сприяє зростанню як енергетичної ємності, так і покращення кінетики струмоутворення.

## Висновки

1. Аналіз літературних даних та проведені дослідження однозначно засвідчують, що перехід від макро – до нанокристалічного структурування енергогенеруючих частинок при  $Li^+$  – інтеркаляційному струмоутворенні призводить до помітного збільшення питомої енергії та потужності. Однак власне він ще не забезпечує суттєвого наближення практично реалізовуваної питомої ємності до теоретичної межі відповідного катодного процесу по відношенню до електрохімічного еквіваленту літію. Нами доведено, що вирішення зазначеної задачі для нанодисперсного титан діоксиду досягається домішково - структурним дефектоутворенням, яке формує певну енергетичну топологію електронних станів і через неї потрібну залежність хімпотенціалу впровадженого літія, як функцію ступеня літійового “гостьового” навантаження.

2. Ступінь підвищення енергетичної спроможності наночастинок діоксиду титану в катодному процесі  $Li^+$  – інтеркаляційного струмоутворення залежить від концентрації та сорту домішкових атомів і в залежності від останнього додатковий температурний відпал може спричинити

суттєве підвищення питомих значень ємності, потужності, а також покращувати структуру розрядної кривої.

3. Фізичні механізми суттєвого підвищення питомої ємності і енергії за вище визначеним підходом полягають в таких змінах енергетичної топології дефектної підсистеми при яких збільшується густина станів на рівні Фермі і появляються глибокі рівні у забороненій зоні.

4. Практичне забезпечення вищеперелічених умов досягається синтезом  $TiO_2$  за яким в якості прекурсора використовувався ізопропоксид титану  $Ti(OR)_4$  з додаванням ізопропанолу. Гідроліз відбувався з використанням розчину  $HCl$  в деіонізованій воді з  $pH = 2$ . Допування діоксиду титану цирконієм проходило шляхом додавання до ізопропоксиду титану бутоксиду цирконію в молярному співвідношенні 80:20 %. Оптимальні режими термічного відпалу отриманого  $TiO_2 < ZrO_2 >$  - температура 850 °C, тривалість 60 хвилин. В результаті цього практично досягнуто значення питомої ємності катодного процесу при розряді до напруги 1,0 В ~ 1000 А·год/кг та суттєво зменшено крутизну спаду розрядної кривої.

**Будзуляк І.М.** – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, директор НОЦ.

**Гуменюк Л.М.** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

**Ільницький Р.В.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

**Григорчак І.І.** – доктор технічних наук, старший науковий співробітник.

- [1] Y. Shao-Horn, S. Osmialowski, Q.C. Horn Nano- $FeS_2$  for Commercial  $Li/FeS_2$  Primary Batteries // *Journal of The Electrochemical Society*, **11**(149), pp. A1499-A1502 (2002).
- [2] M. Quintin, O. Devos, M.H. Delville, G. Campet. Study of the lithium insertion–deinsertion mechanism in nanocrystalline  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  electrodes by means of electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochimica Acta*, **51**, pp. 6426–6434 (2006).
- [3] C.W. Kwon, S.J. Hwang, A. Poque, N. Treuil, G. Campet, J. Portier, J.H. Choy. Nanocrystalline materials for Lithium batteries // *New trends in intercalation compounds for energy storage. Series Mathematics, Physics and Chemistry*, **61**, pp. 439-446 (2002).
- [4] В.А. Зобенкова, А.В. Чуриков. Интеркаляция лития в диоксид титана: Исследование электрохимическими и фотоэлектрохимическими методами // *Электрохимическая Энергетика*, **1**(4), сс. 29-35 (2004).
- [5] Р.Д. Апостолова, Н.Н. Шапа, Е.М. Шембель, Б.И. Мельников. Исследование диоксида титана, синтезированного эмульсионным методом, в литиевых источниках тока // *Журн. прикл. хим.* **3**(75), сс. 428-432 (2002).
- [6] Б.И. Мельников, А.В. Солонуха, Н.Н. Шапа. Получение ультрамикродисперсных частиц диоксида титана эмульсионным способом // *Вопр. химии и хим. Технологии*, **3**, сс.19-21 (2000).
- [7] І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак, Р.В. Ільницький, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський. Структурні перетворення в пірогенному  $TiO_2$  при електрохімічній інтеркаляції літію // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **2**(5), с.579-587 (2007).
- [8] I. Grygorchak, I. Myronyuk, M. Micov, A. Pidluzhna, O. Ostapuk. Gigantic capacito-energetic parameters of lithium-intercalation current generating reaction in nanodispersed  $TiO_2$  with defective structure // *Acta Physica Polonica A*. **1**(117), pp. 189-194 (2010).
- [9] М.Я. Сегін, Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк. Кінетичні характеристики процесу електрохімічної інтеркаляції  $Li$  в лазерно опромінений  $TiO_2$  // *Східно-європейський журнал передових технологій*, **5**(5), сс. 4-8 (2010).
- [10] J. Arana, I Garriga, C. Cabo, J.M. Dona-Rodrigues and all. FTIR study of formic acid interaction with  $TiO_2$  and  $TiO_2$  doped with Pd and Cu in Photocatalytic processes // *Applied Surface Science*, **239**, pp. 60-71 (2004).



- [11] В. Шимановська, Л. Кирнажицький, Г. Пучковська та ін.. Вплив домішкових іонів на оптичні і фотокаталітичні властивості рутилу та анатазу // *Ж. нано-електрон.фіз.*, **2**(3), сс. 79-92 (2011).
- [12] A.J. Maira, J.M. Coronado, V. Augugliaro. Fourier transform infrared study of the performance of nanostructured  $TiO_2$  particles for the photocatalytic oxidation of gaseous toluene // *Journal of Catalysis*, **202**, pp. 413-420, (2001).
- [13] З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б.С. Саввова-Стойнова, В.В. Елкін. *Электрохимический импеданс* // М.: Наука, (1991).
- [14] Sue-min Chang, Ruey-an Doong. Characterization of Zr-doped  $TiO_2$  nanocrystals prepared by a nonhydrolytic sol-gel method at high temperatures // *J. Phys. Chem. B*, **110**, pp. 20808-20814 (2006).
- [15] B. Neppolian, Y. Kim, and all. Preparation and properties of visible light responsive  $ZrTiO_4/Bi_2O_3$  photocatalysts for 4-chlorophenol decomposition // *Journal of hazardous materials*, **182**, pp. 557-562 (2010).
- [16] R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos. New structural approach of lithium intercalation using Raman spectroscopy// *Journal of power sources*, **174**, pp. 1188-1192 (2007).

L.M. Gumenyuk<sup>1</sup>, I.I. Grygorchak<sup>2</sup>, I.M. Budzulyak<sup>1</sup>, R.V. Ilnytskyi<sup>1</sup>

### **Current Formation by Intercalation Process in Nano Dispersed $TiO_2$ Doped by Zirconium**

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine. E-mail: glml@i.ua

<sup>2</sup>National University «Lvivska Politechnika»

This paper describes general study of  $TiO_2$  doped Zr by sol-gel technology from its synthesis and to its use as electrode material in the LPS. Particular attention has material  $\langle TiO_2 \rangle$  Zr annealed at 850 °C, which showed capacity up to 1000 A·h/kg.