

УДК 620.18:542.057:538.911+54-31

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

## **СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, МОРФОЛОГІЯ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОДИСПЕРСНОГО РУТИЛУ**

*Огляд*

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

Розроблено спосіб контролю морфології і ступені агломерації частинок рутилу при синтезі методом гідролізу  $TiCl_4$  в присутності етанолу, розчину  $NaHCO_3$  чи бензилового спирту. Виявлено, що ступінь агломерації частинок залежить від концентрації етанолу при синтезі. Зафіксована кореляція між величинами питомої поверхні матеріалів та втрати маси при прожарюванні. Встановлено, що питома ємність літєвих джерел струму з катодами на основі рутилу як стержневидної, так і сферичної морфології рівна 260-270 мА·год /г. Застосування нанодисперсного рутилу дозволяє збільшити питому ємність матеріалу за рахунок росту кількості відкритих для впровадження каналів, нівелювання впливу їх блокування та можливості локалізації іонів  $Li^+$  у формі сорбційного шару на поверхні.

**Ключові слова:** ультрадисперсний рутит, фаза, інтеркаляція, дифузія, катодний матеріал.

**V.O.Kotsyubynsky, I.F.Mironyuk, V.L.Chelyadyn, V.V.Moklyak, A.B.Hrubyak**

## **SYNTHESIS, STRUCTURE, MORPHOLOGY AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NANODISPERSED RUTILE**

*Rewiew*

*Vasyl Stefanyk' Precarpathion National University  
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

A way to control the morphology and degree of particles agglomeration during the synthesis of rutile by  $TiCl_4$  hydrolysis in the presence of ethanol,  $NaHCO_3$  solution or benzyl alcohol has been developed. It was found that the degree of particles agglomeration depends on the concentration of ethanol in the synthesis. There is a correlation between the values of materials specific surface area and weight loss during calcination. It was found that the specific capacity of lithium power sources with cathodes based on rutile is 260-270 mA h / g both for rod-like and spherical morphology. Use of nanodispersed rutile increases the specific capacity of the material due to the growth of open for the introduction channels, the leveling effect of blocking and possible localization of  $Li^+$  ions in the form of sorption layer on the surface.

**Key words:** ultradispersed rutile, phase, intercalation, diffusion, cathode material.

### **Вступ**

Перевагами рутилу є його екологічна безпека, фізико-хімічна стабільність і низька технологічна вартість. Нещодавно автори [1] представили результати, які вказують, що нанодисперсний рутит може бути фотокаталітично активнішим порівняно з анатазом. Нові перспективи відкриваються при використанні нанодисперсних форм рутилу як основи катодної композиції, що забезпечується ростом провідності та збільшенням величини питомої поверхні матеріалу. Можливість застосування рутильної поліморфної модифікації  $TiO_2$  (P42/*nm*) як електродного матеріалу для літій-йонних джерел живлення досліджувалася в ряді робіт, зокрема авторами [2]. Використання ультрадисперсного рутилу передбачає можливість релаксації внутрішніх напруг, що виникають у процесі інтеркаляції/деінтеркаляції іонів літію. Збільшення питомих енергетичних характеристик катодного матеріалу в такому випадку можливе як через підвищення ефективності інтеркаляції літію, так і через формування поверхневих шарів, близьких за властивостями до сорбційних.

## I. Методи синтезу ультрадисперсного рутилу

У промислових умовах  $TiO_2$  рутильної модифікації отримують із тетрахлориду титану або сульфату титану. Прикладом комерційного матеріалу, отриманого за хлоридним процесом, який було застосовано в роботі як еталон, є *Ti-Pure®R-706* (DuPont). Хлоридний процес включає декілька стадій [3]. На першому етапі здійснюється обробка природної сировини (ільменіту) хлором при температурах 800–1200°C у присутності коксу з формуванням безводного  $TiCl_4$ . Наступний етап – реакція тетрахлориду титану з киснем при 900–1400°C:



Для забезпечення монофазного стану рутилу застосовується домішка хлориду алюмінію. Кінцевими стадіями є промивання й сушіння матеріалу, а також механічний помол для руйнування агломератів. Синтезований продукт являє собою матеріал із частинками мікророзмірів.

Спосіб керування морфологією наночастинок рутилу при їх виробництві методом гідротермального етанолізу  $TiCl_3$  пропонується авторами [4]. У роботі [5] розглядається гідротермальний спосіб синтезу однорозмірних наночастинок рутилу. Авторами [6] отримано наностержні рутилу методом гідролізу тетрахлориду титану в кислому середовищі при температурі 100°C. Автори [7] пропонуєть спосіб синтезу пластинчастих нанокристалів рутилу шляхом контрольованого гідролізу  $TiCl_4$ . Загалом можна відзначити, що при отриманні рутилу в процесі золь-гель синтезу як вихідної речовини застосовують найчастіше саме  $TiCl_4$ . [8]. З метою зменшення вмісту води і прискорення кристалізації матеріалу застосовується термообробка при температурі > 500°C. На властивості рутилу впливають розмірні ефекти, зокрема фіксується ріст ширини забороненої зони зі зменшенням діаметра кристалітів [9].

## II. Кристалічна структура, морфологічні особливості та електрохімічні властивості рутилу *Ti-Pure®R-706* (DuPont)

Рутил *Ti-Pure®R-706* був застосований нами як еталонна система при дослідженні мікроструктури  $TiO_2$  методами рентгенодифрактометрії та раман-спектроскопії. Частинки матеріалу характеризуються розмірами 250–500 нм, відповідно до яких з максимумом розподілу частинок за розмірами в 360 нм (рис. 1). Ширина на половині висоти максимально по інтенсивності піка на дифрактограмі матеріалу (рефлекс (110)) для кута  $2\theta = 27,44^\circ$  становила  $0,195 \pm 0,002^\circ$  (рис. 2). Сталі ґратки матеріалу:  $a = 4,5916 \pm 0,0003 \text{ \AA}$  та  $c = 2,9579 \pm 0,0002 \text{ \AA}$ .

Для мікрокристалічного рутилу активними є моди  $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$  раман-спектра з характерис-

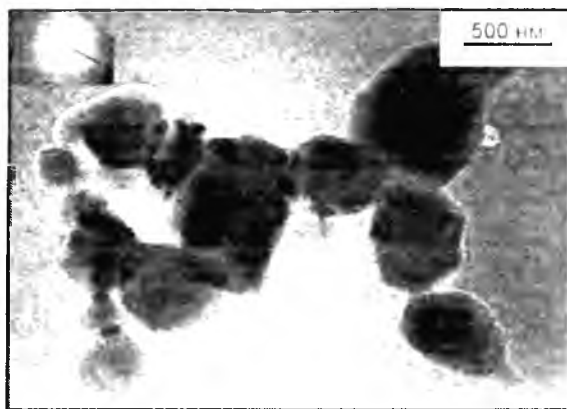


Рис. 1. Електронно-мікроскопічне зображення частинок *Ti-Pure®R-706*

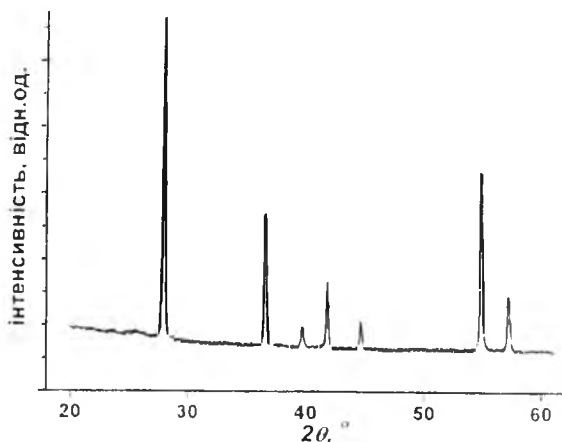


Рис. 2. Рентгенодифрактограма рутилу *Ti-Pure®R-706*

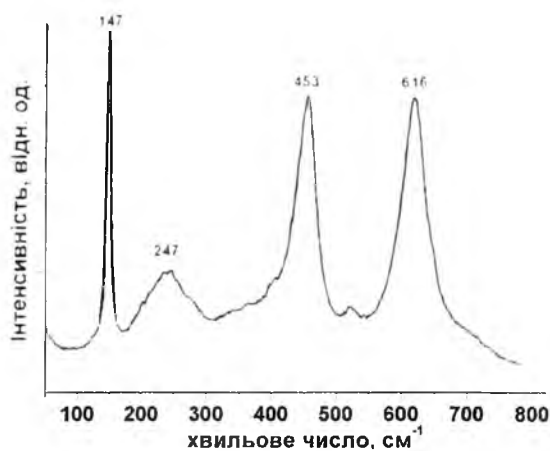


Рис. 3. Раманівський спектр рутилу *Ti-Pure®R-706*

нічними піками в околі 144 ( $B_{1g}$ ), 236 ( $E_g$ ), 446 ( $E_g$ ) та 610 ( $A_{1g}$ )  $\text{cm}^{-1}$  [10]. Відповідно до [11] зменшення розмірів частинок веде до позитивного зміщення характеристичних піків раман-спектра та збільшення їх півширини (рис. 3). У нашому випадку повна ширина на половині висоти характеристичного піку при 453  $\text{cm}^{-1}$  становила  $34 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ .

### III. Механізми контролю морфології наночастинок рутилу в процесі рідкофазного синтезу

Перебіг процесу синтезу та агрегативна стійкість колоїдної системи залежать від температури та величини  $pH$  реакційного середовища, концентрації прекурсорів, наявності домішок, режимів мішування компонентів, характеру продуктів реакції. В основному, механізми керування морфологією та фазовим складом наночастинок рутилу в процесі рідкофазного синтезу базуються на впливі йонів  $H^+$ ,  $Cl^-$ , присутності етанолу та контролі величини  $pH$  реакційного середовища.

Поліконденсаційні процеси можуть відбуватися в середовищі з  $pH > 0,5$ . При температурах до 25°C продуктом реакції гідролізу (алкоголізу)  $TiCl_4$  є рутил з ймовірними домішками фази брукіту [12]. Підвищення  $pH$  реакційного середовища викликає появу в продуктах синтезу фази анатазу та брукіту й при  $pH > 3-4$  фаза рутилу в продуктах реакції не фіксується. Окрім величини  $pH$  вплив на перебіг процесу нуклеації чинять присутні в реакційному середовищі домішки. Залежно від типу домішки старіння  $TiO_2 \cdot nH_2O$  може відбуватися з різною швидкістю і з формуванням різних поліморфних модифікацій  $TiO_2$  [13]. Зокрема, авторами [14] виявлено, що автоклавування аморфного прекурсору  $Ti(OH)_4$ , отриманого при гідролізі  $TiCl_4$  в присутності  $HF$  та  $HCl$ , приводить до кристалізації наночастинок анатазу, в той час як  $HNO_3$  та лимонна кислота ініціюватимуть кристалізацію фази рутилу.

Наявність та молярний вміст етанолу в реакційному середовищі є критично важливими факторами впливу при формуванні наночастинок рутилу. У роботі [15] синтез рутилу здійснювали етилолізом тетрахлориду титану з формуванням золю  $TiCl_x(OC_2H_5)_{4-x}$ , який при старінні перетворюється в  $Cl_x(C_2H_5O)_{3-x}Ti-OH$ . На основі цієї роботи, досліджень [16], а також узагальнення власних експериментальних даних можна запропонувати такий механізм впливу етанолу на морфологію й фазовий склад продуктів реакцій гідролізу та поліконденсації. При гідролізі  $TiCl_4$  в присутності етанолу формуються комплекси  $[Ti(OH)_nCl_m(OC_2H_5)_{6-n-m}]^{2-}$ . Під час реакційного процесу ліганди  $[OC_2H_5]$  відіграють роль бар'єра, що запобігає реакції  $TiCl_4$  та  $H_2O$ . Як уже згадувалося, при об'єднанні координаційних октаєдрів зв'язки між поліедрами  $[TiO_6]$  реалізуються за рахунок оляційних реакцій між  $OH$ -лігандами комплексів  $[Ti(OH)_nCl_m(OC_2H_5)_{6-n-m}]^{2-}$ . При цьому ймовірність формування олігомерів, у яких октаєдричні комплекси володіють спільними гранями, мала і переважаючим є їх об'єднання через спільні вершини, що відповідає нуклеації зародків рутилу. Перебіг процесу коагуляції олігомерів та формування частинки певної морфології залежить від значень параметрів  $n$  та  $m$ , а також концентрації йонів  $[H^+]$ ,  $[Cl^-]$  та  $[OC_2H_5]$ . Ці йони, селективно адсорбуючись на бокових гранях кристала-зародка, визначають анізотропний характер коагуляційного росту.

### IV. Синтез нанодисперсного рутилу методом солянокислотного гідролізу тетрахлориду титану

Для підвищення ступеня контролю перебігу процесу гідролізу тетрахлориду титану ми розбили його на дві стадії. Спочатку відбувався гідроліз  $TiCl_4$  розчином 36%  $HCl$ , в результаті якого отримувалася 1,5 М розчин  $TiOCl_2$ . На другому етапі відбувалася реакція  $TiOCl_2$  з етанолом (системи P1 та P2) чи кристалічним  $NaHCO_3$  (система P3). При синтезі матеріалів системи P4 процес був одноетапним і передбачав алкоголіз  $TiCl_4$  бензиловим спиртом.

**Система P1.** Реакція  $TiOCl_2$  з етанолом відбувалася при температурі 60°C, етиловий спирт вводився в кількості, необхідній для досягнення рівня кислотності реакційного середовища  $pH = 1,0$ , що робило малоймовірною кристалізацію зародків анатазу [17]. Вміст етанолу визначає форму частинок рутилу, що утворюються під час нуклеації. У процесі реакції утворюються 6-кратно координовані комплекси  $[Ti(OH)_nCl_m(OC_2H_5)_{6-n-m}]^{2-}$ , де  $[OC_2H_5]$  служить обмежуючим фактором, який уповільнює швидкість гідролізу  $TiCl_4$ , причому розмір кристалітів зменшується зі збільшенням вмісту  $TiCl_4$  або етанолу. Мале число лігандів  $OH$  спричинює формування зв'язків між октаєдрами  $[TiO_6]$  через їх екваторіальні ребра, що визначає формування рутильної фази. Висока концентрація етанолу витримувався впродовж 3 годин при температурі 60°C. У процесі старіння спостерігалося продовження коагуляційних процесів та зв'язування йонів хлору етанолом з утворенням  $Cl_x(C_2H_5O)_{3-x}Ti-OH$ . Зазначено чотири

серії, для яких вміст етанолу при синтезі у реакційні суміші становив 0, 10, 20 та 30 об'ємних % відповідно. Отриманий матеріал просушувався 3 години при температурі 150°C.

**Система P2.** Синтез відбувався за аналогічних умов при вмісті етанолу в реакційному середовищі 10 об'ємних %. Витримка золю відбувалася при кімнатній температурі 20–22°C упродовж 240 годин. Отриманий при осадженні матеріал просушувався 3 години при температурі 150°C.

**Система P3.** Стимуляція конденсаційних процесів у  $TiOCl_2$  здійснювалася за допомогою введення кристалічного  $NaHCO_3$  до досягнення значення водневого показника суміші  $pH = 1,0$ . Після чого вона витримувалася впродовж 3 годин при температурі 60°C. Отриманий матеріал просушувався 3 години при температурі 150°C.

**Система P4.** До бензильового спирту при перемішуванні додавався  $TiCl_4$  (об'ємне співвідношення 20:1) з досягненням значення водневого показника  $pH = 2,0$ . Перемішування продовжувалося до припинення газовиділення і зміни забарвлення розчину з темно-коричневого до рожевого (тривалість приблизно 30 хв). Отримана суспензія центрифугувалася, осад витримувався при 60°C упродовж 24 годин. Утворений золь диспергувався тетрагідрофураном в об'ємній кількості 1:2 до  $pH$  з наступним центрифугуванням та досягненням значення  $pH = 6,0$ . Для запобігання агломерації ксерогель пептизувався етанолом, після чого висушувався на повітрі при кімнатній температурі. Узагальнення експериментальних умов отримання зразків рутилу, застосованих у роботі, здійснено в табл. 1.

Таблиця 1

Умови синтезу систем зразків нанодисперсного рутилу

№ системи	Прекурсор №1	Прекурсор №2	Температура, °C	Рівноважне $pH$ після реакції	Час витримки гелю, год
P1	$TiOCl_2$	$C_2H_5OH$	60	1,0	3
P2		$C_2H_5OH$	20		240
P3		$NaHCO_3$	60		3
P4	$TiCl_4$	$C_6H_5CH_2OH$	60	2,0	24

## V. Структура та морфологія рутилу, отриманого за умови різного вмісту етанолу в реакційному середовищі (система P1)

Згідно з результатами рентгенофазового аналізу, усі матеріали системи P1, незалежно від вмісту етанолу в реакційному середовищі, є ультрадисперсним рутилом (рис. 4). Незначний вміст (< 5 мас. %) анатазу зафіксовано тільки для випадку матеріалу, синтезованого із застосуванням 10 об. % етанолу. Структурні та морфологічні параметри синтезованих систем наведено в табл. 2.

Для всіх отриманих матеріалів, відповідно до аналізу рентгенодифракційних даних, характерна стержневидна форма ОКР з віссю, орієнтованою вздовж кристалографічного напрямку [001] (рис. 5). Цей результат узгоджується з даними про величину вільної енергії кристалічних граней рутилу, зокрема з даними роботи [18], у якій здійснено порівняльний аналіз величин поверхневих енергій  $E_{hkl}$  для різних граней макрокристала рутилу; застосовувалися квантово-механічні методи розрахунку із застосуванням різних модельних підходів. Авторами отримано стабільний результат про співвідношен-

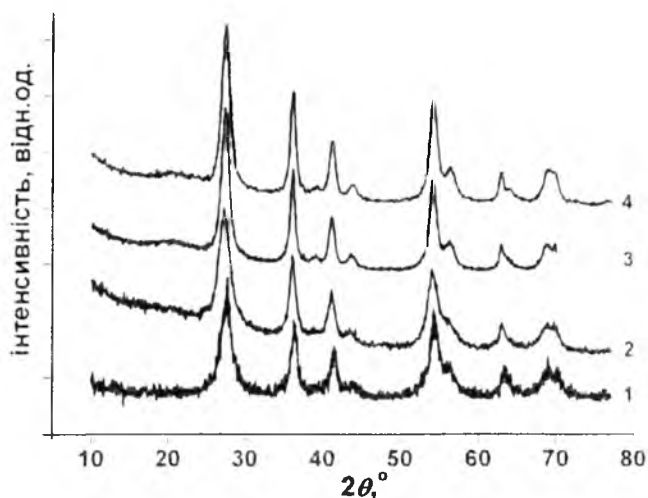


Рис. 4. Рентгенодифрактограми зразків рутилу системи P1, синтезованих за умови різного вмісту етанолу в реакційному середовищі (1 – 0 об. %, 2 – 10 об. %, 3 – 20 об. %, 4 – 30 об. %)



Рис. 5. Побудована на основі результатів рітвельдівського аналізу рентгенодифрактометричних даних модель ОКР для рутилу №2 системи P1

ня величин поверхневих енергії —  $E_{100} < E_{001} < E_{011}$  і відзначено малу ймовірність хемосорбції на площині (001), що також свідчить про можливість формування стержневидних кристалітів.

Зразок №2 (вміст етанолу 10 об. %) характеризується мінімальним розміром ОКР (9 x 3 нм), для інших систем він становить близько 12 x 5 нм.

Ступінь агломерації залежить від вмісту етанолу в реакційній суміші при синтезі (рис. 6). Максимальним є середній розмір агло-

мератів для зразка №2 (500–600 нм), у той час як для зразків №1 та №3 він складає 150–200 нм. Для цих систем розмір окремих стержневидних частинок близький до розміру ОКР, тобто вони перебувають у близькому до монокристалічного стані.

Таблиця 2

**Структурні та морфологічні параметри характеристики зразків рутилу системи P1, отриманих за умови різного вмісту етанолу в реакційному середовищі**

№	Вміст етанолу, об. %	Параметри ґратки		Середній розмір ОКР, нм	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	Втрата маси, %	Склад TiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O, n
		a, нм	c, нм				
1	0	4,6223	2,9488	12 x 4	165	15,8	0,8
2	10	4,6286	2,9539	9 x 3	77	6,7	0,3
3	20	4,6143	2,9538	12 x 6	90	7,7	0,4
4	30	4,6072	2,9575	11 x 4	106	11,4	0,6

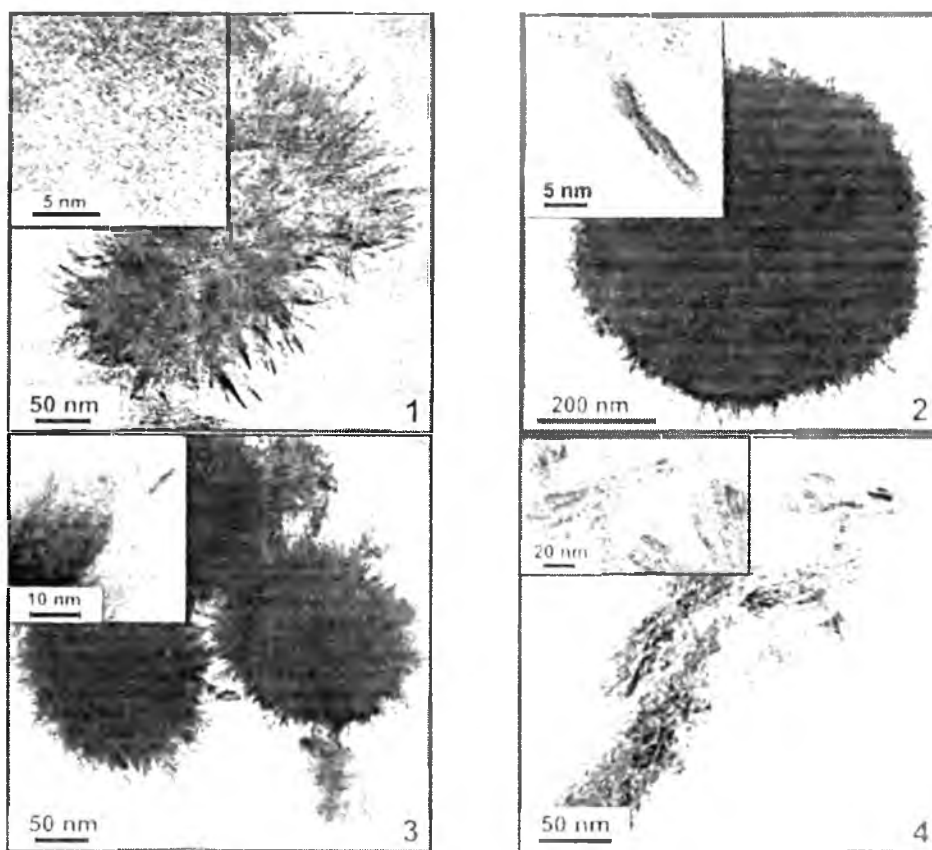


Рис. 6. Зображення частинок зразків рутилу системи P1, синтезованих за умови різного вмісту етанолу в реакційному середовищі (1– 0 об. %, 2– 10 об. %, 3 – 20 об. %, 4– 30 об. %)

Частинки рутилу №4 слабоагреговані, володіють лінійними розмірами 20–70 нм при діаметрі близько 10 нм і є полікристалічними утвореннями. Зафіксовані значення величини питомої поверхні відображають зміни у морфології та ступені агломерованості первинних частинок отриманих матеріалів (табл. 1). Очевидно, нами зафіксовано проміжну стадію формування частинок рутилу еліпсоїдальної форми в результаті агломерації та коалесценції первинних стержневидних елементів (рис. 7).



Рис. 7. Модель росту стержневидних полікристалічних частинок рутилу за рахунок коалесценції первинних голок

Відповідно до результатів термогравіметричного аналізу, ступінь гідратованості зразків системи P1 визначається їх морфологічними особливостями (рис. 8). Мінімальною (6,7%) є втрата маси для

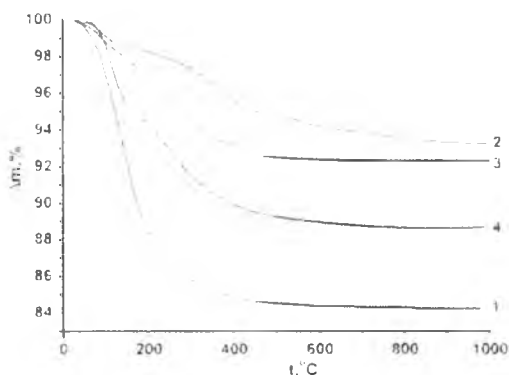


Рис. 8. Результати термогравіметричних досліджень рутилу P1, синтезованого при різному вмісті етанолу в реакційному середовищі (1–0 об. %, 2 – 10 об. %, 3 – 20 об. %, 4 – 30 об. %)

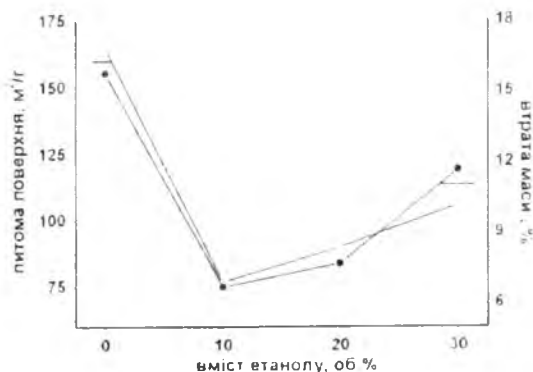


Рис. 9. Співвідношення між величиною питомої поверхні та втратою маси при нагріванні до 1000°C для зразків рутилу системи P1

зразка №2, максимальною (до 15,8%) – для зразка №1. Утрата маси для всіх зразків, окрім матеріалу №2, триває до температури 650–700°C, що узгоджується з даними [19]. Ступінь агломерованості матеріалу визначає швидкість перебігу дегідратаційних процесів, зокрема для температурного інтервалу 200–400°C, у якому відбувається десорбція зв'язаних на поверхні гідроксильних груп, швидкість утрати маси є максимальною для зразка №4 і мінімальною для зразка №2. На основі отриманих даних розраховано орієнтовний склад матеріалів системи P1 (табл. 1).

Зафіксовано чіткий взаємозв'язок між величиною питомої поверхні та втратою маси для зразків системи P1 (рис. 9). Виявлена кореляція пояснюється тим, що основний вклад у зміну маси зразків рутилу при нагріванні вносить десорбція поверхневих гідроксильних груп. Локалізація гідроксил-іонів виключно на поверхні  $TiO_2$  експериментально була доведена в роботі [20].

Гідратованість матеріалу системи P1 підтверджують дані ІЧ-спектроскопії (рис. 10). Вихідний зразок №2 характеризується присутністю сорбованого з атмосфери вуглекислого газу, про що свідчать піки з максимумами

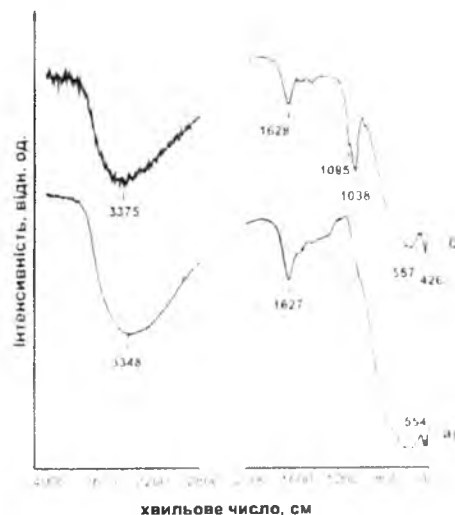


Рис. 10. ІЧ-спектри зразка №2 системи P1: вихідний (а) та після відпалу при температурі 200°C (б)

при 1038 та 1095  $\text{см}^{-1}$ . Десорбція  $\text{CO}_2$  завершується в температурному інтервалі 150–200°C (рис. 8).

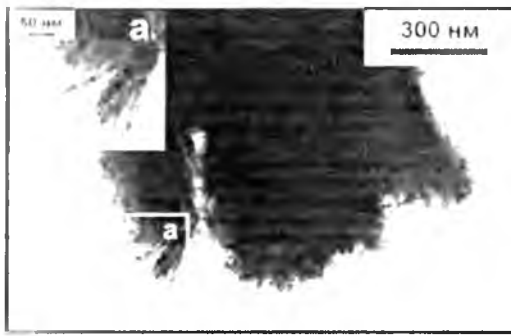


Рис. 11. Зображення агломератів частинок рутилу №2 системи P1 після диспергування

рямку [001] і має довжину 15 нм. Розмір ОКР у напрямку, перпендикулярному до головної осі, складає 11 нм. Спостерігається кристалізація фази шпінелю (< 5мас. %), який до відпалу перебував у рентгеноаморфному стані.

Зафіксовано зменшення сталих ґратки матеріалу після відпалу, що узгоджується з даними [21] (табл. 3). Ця тенденція спостерігається і для матеріалу, відпаленого при температурі 600°C. У цьому випадку методика визначення розмірів ОКР нестосовна, оскільки кутові ширини дифракційних рефлексів зразка й еталона стають співмірними.

Механічне диспергування рутилу №2 в етанолі викликає часткове руйнування агломератів (рис. 11), причому, як зафіксовано на вставці (рис. 11, а), спостерігається вивільнення первинних наночастинок.

Відпал матеріалу №2 системи P1 при температурі 400°C ініціює агломерацію і ріст її частинок (рис. 12). Усереднений по об'єму зразка ОКР має форму еліпсоїда, головна вісь якого орієнтована вздовж нап-

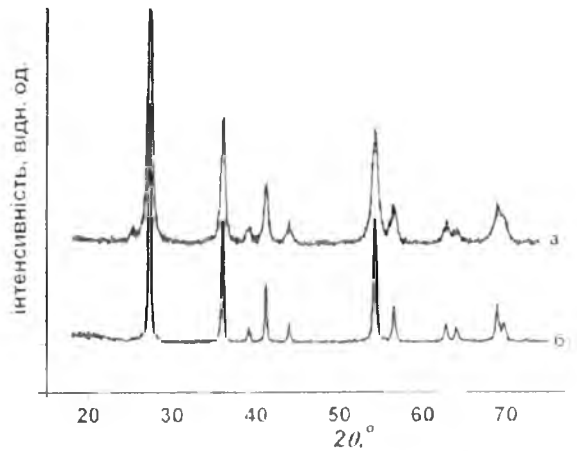


Рис. 12. Рентгенодифрактограми рутилу №2 системи P1 після відпалу при температурах 400 (а) та 600 (б) °C

Таблиця 3

### Структурні параметри рутилу №2 системи P1 після відпалу

Температура відпалу, °C	Параметри ґратки, нм		Розмір ОКР, нм	
	<i>a</i>	<i>c</i>	Напрямок [001]	Напрямок [110]
400	4,5934 ± 0,001	2,9569 ± 0,0007	15	10
600	4,5930 ± 0,0002	2,9579 ± 0,0002	–	–

На електронно-мікроскопічних зображеннях чітко спостерігається об'єднання та укрупнення окремих первинних частинок рутилу системи №2 після відпалу при незначній зміні розмірів агломератів (рис. 13).

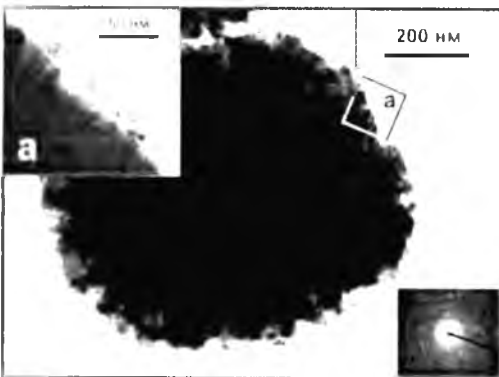


Рис. 13. Зображення агломератів частинок зразка №2 системи P1 після відпалу при 600°C

Раман-спектри зразків системи P1 загалом мають типовий вигляд, характерний для спектрів комбінаційного розсіювання світла нанодисперсним рутилом [22]. Спостерігається зменшення повної ширини на піввисоті максимумів спектра з ростом температури відпалу (рис. 14), що відповідає укрупненню частинок матеріалу. Водночас спостерігається зміщення піків, що відповідають модам  $E_g(2)$  та  $A_g$  в бік більших енергій.

Раман-спектри матеріалів №3 та №4 системи P1 (рис. 15) однотипні, що зумовлено близькістю середніх значень розмірів їх ОКР (табл. 2). Для обох зразків характерним є близькість відношення  $O/Ti$  до стехіометричного.

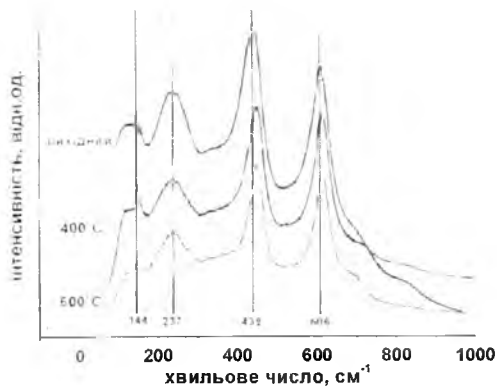


Рис. 14. Раман-спектри матеріалу №2 системи P1: вихідний та після відпалу при 400 та 600°C

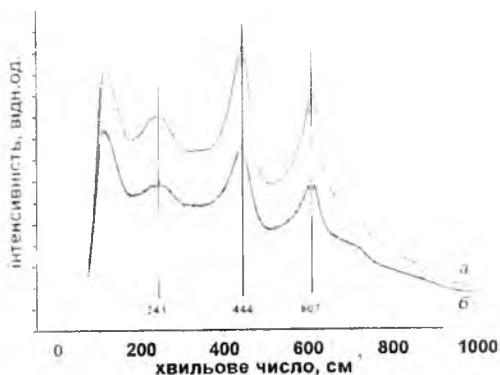


Рис. 15. Раман-спектри матеріалів №3 (а) та №4 (б) системи P1

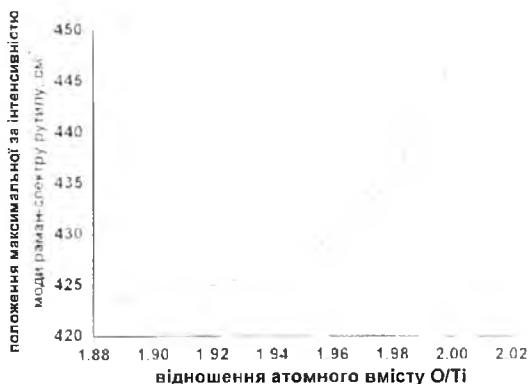


Рис. 16. Взаємозв'язок між ступенем стехіометрії рутилу та параметрами його раман-спектра [23]

Застосовуючи калібрувальну криву (рис. 16), побудовану на основі даних роботи [23], за зміною положення характеристичного піка, що відповідає моді  $E_g(2)$ , розраховано стехіометричне відношення атомного вмісту кисень/титан у матеріалах системи P1 (табл. 4).

Вихідний зразок №2 системи P1 характеризується максимальною дефектністю аніонної підґратки, проте відпал на повітрі при температурі 400°C повністю відновлює стехіометричне відношення кисню й титану. Для зразків №3 та №4 цієї системи характерним є близькість відношення вмістів  $O/Ti$  до стехіометричного, хоча більшою дефектністю володіє зразок з меншим ступенем агломерації частинок.

Таблиця 4

**Параметри основних мод раман-спектрів та стехіометрія рутилу системи P1, розрахована на основі їх аналізу**

№	Умови обробки	МОДИ				Стехіометричне відношення $O/Ti$
		$B_{1g}$	$E_g(1)$	$E_g(2)$	$A_{1g}$	
2	вихідний	144	237	439	606	1,98
	після відпалу при 400°C	146	233	449	612	2,00
	після відпалу при 600°C	146	236	449	613	2,00
3	вихідний	—	241	444	607	2,00
4	вихідний		245	442	608	1,99

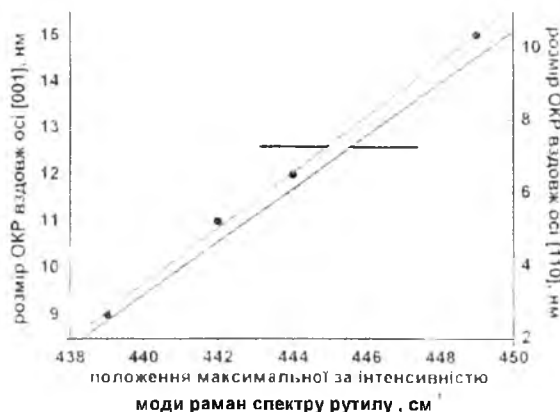


Рис. 17. Взаємозв'язок між розмірами ОКР для зразків системи P1 та положенням піка моди  $E_g(2)$  їх раман-спектра

Зіставлення отриманих методом ртвельдівського аналізу даних про розмір ОКР еліпсоїдоподібних частинок рутилу системи P1 у кристалографічному напрямку [001] і перпендикулярно до нього та результатів обробки раман-спектрів цих зразків показало, що ріст розмірів частинок веде до лінійного зсуву положення піка моди  $E_g(2)$  (рис. 17). Ймовірно, цей ефект може бути застосований для кількісної оцінки мікроструктури ультрадисперсного рутилу.



## VI. Апробація нанодисперсного рутилу системи P1 як основи катодного матеріалу ЛДС

Отримані зразки рутилу були використані для формування катодних композицій модельних ЛДС. Розряд здійснювався в гальваностатичних умовах при густині струму  $C/30$  (струм розряду 100 мкА). Розрядні криві відображають домінування на різних етапах різних електрохімічних процесів: інтеркаляція йонів літію в рутил, формування ПЕШ у приповерхневій області частинок катодного матеріалу, зміни фазового складу катоду та морфології його поверхні (рис. 18).

На початковому етапі для всіх систем спостерігається різке зменшення напруги відкритого кола, пов'язане з локалізацією йонів літію на поверхні з їх подальшим інтеркаляційним упродовженням. Найбільш ймовірною є локалізація  $Li$  на кисневих вакансіях, а також у структурних каналах у напрямку  $[001]$ , причому виникнення парної взаємодії між інтеркальованими йонами літію в площині  $(110)$  може призвести до блокування каналу й служити перешкодою для подальшого впродовження.

Використання нанодисперсних форм рутилу з питомою поверхнею до  $200 \text{ м}^2/\text{г}$  дозволяє різко збільшити питому енергоємність матеріалу, причому одночасно збільшується кількість доступних для впродовження каналів і нівелюється вплив їх блокування та відкривається можливість реалізації варіанта локалізації йонів  $Li$  у формі сорбційного шару на поверхні матеріалу.

Процес електрохімічного впродовження йонів  $Li$  в матеріали систем №2 та №4 вивчався методом імпедансної спектроскопії. Виявлено, що морфологічні відмінності матеріалів знаходять відображення в імпедансному відгуку електрохімічної системи. Стадійність процесу впродовження йонів літію в катодний матеріал відображається на імпедансних спектрах як зміна ходу залежностей  $Z'$  ( $Z''$ ) для різних діапазонів значень ступеня впродовження та компонентним складом ЕЕС, чисельні параметри елементів яких свідчать про присутність і електрохімічні властивості реальних компонент і меж розділу.

Результати реєстрації імпедансного відгуку ЛДС із катодом на основі матеріалу системи №2 представлено на рис. 19. На кривих Найквіста чітко виділяються два етапи ходу кривих при  $0 < x < 0,350$  та  $0,35 < x < 0,75$ . Перший етап характеризується зростанням півкола у високочастотній області, що свідчить про інтенсифікацію фарадеївських процесів на межі поділу електрод/електроліт.

Водночас формується подвійний електричний шар, ємність якого визначає тангенс кута нахилу прямолінійної ділянки діаграми.

Спроби застосування для теоретичного опису поведінки отриманих діаграм традиційних структурних моделей у варіантах Рендлса–Ешлера і Фрумкіна–Малік–Гайказяна не дозволило отримати прийнятний результат моделювання. Для фітинга кривих Найквіста, що описують процес катодної поляризації, на етапі  $0 < x < 0,45$  були використані еквівалентні схеми у варіанті Войта з уведенням послідовно підключеного елемента постійної фази (рис. 19). У нашому випадку цей елемент був застосований для моделювання розподіленої внаслідок складності морфології катодного матеріалу ємності подвійного електричного шару, що виникає при сорбції літію на поверхні електрода. Подібний підхід застосовувався в роботі [24] для врахування низькочастотного імпедансного відгуку багатозарової полімер-

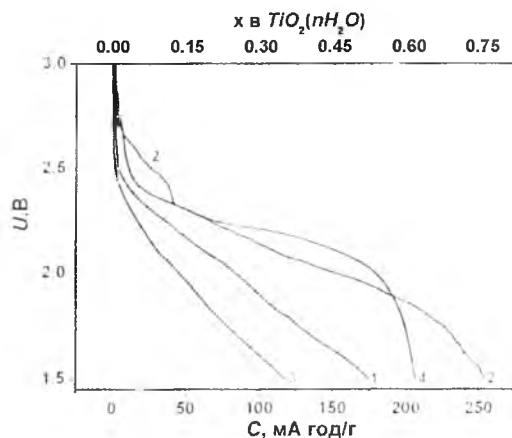


Рис. 18. Розрядні криві отримані для ЛДС із катодами на основі матеріалів системи P1, отриманого при різному вмісті етанолу (1 – 0 об. %, 2 – 10 об. %, 3 – 20 об. %, 4 – 30 об. %)

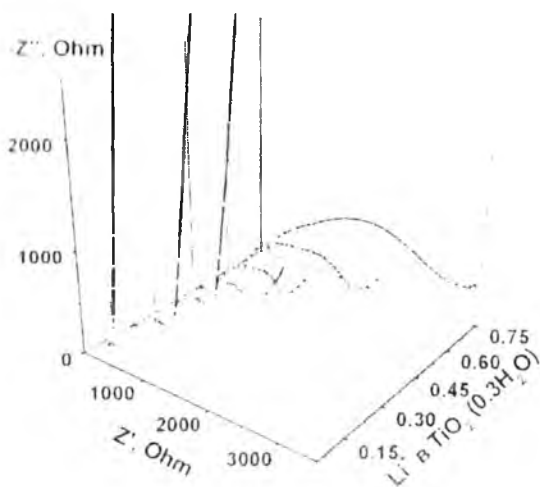


Рис. 19. Діаграми Найквіста, отримані при різних значеннях ступеня впродовження  $Li$  для ЛДС із катодом на основі рутилу №2 системи P1

неорганічної плівкової системи, що складається з окремих доменів за умови наявності сильноанізотропної дифузії.

Елемент постійної фази  $CPE$  використовувався для реалізації концепту максимальної гнучкості теоретичного розрахунку імпедансного відгуку системи, для якої априорі характерні фрактальні властивості і фазова, а значить і електрична негомогенність у просторі частот. Для всього діапазону  $0,05 < x < 0,45$  фізичний зміст абсолютних значень компонент ЕЕС електрохімічного впровадження можна представити таким чином. Елемент  $R_1$  включає в себе опір електроліту і підвідних контактів. Елемент постійної фази відображає експоненційний розподіл параметрів електрохімічної реакції. Елемент  $CPE_2$  з точністю  $< 2\%$  відповідає імпедансу Варбурга й описує дифузійний потік  $Li$  в каналах і порах матеріалу,  $R_2$  відповідає опору переносу заряду. Включення до ЕЕС ланок  $R_4-C_4$  і  $R_3-C_3$  передбачає присутність у системі кількох негомогенних локальних об'ємів, кожному з яких притаманна власна провідність і характерна часова стала (рис. 20, а).

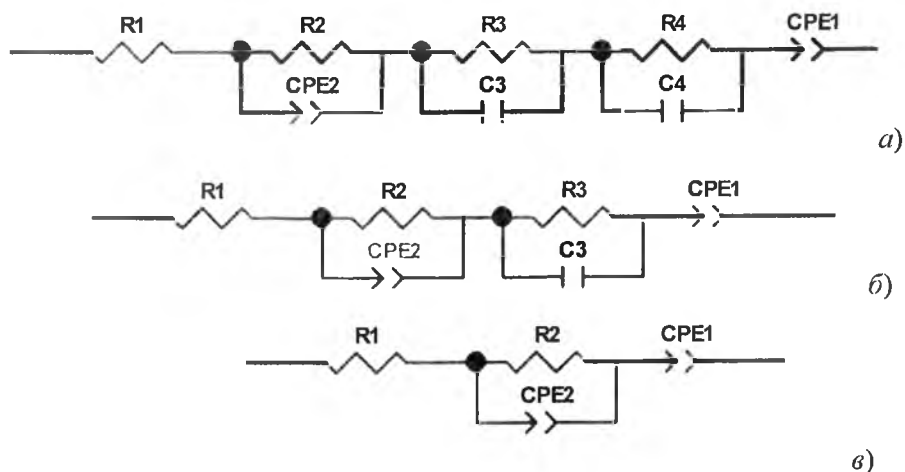


Рис. 20. Еквівалентні електричні схеми, використані при фітінгу кривих Найквіста, отриманих для ЛДС із катодом на основі рутилу №2 системи P1:  $x = 0,05$  (а),  $0 < x < 0,45$  (б) та  $x > 0,45$  (в)

У нашому випадку можна припустити, що такими областями є частинки  $TiO_2$ , поверхня яких різною мірою покрита струмопровідною добавкою, у результаті чого спостерігаються відмінності їх електрохімічних властивостей. Елемент  $CPE_1$  являє собою частотно-залежну ємність ПЕШ на поверхні катодного матеріалу за умови прийняття до уваги існування його дифузійної частини. Фізичний зміст цього елемента відповідає розподіленій ємності, що пов'язано з впливом складної морфології катодного матеріалу та її змінами в процесі заповнення йонами  $Li^+$  пор та неоднорідностей поверхні. Зміни ЕЕС при  $x = 0,2$  (зникнення ланки  $R_4-C_4$ ) зумовлені гомогенізацією матеріалу за електропровідними властивостями, що пояснюється сорбцією літію на поверхні частинок матеріалу при продовженні процесу впровадження (рис. 20, б). Для оптимального фітінга при  $0,25 < x < 0,45$  достатньо тільки однієї ланки  $R_2-CPE_2$ , що свідчить про продовження росту однорідності електричних характеристик системи при підвищенні ступеня впровадження (рис. 20, в). Чисельні значення характеристичних параметрів структурних компонент ЕЕС для діапазону  $0,05 < x < 0,45$  представлені в табл. 5.

Таблиця 5

**Значення параметрів компонент ЕЕС, моделюючих криві Найквіста, отримані для ЛДС на основі рутилу №2 системи P1 при  $0,05 < x < 0,45$**

$x$	$R_2, \text{Ом}$	$CPE_2 T, \text{мкФ}$	$CPE_2 P$	$R_3, \text{Ом}$	$C_3, \text{мкФ}$	$R_4, \text{Ом}$	$C_4, \text{мкФ}$	$CPE_1 T, \text{мФ}$	$CPE_1 P$
0,05	114	390	0,50	15	13	45	27	2,47	0,92
0,20	617	65	0,59	93	110	—	—	1,33	0,91
0,25	736	80	0,58	—	—	—	—	1,36	0,87
0,35	758	62	0,54	—	—	—	—	1,27	0,91
0,45	1058	50	0,53	—	—	—	—	1,16	0,91

У всіх випадках ланка  $R_2-CPE_2$  моделює імпеданс дифузійного проникнення йонів літію через границю розділу  $TiO_2$ /електроліт, причому тип з'єднання – паралельно підключені опір та елемент

Варбурга (параметр  $CPE_2P$  у всьому діапазоні близький до 0,5) – також відповідає випадку напів-нескінченної дифузії у сферичні частинки. Цей незалежно отриманий результат знаходиться в повній відповідності з електронно-мікроскопічними даними про морфологічні особливості вихідного матеріалу (рис. 6).

Близькі значення максимального ступеня електрохімічного впровадження літію в нанодисперсний рутил були отримані в роботі [25]. Матеріал був синтезований золь-гель методом шляхом гідролізу  $TiCl_4$  розчином  $HCl$ ; розміри стержневидних частинок становили 10–200 нм. Автори довели, що основною причиною збільшення ступеня впровадження, у порівнянні з мікродисперсними зразками є нанорозмірність частинок активного матеріалу. Детально досліджена кінетика трансформації кристалічної решітки рутилу в процесі інтеркаляції, показано, що характерним є формування фази  $LiTiO_2$  з кубічною ( $Fm-3m$ ,  $a = 0,414$  нм) структурою, у якій катіони літію і титану хаотично розташовані в октаедричних порожнинах решітки типу  $NaCl$ . Можливо, що подібні фазові трансформації мають місце і в нашому випадку, проте рефлексів таких фаз у впровадження при рентгеноструктурних дослідженнях катодів ЛДС на основі нанодисперсного рутилу не було виявлено.

Основною причиною можна вважати ультрадисперсність матеріалу, яка відкриває можливості для релаксації напруженого стану частинок. Окрім того, в нашому випадку переважну роль відіграють поверхневі процеси сорбції йонів літію. Усе ж таки, на рентгенограмі матеріалу після впровадження йонів літію для  $x = 0,25$  (рис. 21) спостерігається підняття фону в області кута Брега  $44,7-44,8^\circ$ , що відповідає положенню максимальної за інтенсивністю лінії для кубічної інтеркаляційної фази  $LiTiO_2$ . Для матеріалу при ступені впровадження  $x = 0,65$  оцінка утруднена, тому що в цьому випадку рентгенографія катодного матеріалу здійснювалася безпосередньо на струмознімальній нікелевої сітці.

Низькочастотна ( $0,01-5$  Гц) частина залежностей  $ReZ(\omega^{-1/2})$  для діапазону  $0,05 < x < 0,45$  містить дві лінійні ділянки (рис. 22), що свідчить про існування двох різних кінетичних процесів з різними часовими постійними. Можливо, що цей ефект є відображенням присутності в матеріалі двох харак-

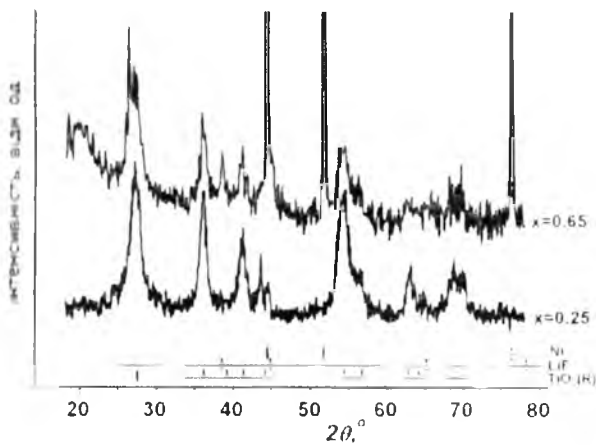


Рис. 21. Рентгенодифрактограми катодів ЛДС на основі матеріалу №2 системи P1 для величин ступенів впровадження  $x = 0,25$  та  $x = 0,65$

терних розмірів пор або ж наявності двох максимумів на кривій розподілу частинок матеріалу за розмірами.

Залежність розрахованих цим методом коефіцієнтів дифузії  $D_1$  і  $D_2$  від параметра  $x$  показані на рис. 23. Різкий спад  $D_1$  і  $D_2$  на початковому етапі процесу відповідає формуванню приповерхневого шару, збагаченого впровадженими йонами літію, електростатична взаємодія яких утруднює процес подальшої інтеркаляції. Різниця абсолютних величин  $D_1$  і  $D_2$  зменшується із ростом ступеня впровадження, причому хід їх залежності від  $x$  підпорядковується загальним закономірностям (рис. 23, ділянки 1 і 2).

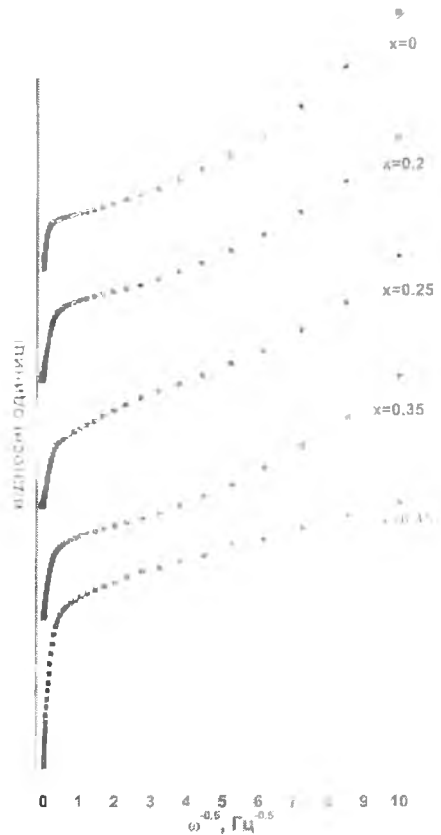


Рис. 22. Залежності  $ReZ(\omega^{-1/2})$  для ЛДС на основі матеріалу №2 системи P1 ( $0,05 < x < 0,45$ )

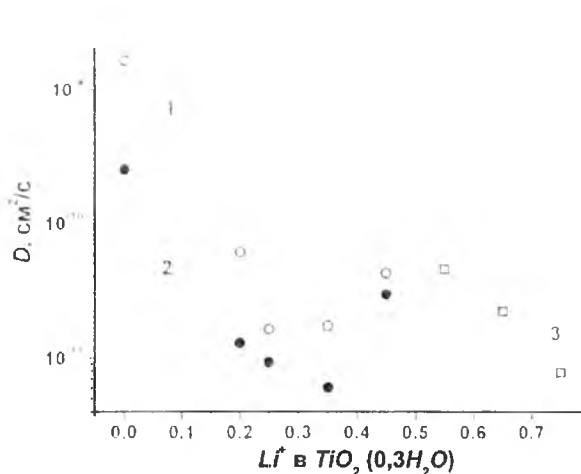


Рис. 23. Залежність коефіцієнтів дифузії  $Li^+$  в катодному матеріалі на основі рутилу №2 системи P1 від параметра  $x$

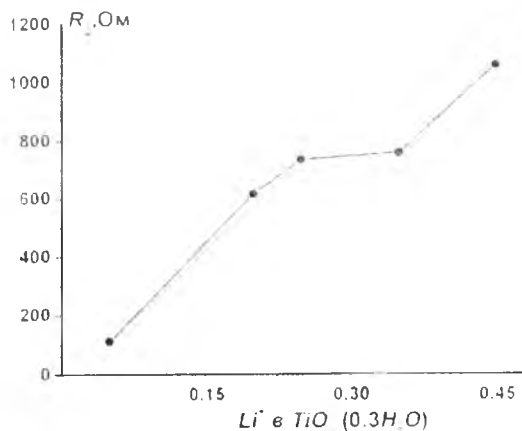


Рис. 24. Залежність опору переносу заряду через межу розділу електроліт/катод при впровадженні  $Li^+$  в катодний матеріал на основі рутилу №2 системи P1

Для обох процесів спостерігається наявність локального мінімуму значення коефіцієнта дифузії при  $x = 0,3$ , що, можливо, зумовлено домінуванням дифузійного струму йонів літію в катодний матеріал із сорбційного шару, який формується на поверхні. Вплив мають і зміни морфології поверхні, а також структурні й фазові трансформації катодного матеріалу.

Цей самий ефект знаходить відображення на залежності опору  $R_2$  переносу заряду через межу розділу електроліт/катодний матеріал, відносна помилка розрахунку якого не перевищувала 1%. Саме при  $x = 0,35$  спостерігається відхилення ходу цього параметра від лінійної залежності (рис. 24).

Другий етап електрохімічного впровадження ( $0,55 < x < 0,85$ ) супроводжується значними змінами форми діаграм Найквіста (рис. 19). Для фітінга експериментальних годографів імпедансу на другій стадії процесу оптимальною виявилася ЕЕС, використана в роботі [26] при описі кінетичних характеристик процесу інтеркаляції йонів  $Li^+$  у графітовий електрод, з урахуванням формування і зростання на його поверхні пасивувальної плівки, яка складалася з продуктів електрохімічних реакцій на межі поділу електрод/електроліт (рис. 25). Вважається, що елемент  $CPE_1$  має фізичний зміст

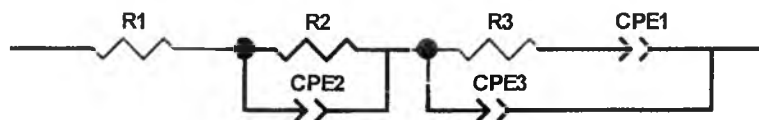


Рис. 25. ЕЕС, використана при фітінгу кривих Найквіста, отриманих для ЛДС з катодом на основі рутилу №2 системи P1 при  $0,55 < x < 0,85$

дифузійного імпедансу Варбурга (значення  $CPE_3P$  рівне 0,5) для випадку напівнескінченної дифузії. Параметри компонентів цієї ЕЕС для різних значень ступеня впровадження наведено в табл. 6.

Таблиця 6

**Значення характеристичних параметрів структурних компонент ЕЕС, що моделюють криві Найквіста для катодного матеріалу на основі нанодисперсного рутилу, в діапазоні ступенів впровадження  $0,55 \leq x \leq 0,85$**

$x$	$R_2$ , кОм	$CPE_2T$ , мкФ	$CPE_2P$	$R_3$ , Ом	$CPE_1T$	$CPE_1P$	$CPE_3T$ , мкФ	$CPE_3P$
0,55	0,59	58	0,74	474	0,0077	0,5	11,0	0,67
0,65	1,47	33	0,59	396	0,0063	0,5	4,2	0,81
0,75	2,88	32	0,56	226	0,0055	0,5	3,1	0,86
0,85	4,28	36	0,51	213	0,0023	0,5	3,6	0,84

Вибір такого типу ЕЕС зумовлювався даними рентгеноструктурного аналізу (рис. 21), згідно з якими для  $x = 0,65$  спостерігаються зміни фазового складу катодного матеріалу. Очевидно, що формування в процесі розряду ЛДС на електродах пасивувального SEI-шару із солей (карбонатів,

фторидів, хлоридів) та оксид-гідроксидів літію спостерігається і в цьому випадку. Основною додатковою рентгенокристалічною фазою в даному випадку також є  $LiF$ . Зародки цієї фази присутні в порах і неоднорідностях поверхні катодного матеріалу вже при величині ступеня впровадження  $x = 0,25$ . Виникнення мезопористих острівців плівки фази  $LiF$  буде впливати на імпедансний відгук системи й через заповнення поверхневих пор матеріалу і зменшення внаслідок цього питомої поверхні матеріалу.

Опір  $R_1$  електроліту мало змінюється в ході другого етапу процесу, що свідчить про рівноважний стан системи катод/електроліт/анод. Можна однозначно стверджувати, що ланка  $R_2$  (PE<sub>2</sub>), яка відображає частину діаграми Найквіста у вигляді деформованого півкола у високочастотній області (рис. 19) і на другому етапі процесу моделює електричні властивості пасивуючого шару з йонним типом провідності на поверхні катодного матеріалу. Опір  $R_2$ , який можна інтерпретувати як опір цього шару, лінійно росте, що відповідає збільшенню товщини плівки  $LiF$ , яка покриває катод (рис. 26).

Цікавою є поведінка параметра  $CPE_1P$  елемента  $CPE_1$ . Якщо при  $x = 0,55$  його можна інтерпретувати як розподілену ємність подвійного електричного шару на межі розділу катод/електроліт, то зі зростанням ступеня впровадження для  $x = 0,65-0,85$  цей елемент моделює процес дифузійної йонної провідності. Можна стверджувати, що пасивуючий шар має неоднорідну, шарувату структуру з різними значеннями коефіцієнта дифузії. Значення параметра  $CPE_1T$  для елемента  $CPE_1$  зменшується зі зростанням ступеня впровадження за законом, близьким до лінійного, в той час як опір  $R_3$ , який можна інтерпретувати як опір стадії перенесення заряду через межу розділу електрод/електроліт, також лінійно зменшується, що відповідає продовженню процесу формування каналів провідності як у самому матеріалі, так і збільшенню електронної складової провідності катодної композиції в цілому. Елемент  $CPE_3$  в даному випадку моделює розподілену ємність подвійного електричного шару на межі поділу, причому її абсолютні значення (параметр  $CPE_3T$ ) експоненційно

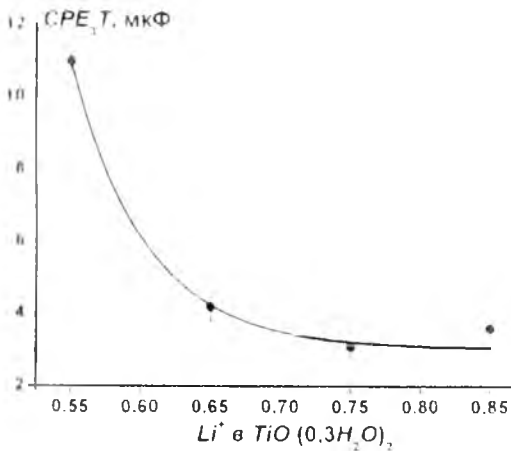


Рис. 27. Спад ємності ПЕШ на межі розділу катод/електроліт для ЛДС на основі рутилу №2 системи P1; діапазон ступеня впровадження  $0,55 < x < 0,85$

зменшуються зі зростанням  $x$  (рис. 27). Такий хід залежності може бути пояснений зменшенням питомої поверхні катодного матеріалу в результаті зарощування її пор і морфологічних неоднорідностей при сорбції літію та формуванні острівців фази  $LiF$ . Вихід на насичення кривої передбачає перехід ємності подвійного шару до моделі плоского конденсатора, що підтверджується значеннями  $CPE_3T$  при  $x = 0,85$  (табл. 6).

Таким чином, відбуваються процеси дифузійного переносу заряду в пасивуючому шарі (високочастотна область), одночасно триває впровадження і рух літію безпосередньо в катодному матеріалі. Величини пара-

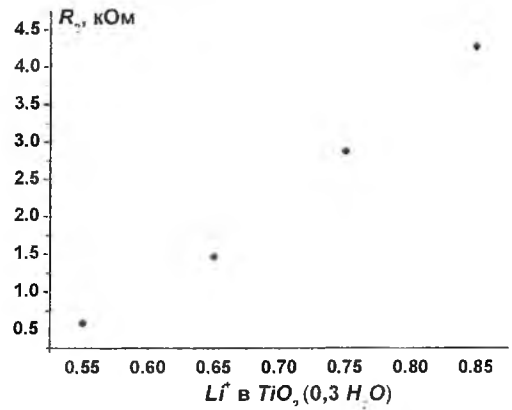


Рис. 26. Залежність опору пасивуючого шару на поверхні катода ЛДС на основі рутилу №2 системи P1 від ступеня впровадження йонів літію для  $0,55 < x < 0,85$

зростанням ступеня впровадження для  $x = 0,65-0,85$  цей елемент моделює процес дифузійної йонної провідності. Можна стверджувати, що пасивуючий шар має неоднорідну, шарувату структуру з різними значеннями коефіцієнта дифузії. Значення параметра  $CPE_1T$  для елемента  $CPE_1$  зменшується зі зростанням ступеня впровадження за законом, близьким до лінійного, в той час як опір  $R_3$ , який можна інтерпретувати як опір стадії перенесення заряду через межу розділу електрод/електроліт, також лінійно зменшується, що відповідає продовженню процесу формування каналів провідності як у самому матеріалі, так і збільшенню електронної складової провідності катодної композиції в цілому. Елемент  $CPE_3$  в даному випадку моделює розподілену ємність подвійного електричного шару на межі поділу, причому її абсолютні значення (параметр  $CPE_3T$ ) експоненційно

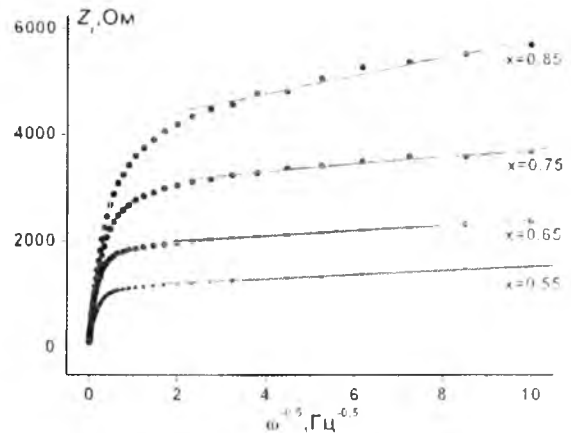


Рис. 28. Залежності  $ReZ(\omega^{-1/2})$  для ЛДС на основі матеріалу №2 системи P1

метра Варбурга й коефіцієнта дифузії розраховувалися за нахилом лінійної частини залежності дійсної частини імпедансу  $ReZ(\omega^{-1/2})$  (рис. 28).

Розраховані значення коефіцієнта дифузії йонів  $Li^+$  лежать у діапазоні  $1 \cdot 10^{-2}$ – $4,5 \cdot 10^{-11}$   $cm^2/c$ , зменшуючись із ростом ступені впровадження (рис. 23, ділянка 3). Такий хід кривої  $D_{Li}(x)$  пояснюється збільшенням сил електростатичного відштовхування між упродовженими йонами  $Li$  при зростанні параметра  $x$ . Згідно з даними теоретичного розрахунку [27] дифузія в рутилі характеризується високою анізотропністю – при частоті перескоків  $10^{12} c^{-1}$  коефіцієнт дифузії в кристалографічних напрямках [001] має порядок  $10^{-6} cm^2/c$ , у той час як у площині (110) він становить близько  $10^{15} cm^2/c$ . У нашому випадку слід ураховувати фактор нанорозмірності окремих первинних частинок, з яких складаються агломерати та вплив поверхневих ефектів, тому теоретичний розрахунок, зроблений для випадку макрокристалу рутилу, очевидно, некоректно порівнювати з нашими результатами, найбільш повно вони узгоджуються з даними роботи [19].

Для випадку вивчення імпедансного відгуку ЛДС із катодом на основі матеріалу №4 системи P1 на різних стадіях розряду отримані діаграми Найквіста характеризуються принциповими відмінностями (рис. 29).

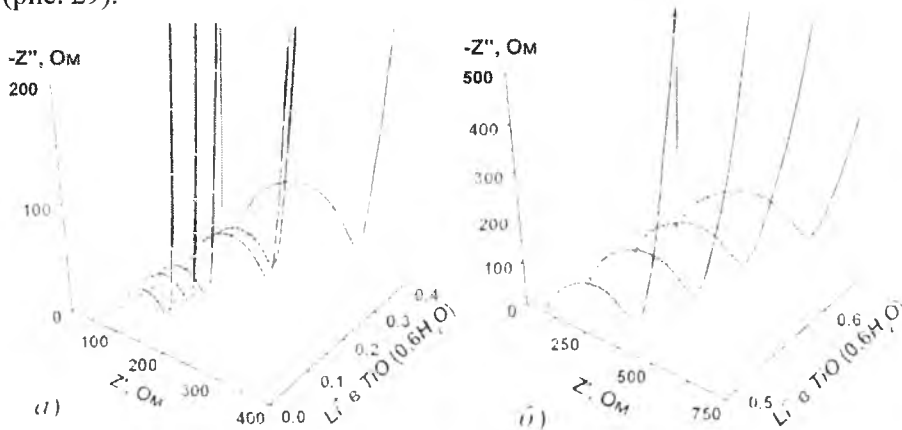


Рис. 29. Діаграми Найквіста, отримані в процесі розряду для випадку різних значень ступеня впровадження йонів літію при розряді ЛДС із катодом на основі рутилу №4 системи P1

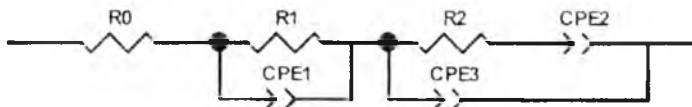


Рис. 30. ЕЕС використана для фітинга діаграм Найквіста, отриманих для ЛДС на основі рутилу №4 системи P1

досліджуваного діапазону зміни параметра  $x$  ланка  $R_1 - CPE_1$  моделює імпеданс дифузійного проникнення йонів літію через границю розділу частинка  $TiO_2$ /електроліт. Значення параметра  $CPE_1P$  знаходяться в діапазоні 0,66–0,67 для  $0 < x < 0,340$  і 0,60–0,64 для  $x \geq 0,492$ , що свідчить про фізичний зміст елемента  $CPE_1$  як дифузійного імпедансу Варбурга. Відхилення значень  $CPE_1P$  від 0,5 пояснюється, як і в попередньому випадку, особливостями морфології частинок катодного матеріалу. Параметр  $R_1$  відповідає опору переносу заряду й зростає в усьому досліджуваному діапазоні зміни  $x$  (рис. 31).

Паралельно з упродовженням йонів  $Li^+$  в катодний матеріал відбувається їх адсорбція на поверхні частинок  $TiO_2$  і формування ПЕШ. Цей процес моделює ланка  $(R_2 - CPE_2) - CPE_3$ . Значення  $CPE_2P$  і  $CPE_3P$  знаходяться в діапазоні 0,96–1,00, що дозволяє однозначно говорити про  $CPE_2T$  і  $CPE_3T$  як про адсорбційну ємність і ємність ПЕШ відповідно.

Для фітинга кривих Найквіста на всіх етапах процесу впровадження була використана ЕЕС, яка при різних значеннях параметрів, що характеризують її елементи, узагальнює моделі Войта та адсорбційну модель (рис. 30). Для всього

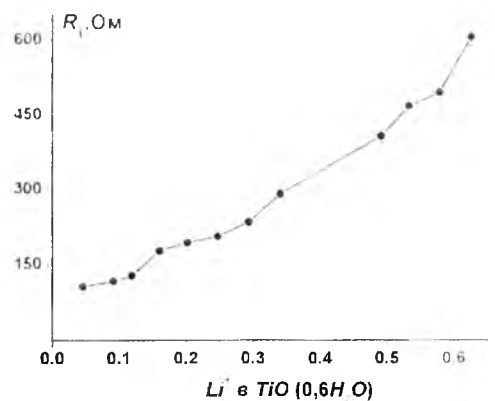


Рис. 31. Зміна опору стадії перенесення заряду при електрохімічному впровадженні  $Li^+$  в катод ЛДС на основі матеріалу №4 системи P1

Значення  $CPE_2T$  для  $0 < x < 0,12$  зменшуються з 900 до 460 мкФ, що пояснюється зменшенням питомої поверхні катодного матеріалу внаслідок більшої ефективності адсорбційних процесів у морфологічно неоднорідних областях.

Фізичний зміст  $R_2$  – опір переносу  $Li$  через межу розділу адсорбційний шар/ частинка  $TiO_2$ . У діапазоні  $0,16 < x < 0,34$  зафіксовано зникнення

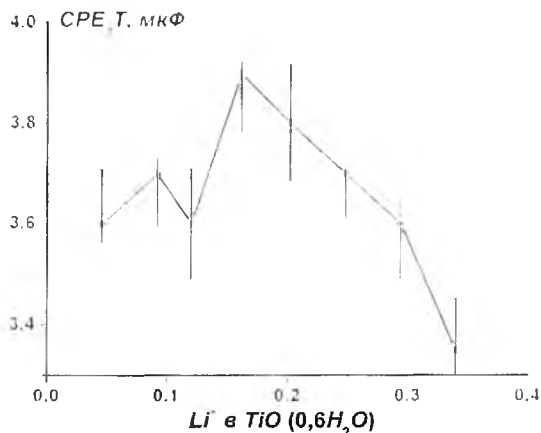


Рис. 32. Ємність ПЕШ на поверхні катодного матеріалу на основі матеріалу №4 системи P1

ланки  $R_2-CPE_2$ , у той час як  $CPE_3$  продовжує являти собою частотно-залежну ємність подвійного електричного шару за умови існування дифузійної частини (рис. 32).

Моделювання розподіленої ємності ПЕШ послідовно підключеним ємнісним елементом здійснювалося, зокрема, авторами [28] для врахування імпедансного відгуку багат шарової полімер-неорганічної плівкової системи, яка складалася з окремих доменів за умови наявності сильноанізотропної дифузії.

Низькочастотна (0,01–5 Гц) частина залежностей  $ReZ$  ( $\omega^{-1/2}$ ) для  $0 < x < 0,34$  містить дві лінійні ділянки (рис. 33, а), що свідчить про існування двох різних кінетичних процесів із різними часовими сталими. Цей ефект є відображенням процесів переносу заряду як у частинках діоксиду титану, так і в шарі фториду літію, що формується на поверхні катода в процесі розряду ЛДС. Це, ймовірно, і визначає відмінність абсолютної величини параметра  $CPE_1$  від 0,5.

Спостерігається різкий спад розрахованих коефіцієнтів дифузії  $D_1$  і  $D_2$  для діапазону  $0 < x < 0,34$ . Значна різниця абсолютних величин коефіцієнтів дифузії для двох процесів зменшується з ростом ступеня впровадження, причому хід їх залежності від  $x$  підпорядковується спільним закономірностям.

Другий етап процесу ( $0,50 < x < 0,62$ ) характеризується продовженням руху інтеркальованих  $Li^+$  в частинках  $TiO_2$ . Оптимальні результати моделювання були отримані за умови застосування тієї ж схеми ЕЕС, що і для першого етапу (рис. 30).

Для цього діапазону значень ступенів впровадження параметр  $CPE_1P$  рівний 0,60–0,64. Високочастотні частини залежностей дійсної частини імпедансу  $ReZ$  від  $\omega^{-1/2}$  для цього діапазону, як і для попереднього, характеризуються наявністю двох лінійних ділянок, кутові коефіцієнти нахилу для яких стають рівними між собою при значенні  $x = 0,62$  (рис. 33, б).

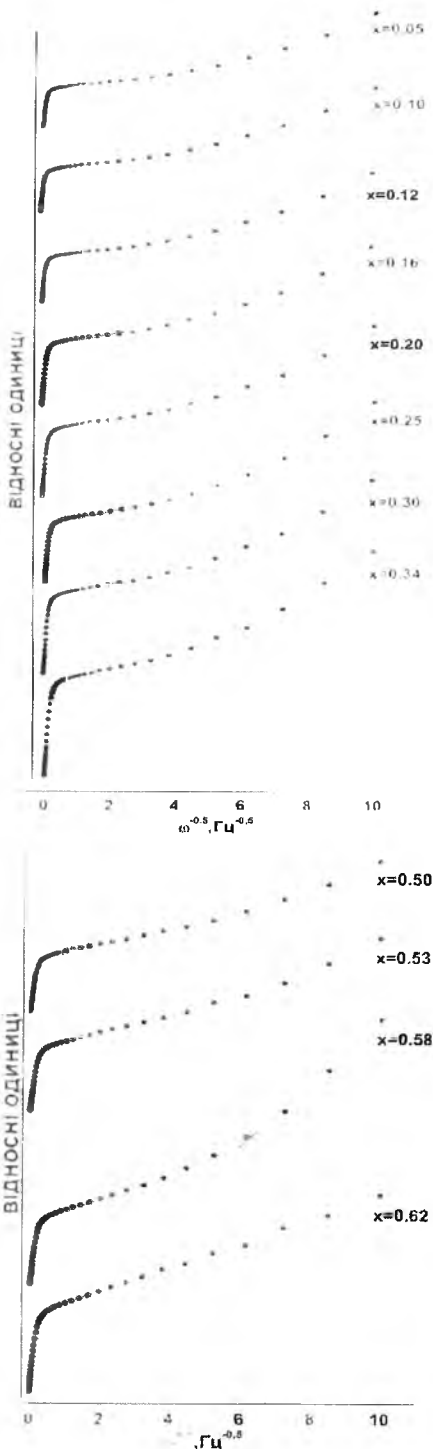


Рис. 33. Залежності  $ReZ$  ( $\omega^{-1/2}$ ) для ЛДС на основі матеріалу №4 системи P1

Значення коефіцієнтів дифузії  $Li^+$  в діапазоні  $0,50 < x < 0,62$  продовжують зменшуватися з одночасним зближенням величин  $D_1$  і  $D_2$  (рис. 34), що, ймовірно, зумовлюється домінуванням дифузійного руху йонів у катодний матеріал із сорбційного шару, сформованого на поверхні. Вплив чинять і зміни морфології поверхні, а також структурні та фазові трансформації катодного матеріалу. Можна стверджувати, що фаза  $LiF$  починає формуватися на поверхні катодного матеріалу вже на початковому етапі процесу. Виникнення мезопористих острівців плівки  $LiF$  впливає на імпедансний відгук системи й через заповнення поверхневих пор матеріалу. В ЕЕС для цього етапу процесу знову присутня ланка  $(R_2-CPE_2)-CPE_3$ , елементи якої описують адсорбцію  $Li$  на ділянках плівки  $LiF$  і виникнення ПЕШ на їх поверхні (рис. 35). Таким чином,  $CPE_2$  і  $CPE_3$  мають фізичний зміст адсорбційної ємності та ємності ПЕШ відповідно.

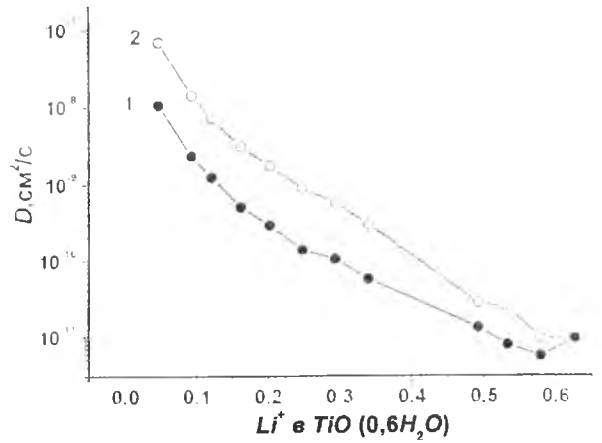


Рис. 34. Залежність коефіцієнта дифузії  $Li$  в катоді на основі матеріалу №4 системи Р1 від ступеня впровадження  $x$

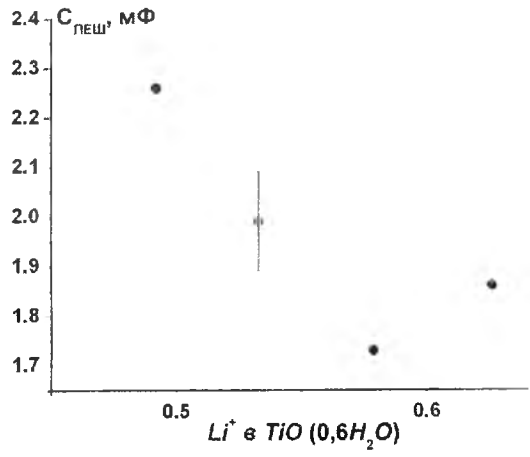
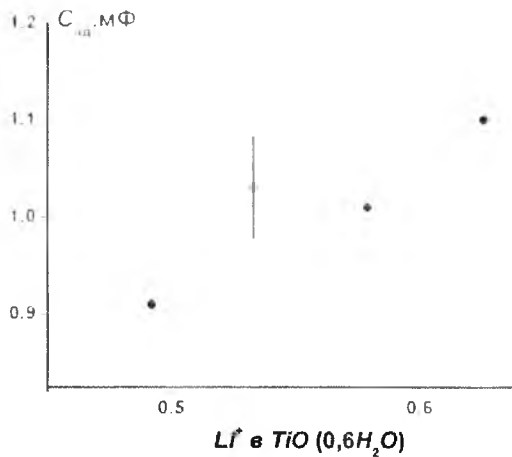


Рис. 35. Ємність шару сорбованих на поверхні плівки  $LiF$  йонів  $Li^+$  (а) та ємність ПЕШ (б)

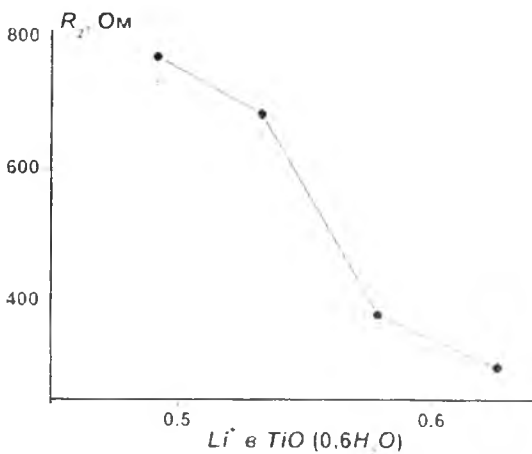


Рис. 36. Залежність опору стадії переносу заряду через границю розділу плівка  $LiF$ /електроліт на катоді на основі матеріалу №4 системи Р1 від ступеня впровадження  $x$

Значення пар аметра  $R_2$ , який можна інтерпретувати як опір стадії переносу заряду через межу розділу плівка  $LiF$ /електроліт зменшується з ростом параметра  $x$ , що відповідає формуванню каналів провідності (рис. 36).

Опір електроліту  $R_0$  для всього діапазону зміни значень  $x$  змінюється мало за тенденції до росту в межах 65–75 Ом, що пов'язано з поступовим зменшенням концентрації  $Li$  і свідчить про рівноважний стан системи катод/електроліт/анод.

Дослідження катодного матеріалу на основі матеріалу №4 системи Р1 після завершення процесу розряду при ступені впровадження  $x = 0,62$  методом просвічувальної електронної мікроскопії із застосуванням рентгенівського мікроаналізатора доводять присутність на його поверхні фторвмісної фази, яка, очевидно, є фторидом літію (рис. 37, табл. 7).



Елементний склад поверхні катоду ЛДС на основі матеріалу №4 системи Р1 після завершення процесу розряду при ступені впровадження  $x = 0,62$

Номер спектра	Вміст компонента, ат. %			
	Ti	O	F	C
1	23,1	56,5	7,0	13,1
2	11,2	20,4	0	68,3
3	0,1	0,0	2,6	97,3
4	6,4	8,0	0	85,6

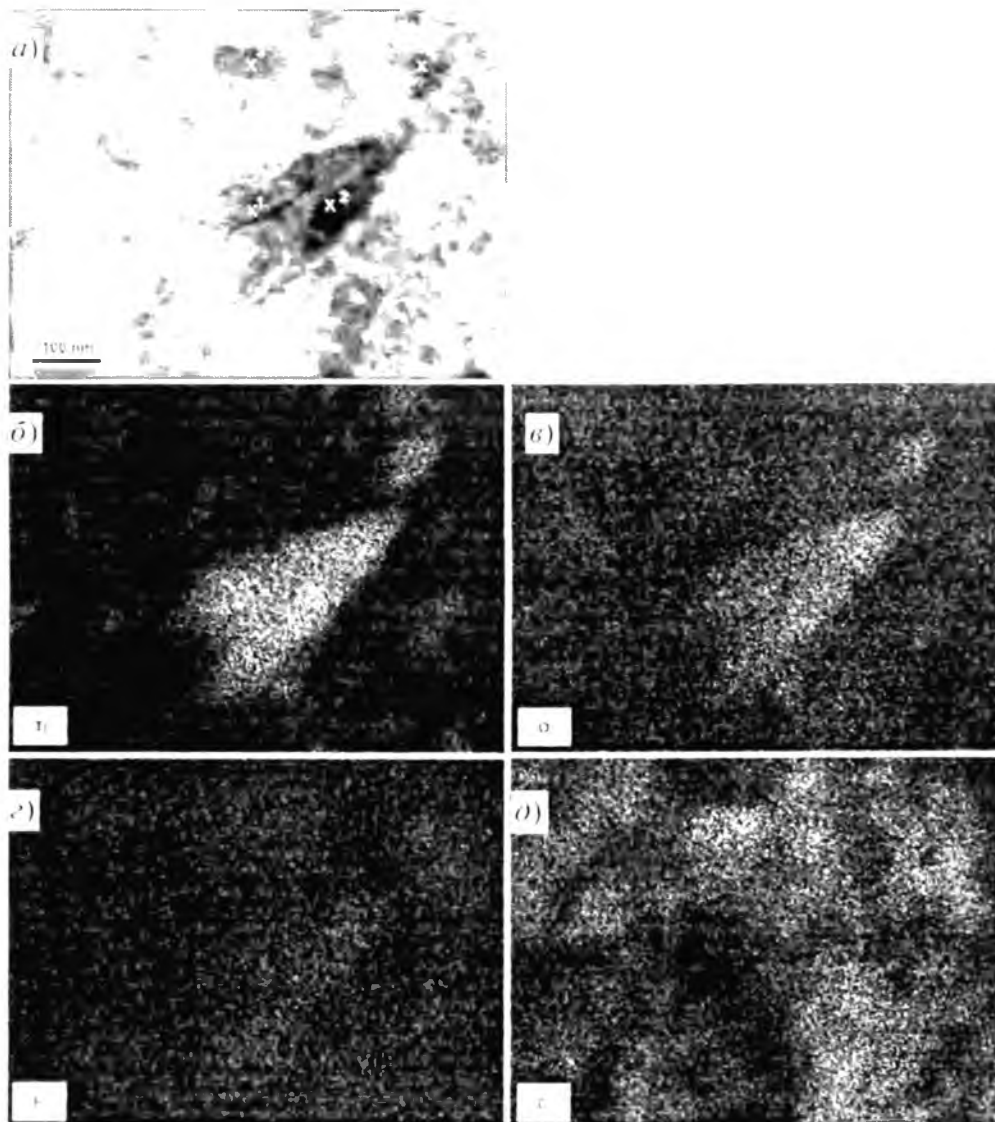


Рис. 37. ПЕМ зображення (а) поверхні катодного матеріалу на основі матеріалу №4 системи Р1 після завершення процесу розряду при ступені впровадження  $x = 0,62$  та концентраційні розподіли йонів Ti(б), O(в), F(г), C(д) (дані рентгенівського мікроаналізу)

## VII. Кристалічна структура, морфологія та електрохімічні властивості рутилу системи Р2

Система Р2 включала матеріали, отримані за умов, близьких до застосованих при синтезі Р1 для вмісту етанолу в реакційному середовищі 10 об. %. Відмінними були температура та час витримки юлю – коагуляційні процеси відбувалися при 20–22°C упродовж десяти діб.

Як і в попередньому випадку, отриманий методом осадження золь просушувався 3 години при температурі 150°C.

Матеріал системи P2 є монофазним рутилом зі структурними характеристиками, близькими до параметрів матеріалів системи P1 (рис. 38, а; табл. 8). Як і для попереднього випадку, ОКР матеріалу характеризується еліпсоїдоподібною формою та орієнтацією вздовж кристалографічної осі [001]. При аналізі мікроструктурних параметрів матеріалу як еталону був використаний цей же зразок, відпалений при температурі 800°C (рис. 38, б).

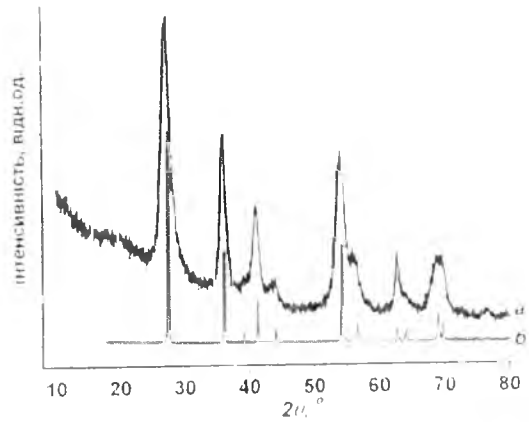


Рис. 38. Рентгенодифрактограми матеріалів системи P2: вихідний (а) та після відпалу при температурі 800°C (б)

Таблиця 8

### Структурні та морфологічні параметри зразків рутилу системи P2

Зразок	Параметри ґратки		Середній розмір ОКР, нм	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	Втрата маси, %	Склад TiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O, n
	a, нм	c, нм				
вихідний	4,6048 ± 0,0008	2,9527 ± 0,0009	12 x 4	78	7.2	0.34
відпалений при 800°C	4,5922 ± 0,0002	2,9589 ± 0,0002				

Первинні частинки матеріалу в процесі тривалого старіння гелю утворювали пористі агрегати з лінійними розмірами 0,4–0,5 мкм (рис. 39).

Відповідно до калібрувальної кривої (рис. 16) для вихідного зразка системи P2 величина відношення  $O/Ti$ , розрахована за даними раман-спектроскопії (рис. 40, а) близька до стехіометричної й дещо перевищує її після відпалу матеріалу при температурі 800°C (рис. 40, б). Значення положення

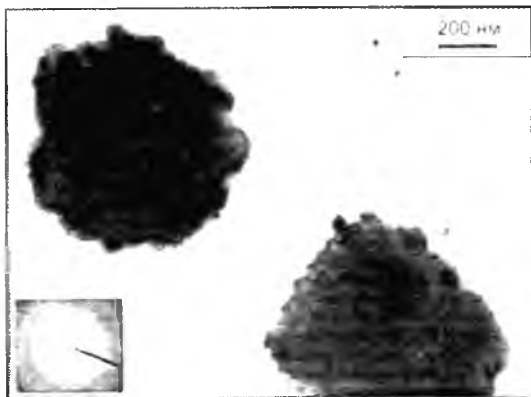


Рис. 39. Електронно-мікроскопічне зображення агрегатів частинок вихідного матеріалу системи P2

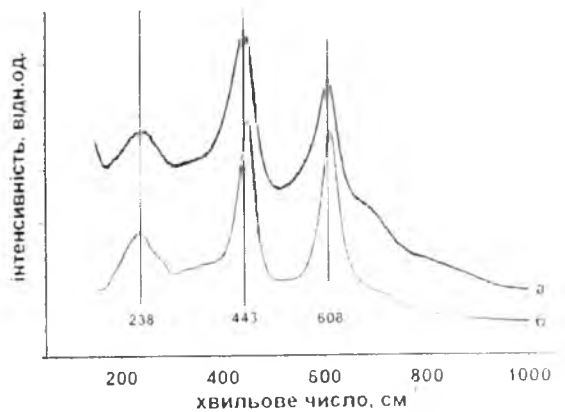


Рис. 40. Раман-спектри матеріалів системи P2: вихідний (а) та після відпалу при температурі 800°C (б)

піка моди  $E_g(2)$  раман-спектру для даного зразка (443 см<sup>-1</sup>) та дані про середні розміри його ОКР (табл. 8) добре вписуються в модель лінійної залежності між цими величинами (рис. 17).

Характерною особливістю розрядної кривої, отриманої для ЛДС із катодом на основі вихідного матеріалу системи P2 є її сходинкоподібний характер (рис. 41). Пористість матеріалу зумовлює його значну гідратованість. Взаємодія вивільненої води з компонентами електроліту призводить до форму-

вання на поверхні катода плівки фази  $LiF$  безпосередньо на початковому етапі процесу розряду, що відображається на розрядній кривій спадом напруги відкритого кола. Таким чином, у даному випадку інтеркаляції в структуру рутилу або не відбувається взагалі, або її вклад незначний. Як свідчать результати рентгенодифрактометричних досліджень катода після завершення розряду, при значення ступеня впровадження 0,85 плівка фториду літію повністю покриває катод (рис. 42).

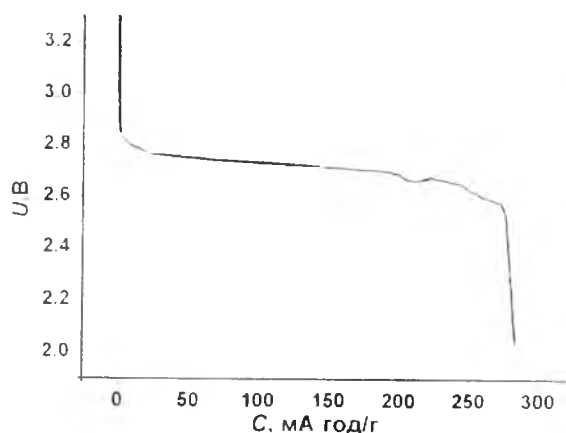


Рис. 41. Розрядна крива ЛДС із катодом на основі вихідного матеріалу системи P2, струм 10 мкА

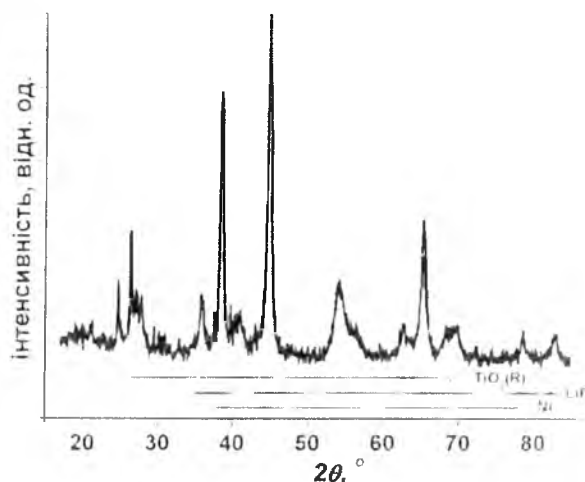


Рис. 42. Рентгенодифрактограми катода на основі вихідного матеріалу системи P2,  $x = 0,85$

### VIII. Кристалічна структура та морфологія рутилу з використанням якості регулятора кислотності кристалічного $NaHCO_3$

При ініціюванні конденсаційних процесів у  $TiOCl_2$  введення кристалічного  $NaHCO_3$  з досягненням значення водневого показника реакційного середовища  $pH = 1,0$  дозволило отримати після витримки, осадження та просушування (див. табл. 1) ультрадисперсний рутил (рис. 43, табл. 8) з усередненими розмірами стержневидних ОКР  $10 \times 5$  нм і питомою поверхнею близько  $55 \text{ м}^2/\text{г}$ .

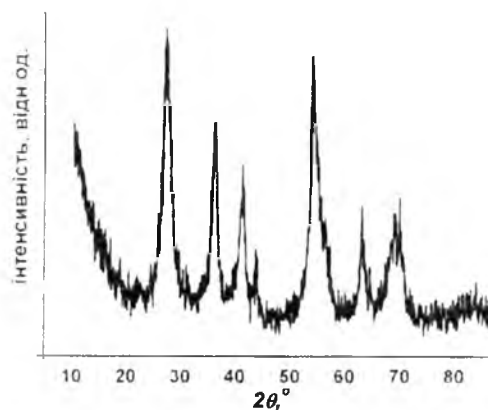


Рис. 43. Рентгенодифрактограми рутилу системи P3

Таблиця 8

#### Структурні та морфологічні параметри рутилу системи P3

Зразок	Параметри ґратки		Розмір ОКР, нм	Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$	Втрата маси	Склад $TiO_2 \cdot nH_2O$ , n
	a, нм	c, нм				
Вихідний	$4,609 \pm 0,001$	$2,953 \pm 0,001$	10 x 4	55	12,5	0,6

Отриманий результат підтверджується даними трансмісійної електронної мікроскопії, відповідно до яких морфологія матеріалу системи P3 близька до параметрів зразка №1 системи P1, при синтезі якої не був застосований етанол. В обох випадках стержневидні частинки формують сферичні нещільні агломерати складної будови (рис. 44).

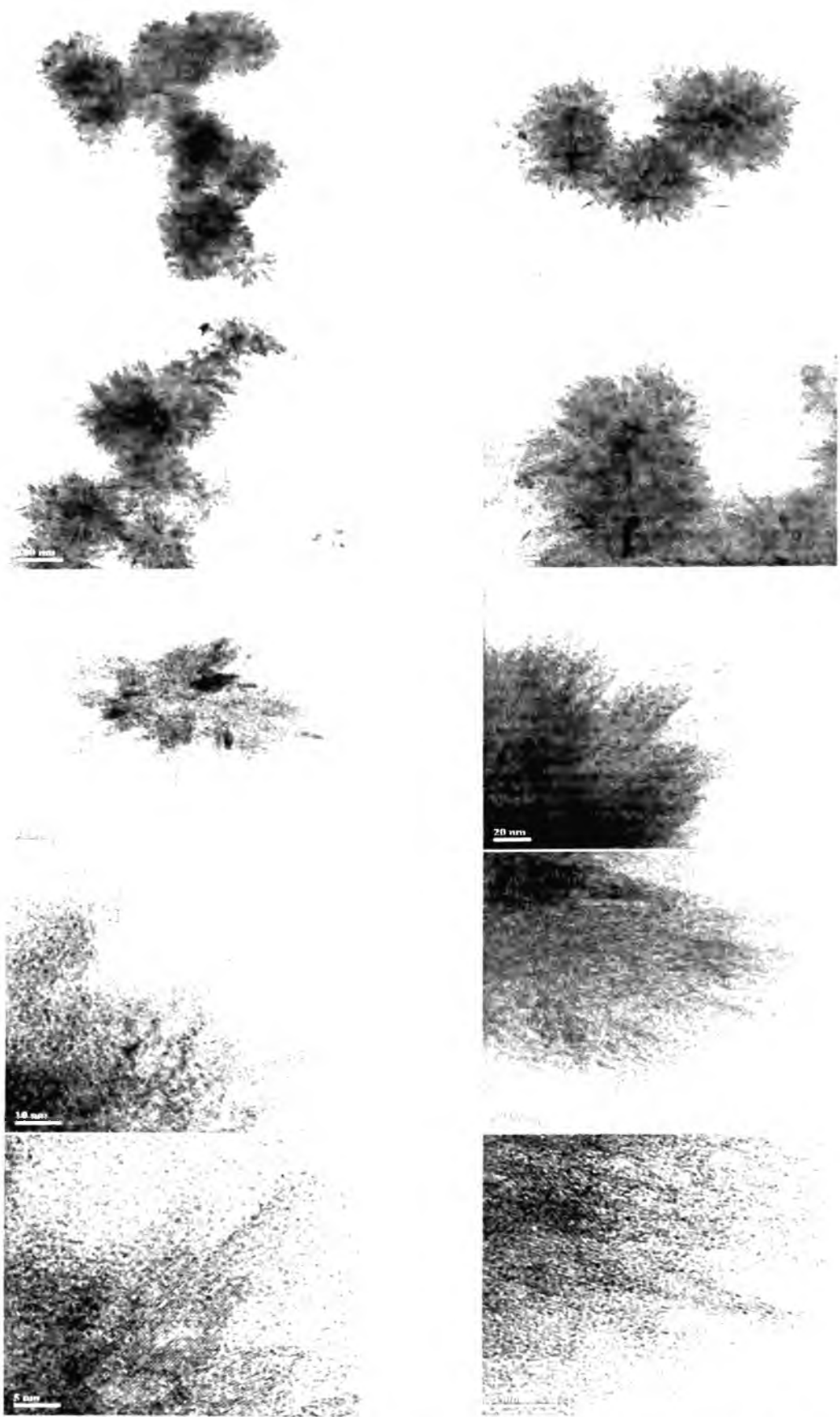


Рис. 44. Електронно-мікроскопічні зображення частинок зразків рутилу системи Р3

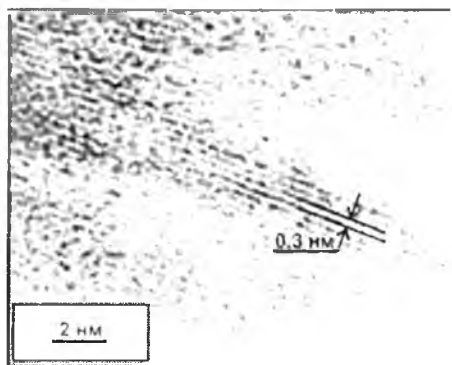


Рис. 45. Електронно-мікроскопічне зображення голкоподібної частинки рутилу системи Р3

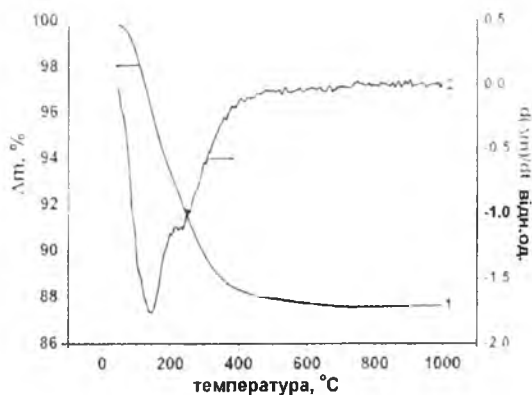


Рис. 46. Результати термогравіметричного аналізу матеріалу системи Р3

Електронно-мікроскопічні зображення окремих голкоподібних частинок матеріалу системи Р3 дозволило прямо підтвердити отриману на основі рівельдівського аналізу рентгенодифрактометричних даних інформацію про орієнтацію їх головних осей уздовж кристалографічного напрямку [001]. На фотографіях чітко спостерігаються серії атомних площин, паралельні до осі частинки, відстань між якими становить 0,3 нм (рис. 45). Це значення дуже близьке до величини міжплощинної відстані (110) для рутилу (0,32 нм).

Втрата маси рутилу Р3 (рис. 46) при нагріванні до 1000°C становить 12,5%, що відповідає складу матеріалу  $TiO_2 \cdot 0,6 H_2O$ . Чітко простежуються два етапи дегідратації з максимумами швидкості при 140 та 230°C, які пов'язані, відповідно, з усуненням фізично та хімічно сорбованої води.

Присутність на поверхні частинок матеріалу Р3 хемосорбованих гідроксильних груп фіксується і методом ІЧ-спектроскопії (рис. 47).

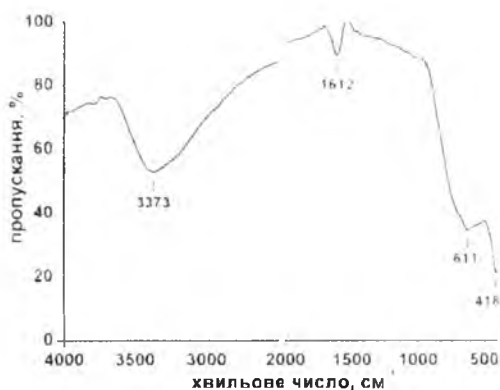


Рис. 47. ІЧ-спектр рутилу системи Р3

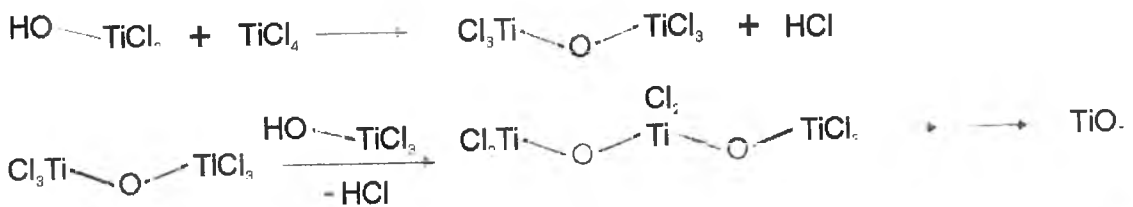
## ІХ. Синтез нанодисперсного рутилу методом алкоголізу тетраклориду титану бензиловим спиртом і структурні й електрохімічні властивості отриманих матеріалів

Рідкофазні золь-гель методи із застосуванням як прекурсорів галогенідів чи алкоксидів забезпечують технологічно прості способи отримання наночастинок оксидів металів. Для контролю перебігу процесу реактивність прекурсорів повинна зменшуватися введенням хелатуючих домішок. Окрім того, при гідролізі формуються аморфні чи слабкокристалічні оксиди з гідратованою поверхнею, що передбачає стадію термообробки. Розв'язок цієї проблеми – безводний синтез в органічних розчинниках. Було апробовано синтез діоксиду титану методом алкоголізу тетраклориду титану бензиловим спиртом (система Р4). У результаті отримано добре закристалізований рутил з вузьким розподілом частинок за розмірами. Перевагами цього методу є можливість застосування концентрованих розчинів прекурсорів та отримання безводного продукту.

Процес утворення зародків  $TiO_2$  є двостадійним. Перша стадія передбачає алкоголіз тетраклориду титану з утворенням  $TiCl_3OH$ :



На другій стадії відбуваються поліконденсаційні процеси.



Отриманий ксерогель піддавався термообробці впродовж 3 год при температурі 150-200 °С (вихідний) та додатково прожарювався при 400 °С для перевірки можливої наявності фази брукіту

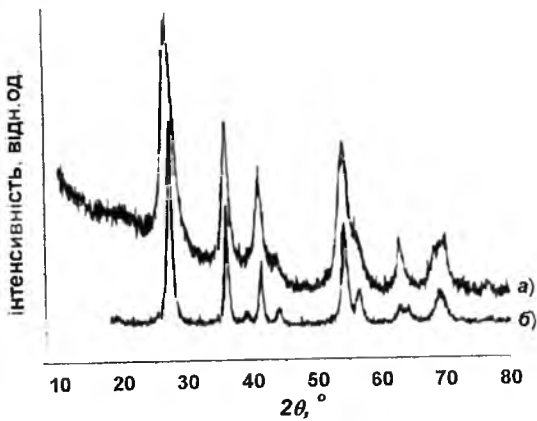


Рис. 48. Рентгенодифрактограми матеріалів системи Р4: вихідний (а) та після відпалу при температурі 400 °С (б)

Для обох матеріалів зафіксовано присутність тільки однієї рентгенокристалічної фази рутилу (рис. 48, табл. 9). Для вихідного матеріалу ОКР, яка є еволюційним наступником первинної частинки, утвореної при поліконденсаційних процесах, має усереднену форму еліпсоїда з розмірами 7 x 4 нм (рис. 49). Головна вісь еліпсоїда

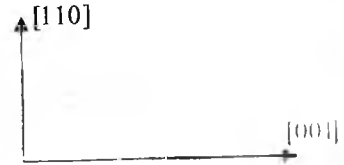


Рис. 49. Модель ОКР для вихідного матеріалу системи Р4

орієнтована вздовж кристалографічного напрямку [001]. Відпал спричинює ріст ОКР та перехід до сфероподібної форми з діаметром 9–10 нм.

Таблиця 9

**Структурні та морфологічні параметри зразків рутилу системи Р4**

Зразок	Параметри ґратки		Середній розмір ОКР, нм	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г
	a, нм	c, нм		
вихідний	4,6120 ± 0,0012	2,9472 ± 0,0007	7 x 3	158
відпалений при 400 °С	4,5985 ± 0,0006	2,9569 ± 0,0004	10 x 8	44

Вихідний матеріал являє собою сукупність сферичних агломератів діаметром 0,5–0,8 мкм, які, проте, характеризуються пористою структурою, про що свідчать величина питомої поверхні матеріалу – 158 м<sup>2</sup>/г (рис. 50). Після відпалу матеріалу при 400°C питома поверхня зменшується до 44 м<sup>2</sup>/г.

Внутрішня будова агрегатів характеризується мікроструктурним упорядкуванням, про що свідчать результати малокутової дифракції рентгенівських променів (рис. 51). Для цього матеріалу ймовірним є формування мезопор з діаметром 4,6 нм. Водночас слід зауважити, що в матеріалі присутні пори і менших розмірів.

Присутність смуги в околі 3427 см<sup>-1</sup> на ІЧ-спектрі вихідного матеріалу системи Р4 (рис. 52)



Рис. 50. Зображення агломератів частинок вихідного матеріалу системи Р4

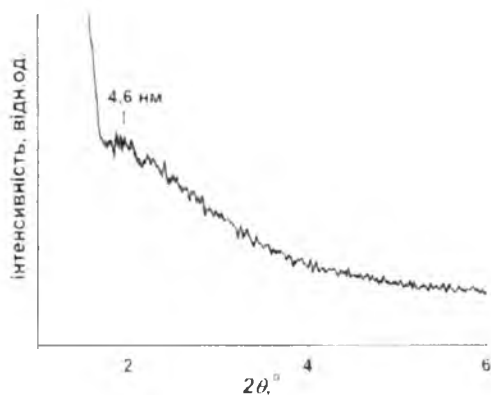


Рис. 51. Результати малокутової рентгенівської дифракції вихідного матеріалу системи Р4

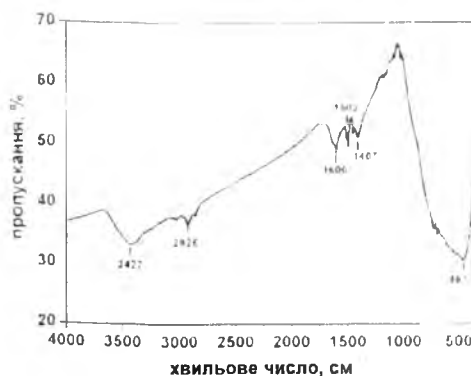


Рис. 52. ІЧ-спектр вихідного матеріалу системи Р4

свідчить про збереження в складі агрегатів хемосорбованих на внутрішній поверхні пор гідроксильних груп, наявність яких передбачає механізм процесу поліконденсації. Прикметно, що цю смугу відповідно до результатів [29] можна зіставити з кінцевими та містковими (зв'язаними водневим зв'язком) *ОН*-групами на кристалографічних площинах (110) рутилу, тоді як коливання гідроксильних груп на інших поверхневих гранях кристалітів рутильної модифікації *TiO*<sub>2</sub> повинні реєструватись як смуги при 3695 та 3649 см<sup>-1</sup>. Отриманий результат узгоджується зі зробленими вище висновками про форму первинних частинок матеріалу та домінування в них кристалографічної площини (110).

Цей експериментальний факт є ще одним підтвердженням пористості сферичних агломератів та їх природа як композиції окремих об'єднань первинних частинок, подібних до тих, які спостерігалися нами експериментально у випадку матеріалу №4 системи Р1. Слабкі смуги поглинання в околі 2920 см<sup>-1</sup> можна приписати залишкам бензилового спирту на поверхні матеріалу [30]. Широка смуга в спектральному діапазоні 400–1000 см<sup>-1</sup> відповідає коливанням поверхневих зв'язків *Ti-O* [31].

Характерною особливістю розрядної кривої ЛДС із катодом на основі матеріалу системи Р4 можна вважати повільний спад потенціалу на початковому етапі розряду, що передбачає збереження контакту частинки рутилу/електроліт до значень ступеня впровадження  $x \approx 0,6$  (рис. 53).

Отримано значення питомої ємності 270 мА·год/г. Очевидно, що для пояснення отриманого результату можна застосувати ту ж модель, що була використана в розділі III під час аналізу процесу

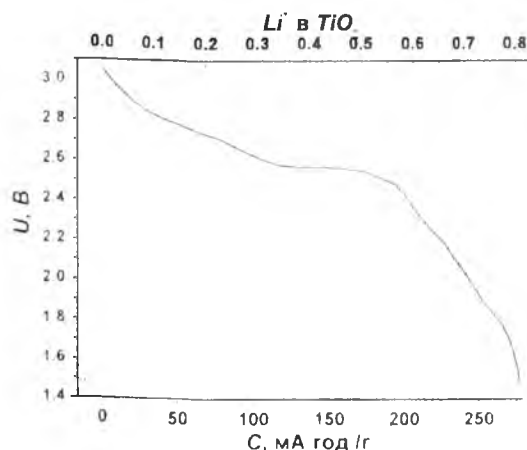


Рис. 53. Розрядна крива ЛДС з катодом на основі рутилу системи Р4

розряду ЛДС із катодом на основі дегідратованого антазу системи АЗ. У даному випадку домінуючим кінетичним процесом є інтеркаляція йонів  $Li^+$  у катодний матеріал та формування ПЕШ на його поверхні, а формування острівців фази  $LiF$  вносить вклад у хід розряду тільки на його завершальному етапі ( $x > 0,6$ ).

## Висновки

1. Розроблено метод контролю морфології та ступеня агломерації частинок нанодисперсного рутилу при синтезі методом гідролізу  $TiCl_4$  у присутності додаткових прекурсорів (етанол,  $NaHCO_3$ , бензиловий спирт).

2. Вміст етанолу визначає форму частинок рутилу, що утворюються під час нуклеації. У процесі реакції утворюються 6-кратно координовані комплекси  $[Ti(OH)_nCl_m(OC_2H_5)_{6-n-m}]$  де  $[OC_2H_5]^+$  є обмежувальним фактором, який уповільнює швидкість гідролізу  $TiCl_4$ . Мале число лігандів  $OH$  спричинює формування зв'язків між октаедрами  $[TiO_6]$  через їхні екваторіальні ребра, що визначає формування рутильної фази  $TiO_2$ .

3. Для всіх матеріалів, отриманих указаним методом, характерна стержневидна форма областей когерентного розсіювання (ОКР) з віссю, орієнтованою вздовж кристалографічного напрямку  $[001]$ .

4. Розмір ОКР та ступінь агломерації матеріалу залежать від вмісту етанолу в реакційній суміші.

5. Зафіксовано взаємозв'язок між величиною питомої поверхні та втратою маси для зразків нанодисперсного рутилу, що пояснюється десорбцією поверхневих гідроксильних груп.

6. Механічне диспергування нанодисперсного рутилу в етанолі викликає часткове руйнування агломератів.

7. Зіставлення отриманих методом рівельдівського мікроструктурного аналізу даних про розмір ОКР еліпсоподібних частинок рутилу в кристалографічному напрямку  $[001]$  і перпендикулярно до нього та результатів обробки раман-спектрів цих зразків виявило, що ріст розмірів частинок матеріалу веде до лінійного зсуву положення піка моди  $E_g(2)$ .

8. Питома ємність ЛДС на основі як стержневидних, так і сферичних частинок рутилу становить 260–270 мА·год /г. Найбільш імовірно є локалізація  $Li$  на кисневих вакансіях, а також у структурних каналах у напрямку  $[001]$ , причому виникнення парної взаємодії між інтеркальованими йонами літію в площині  $(110)$  може призвести до блокування каналу й бути перешкодою для подальшого впровадження. Використання нанодисперсних форм рутилу дозволяє збільшити питому енергоємність за рахунок росту кількості доступних для впровадження каналів і нівелювання впливу їх блокування та локалізації йонів  $Li^+$  у формі сорбційного шару на поверхні матеріалу.

9. Значення коефіцієнта дифузії йонів  $Li^+$  в катодному матеріалі на основі рутилу знаходяться в діапазоні  $4,5 \cdot 10^{-11} - 1 \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с та зменшуються з ростом ступеня впровадження.

10. Виявлено, що поверхня катода на основі нанодисперсного рутилу після завершення розряду вкрита плівкою фториду літію.

11. Методом алкоголізу тетрахлориду титану бензиловим спиртом отримано нанодисперсний рутил з ОКР еліпсоїдальної форми та розмірами 7 x 4 нм, які утворюють сферичні агломерати діаметром 0,5–0,8 мкм із мезопористою структурою при величині питомої поверхні матеріалу 158 м<sup>2</sup>/г.

1. Y. Wang. Low Temperature Synthesis and Photocatalytic Activity of Rutile  $TiO_2$  Nanorod Superstructures / Y. Wang, L. Zhang, K. Deng [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – V. 111. – P. 2709–2714.
2. Da Deng. Green energy storage materials: Nanostructured  $TiO_2$  and Sn-based anodes for lithium-ion batteries / Da Deng, Min Gyu Kim, Jim Yang Lee [et al.] // Energy & Environmental Science. – 2009. – V. 2. – P. 818–837.
3. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. – New York : John Wiley and Sons, 2006. – P. 387–393.
4. Huang X. Large-scale synthesis of single-crystalline rutile  $TiO_2$  nanorods via a one-step solution route / X. Huang, C. Pana // Journal of Crystal Growth. – 2007. – V. 306, № 1. – P. 117–122.
5. H. Cheng. Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particle / H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi // Chemistry of Materials. – 1995. – V. 7. – P. 663–671.
6. R. Chu. Shape-controlled synthesis of nanocrystalline titania at low temperature / R. Chu, J. Yan, S. Lian [et al.] // Solid State Commun. – 2004. – V. 130. – P. 789–792.
7. Li Y. Morphology controllable synthesis of  $TiO_2$  by a facile hydrothermal process / Y. Li, J. Liu, Z. Jia // Journal of Materials Science. – 2006. – V. 60. – P. 1753.



- 8 B. V. Eremenko. Stability of aqueous dispersions of the hydrated titanium dioxide prepared by titanium tetrachloride hydrolysis / [B. V. Eremenko, T. N. Bezuglaya, A. N. Savitskaya [et al.] // Colloid Journal. – 2001. – V. 63, № 2. – P. 173–178.
- 9 Brus L. E. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory / L. E. Brus // The Journal of Physical Chemistry. – 1986. – V. 90. – P. 2555–2560.
- 10 Zhou Qi-Fa. Structure and Raman Spectroscopy of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powder. Derived by Sol- Gel Process / Qi-Fa Zhou, Shang-Hua Wu, Jin Zhang // Chinese Physics Letters. – 1997. – V. 14, № 4. – P. 306–309.
- 11 Gonzalez R. J. Raman, Infrared, X-ray and EELS Studies of Nanophase Titania / R. J. Gonzalez. – Blacksburg : Virginia Polytechnic Institute, 1996. – P. 229.
- 12 Yuanzhi Li. Synthesis and characterization of nano titania powder with high photoactivity for gas-phase photo-oxidation of benzene from TiOCl<sub>2</sub> aqueous solution at low temperatures / [Yuanzhi Li, Nam-Hee Lee, Doo-Sun Hwang [et al.] // Langmuir. – 2000. – V. 20, № 25. – P. 10838–10844.
- 13 Горощенко Я. Г. Химия титана / Я. Г. Горощенко. – К. : Наук.думка, 1970. – С. 416.
- 14 H. Yin. Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO<sub>2</sub> using amorphous phase TiO<sub>2</sub> / [H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2001. – V. 11. – P. 1694–1703.
- 15 Y. Zhu. The synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub> powder using a sol-gel method with TiCl<sub>4</sub> as a precursor / Y. Zhu, F. Zhang, C. Gao, [et al.] // Journal of Materials Science. – 2000. – V. 35. – P. 4049–4054.
- 16 Zhu Y. The synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub> powder using a sol-gel method with TiCl<sub>4</sub> as a precursor Y. Zhu // Journal of Material Science. – 2000. – V. 35. – P. 4049–4054.
- 17 Zhiqin Chen. Microwave hydrothermal synthesis of nanocrystalline rutile / Zhiqin Chen, Wenkui Li, Weijun Zeng [et al.] // Materials Letters. – V. 62, № 28. – 2008. – P. 4343–4344.
- 18 Barnard A. S. Effects of particle morphology and surface hydrogenation on the phase stability of TiO<sub>2</sub> / A. S. Barnard, P. Zapol // Physical Review B. – 2004. – V. 70. – P. 1–13.
- 19 Pedraza F. Vazquez. Obtention of TiO<sub>2</sub> rutile at room temperature through direct oxidation of TiCl<sub>3</sub> / Vazquez F. Pedraza // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1999. – V. 60. – P. 445–448.
- 20 Primet M. Infrared study of the surface of titanium dioxides. I. Hydroxyl groups / M. Primet, P. Pichat, M.-V. Mathieu // The Journal of Physical Chemistry. – 1971. – V. 75, № 9. – P. 1216–1220.
- 21 Bokhimi X. Crystallography and crystallite morphology of rutile synthesized at low temperature / X. Bokhimi, A. Morales, F. Pedraza // Journal of Solid State Chemistry. – 2002. – V. 169. – P. 176–181.
- 22 D. Bersania. Raman study of nanosized titania prepared by sol-gel route / D. Bersania, G. Antonioli, P. P. Lotticia [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1998. – V. 232–234. – P. 175–181.
- 23 Parker J. Calibration of the Raman Spectrum to the Oxygen Stoichiometry of Nanophase TiO<sub>2</sub> / J. Parker, R. Siegel // Applied Physics Letters. – 1990. – V. 57, № 9. – P. 943–945.
- 24 Lutkenhaus J. L. Anisotropic Structure and Transport in Self-Assembled Layered Polymer-Clay Nanocomposites / [Lutkenhaus J. L., Olivetti E. A., Verploegen E. A. [et al.] // Langmuir. – 2007. – V. 23 – P. 8515–8521.
- 25 Baudrin E. Structural evolution during the reaction of Li with nano-sized rutile type TiO<sub>2</sub> at room temperature / Baudrin E., S. Cassaignon S., M. Koelsch M. [et al.] // Electrochemistry Communications. – 2007. – V. 9. – P. 337–342.
- 26 Quanchao Z. Studies of the first lithiation of graphite materials by electrochemical impedance spectroscopy / [Quanchao Z., Zuofeng C., Quanchao D. [et al.] // Chinese Science Bulletin. – 2006. – V. 51, № 9. – P. 1055–1059.
- 27 Koudriachova M. V. Density – functional simulations of lithium intercalation in rutile / M. V. Koudriachova, N. M. Harrison, S. W. de Leeuw // Physical Review B. – 2002. – V. 65. – P. 1–15.
- 28 Lowman G.M. Novel Solid-State Polymer Electrolyte Consisting of a Porous Layer-by-Layer Polyelectrolyte Thin Film and Oligoethylene Glycol / Lowman G.M., Tokuhisa H., Lutkenhaus J.L. [et al.] // Langmuir. – 2004. – V. 20, 1. 22. – P. 9791–9795.
- 29 Crocker M. HNMR spectroscopy of titania. Chemical shift assignments for hydroxy groups in crystalline and amorphous forms of TiO<sub>2</sub> / Crocker M. R., Herold H. M., Wilson A. E. [et al.] // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1996. – V. 92, № 15. – P. 2791–2798.
- 30 J. Zhu J. Nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared via a facile low temperature nonhydrolytic sol-gel reaction of TiCl<sub>4</sub> and benzyl alcohol / Zhu J., Yang J., Bian Z.-F. [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2007. – V. 76. – P. 82–91.

31. Yu J. G. The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  thin films prepared by liquid phase deposition / J. G. Yu, H. G. Yu, B. Cheng [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – V. 107. – P. 13871.

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

**Миронюк Іван Федорович** – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, проректор з наукової роботи ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Челядин Володимир Любомирович** – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Мокляк Володимир Володимирович** – спільної науково-дослідної лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики імені Г.В.Курдюмова НАН України та ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Груб'як Андрій Богданович** – студент V курсу фізико-технічного факультету ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».