УДК 621.315.592

І.М. Будзуляк, Л.М. Гуменюк

СТРУКТУРА, ФІЗИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОДИСПЕРСНОГО TiO_2, ЛЕГОВАНОГО НІОБІЄМ І ЦИРКОНІЄМ

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

На основі комплексних досліджень показано вплив домішок та термічного відпалу на кристалічну структуру, морфологію поверхні. Виявлено, що легування TiO_2 ніобієм забезпечує термічну стабільність фази анатазу при температурі 1120 К. Щодо TiO_2 легованого цирконієм, то згідно результатів рентгенофазового аналізу, вміст рутилу після відпалу становив ~ 30 %. Даний матеріал, характеризується пористою поверхнею зі значенням питомої площі 260 $м^2/г$, що є на 40 % більшою у порівнянні із отриманими даними для нелегованого та легованого ніобієм TiO_2. Значна гідратованість синтезованих матеріалів чітко простежується на ІЧ-спектрах та термогравіметричній залежності і становить до 20 % від початкової маси.

Ширина забороненої зони діоксиду титану, згідно УФ-спектроскопії, зменшується від 3,5 еВ до 2,5 еВ при легуванні TiO_2 цирконієм та відпалом до 1120 К відповідно. Причиною цього, є домішкові рівні у забороненій зоні TiO_2, утворення яких пояснюється появою вакансій оксигену після відпалу, що підтверджено рентгенівською фотоелектронною спектроскопією.

Вперше застосовано легований TiO_2 цирконієм та ніобієм і відпалений при 670 і 1120 К у якості катодних матеріалів літієвих джерел струму (ЛДС). Показано ефективність використання поєднання таких методів модифікації щодо покращення інтеркаляційних процесів йонів літію в структуру діоксиду титану. Значення питомих енергетичних характеристик ЛДС вдалося збільшити на 50 % і 20% при легуванні TiO_2 цирконієм і ніобієм відповідно із наступним їх відпалом до 1120 К.

Ключові слова: діоксид титану, анатаз, легування, золь-гель технологія, інтеркаляція.

I.M. Budzulyak, L.M. Gumenyuk

STRUCTURE, PHYSICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NANOPARTICLE TiO_2 DOPED WITH NIOBIUM AND ZIRCONIUM

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

It was found that niobium doping TiO_2 provides thermal stability of anatase phase to 1120 K. The content of rutile in annealed Zr doped TiO_2 consist ~ 30 % according to results of XRD analysis. This material is characterized by a porous surface with the value of the specific area of 260 m^2/g, which is 40% higher compared to undoped and Nb doped TiO_2. Accordingly to IR spectra and thermogravimetric analysis content of water in non annealed material consist up to 20 % of the original mass.

Band gap of titanium dioxide under UV spectroscopy, decreases from 3.5 eV to 2.5 eV with doping TiO_2 by zirconium and annealing its to 1120 K, respectively. The reason for this is the impurity levels in the band gap of TiO_2 and formation of oxygen vacancies after annealing, as was confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy.

For the first time applied TiO_2 doped with zirconium and niobium and annealed at 670 and 1120 K as cathode materials for lithium power sources (LPS). The efficiency of using a combination of techniques such modifications for improving the intercalation process of lithium ions into the structure of titanium dioxide. The specific energy characteristics of LPS was increased by 50 % and 20% for doped with zirconium and niobium TiO_2 in accordance with their subsequent annealing to 1120 K.

Keywords: titanium dioxide, anatase, doping, sol-gel technology, intercalation.

Вступ

При синтезі нових та модифікацій наявних функціональних матеріалів для електродів літієвих джерел струму (ЛДС) важливим є встановлення взаємозв'язку між структурою, морфологією наночастинок та їх здатністю до інтеркалювання. Надзвичайна увага до діоксиду титану зумовлена ще й тим, що він є одним із кращих катодних матеріалів через досить низький потенціал відносно металічного літію. В цьому відношенні TiO_2 володіє відчутною перевагою над іншими оксидами перехідних металів, що дає підстави вважати даний матеріал перспективним у плані його

використання в ЛДС після відповідних модифікацій. Хоча інтеркаляційні властивості титанатів достатньо вивчені шляхом використання різноманітних експериментальних і теоретичних методів, зв'язок між кристалічною структурою і механізмами інтеркаляційного струмоутворення практично не встановлений. Перші принципи та концептуальні основи побудови інтеркалатів вказують на те, що розподіл електронів в кристалічній гратці є основним фактором відповідальним за інтеркаляційні процеси. При цьому слід враховувати той факт, що для нанодисперсного матеріалу енергетичний спектр електронів істотно відрізняється від масивного монокристалу і залежить від розмірів наночастинок. Таким чином, для вдосконалення TiO_2, як катодного елементу, насамперед потрібно встановити умови і режими модифікації матеріалу при яких впровадження йонів літію є найбільш ефективним у плані ЛДС. Однією з можливих модифікацій є легування вихідного матеріалу металами перехідної групи, які створюють сильні локаційні деформації гратки, утворюючи додаткові канали та підвищують здатність матеріалу до інтеркаляції.

Очевидно, що успішна реалізація такої модифікації вимагає всестороннього вивчення, дослідження структури, фізичних та електрохімічних властивостей отриманих легованих наноматеріалів з використанням різноманітних сучасних методик, встановлення оптимальних умов їх синтезу та модифікації. Саме фізичні та електрохімічні властивості матеріалу катоду є визначальним фактором величини питомої ємності та потужності ЛДС. Отже, встановлення закономірностей впливу умов синтезу TiO_2, легованого Zr і Nb, на властивості електрохімічних систем, створених на його основі, є важливим і актуальним завданням як в науковому, так і в практичному аспекті.

І. Об'єкти та методи досліджень

Для дослідження нанодисперсного нелегованого діоксиду титану, легованого TiO_2 ніобієм TiO_2<Nb> та цирконієм TiO_2<Zr> проводився рентгеноструктурний аналіз (РСА) з використанням дифрактометра ДРОН-3.0 (Cu-Kα випромінювання).

Встановлення фізико-хімічних змін, що відбувалися при нагріванні матеріалу, здійснено за допомогою термоаналізатора STA 449 F3 Jupiter із оптимальною швидкістю нагрівання 20 К/год до температури 1200 К. Результати термічного аналізу представлено у вигляді двох залежностей від температури: термогравіметричного аналізу (ТГ), що відповідає за зменшення маси зразка та диференціального термічного аналізу (ДТА), що фіксує кількість теплоти, яка виділяється або поглинається при тих чи інших фізико-хімічних перетвореннях.

Для дослідження пористості структури діоксиду титану (питомої площі поверхні та розподілу пор за розмірами) використано метод сорбції і капілярної конденсації за допомогою автоматичного сорбтометра Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). В якості адсорбанта використовували рідкий азот при температурі 77 К.

Аналіз енергетичного розподілу фотоелектронів, емітованих з поверхні речовини у вакуумі при їх збудженні рентгенівськими фотонами здійснювався за допомогою рентгенівського фотоелектронного спектрофотометра PHI 5500 ESCA.

Для дослідження морфології поверхні синтезованих зразків використано скануючий електронний мікроскоп (СЕМ) SEM GEMINI 1530 з роздільною здатністю до 1 нм. СЕМ зображення отримувалися реєстрацією інтенсивності відбитого електронного пучка за допомогою електронної сенсорної системи. Масштаб отриманих зображень поверхні становив 10, 20 і 100 нм.

Спектри комбінаційного розсіювання катодних матеріалів отримано із використанням спектрометра T64000 Jobin-Yvon (роздільна здатність ~ 1 см-1, 1800 лін/мм).

Оптичні спектри поглинання для знаходження величини ширини забороненої зони отримано на приладі UV/Vis spectrophotometr Beckman DU640 у спектральному діапазоні від 190 до 1100 нм.

Макети ЛДС на основі досліджуваного діоксиду титану представляли собою загерметизований скляний бюкс, в якому розміщені анод і катод в електроліті. Анод представляв собою літій, напресований на нікелеву сітку. В якості катоду використано однорідну суміш із досліджуваного TiO_2, струмопровідної сажі та звязуючого. Електролітом служив 1М розчин LiBF4 в γ-бутиролактоні. Формування макетів ЛДС проводилося в рукавичному боксі в аргоновій атмосфері, осушеній P_2O_5. Після герметизації сформовані джерела витримувалися 24 години при кімнатній температурі для просочення електродів речовини катоду та подальшої стабілізації структури.

Питомі енергетичні характеристики сформованих макетів ЛДС на основі легованого TiO_2 визначено на основі отриманих розрядних кривих при гальваностатичному розряді електрохімічних

комірок струмом 20 мкА до напруги 1 В на установці TIONiT P2.00-xx і програмного забезпечення для керування електрохімічними процесами та обробки даних "Multicycle 2.0x". Імпедансні дослідження проведено з допомогою спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2 в діапазоні частот 10^{-2}-10^{5} Гц.

II. Результати дослідження та їх обговорення

Із аналізу спектрів рентгенівської дифрактометрії виявлено, що нелегований (рис. 1 (1)) та легований цирконієм діоксид титану (рис. 1(2)), являють собою суміш фаз анатазу (A) та брукіту (B) (~ 4 %). Перекристалізація TiO_2<Zr> в рутильну форму (R) відбувається після відпалу за температури 1120 К (рис. 1 (4)). Для TiO_2<Zr> відпаленого при температурі 670 К (рис. 1 (3)) спостерігається збільшення вмісту фази анатазу від 80 до 87 % за рахунок перекристалізації брукіту в анатаз, а при відпалі до 1120 К відповідною перекристалізацією анатазу та брукіту в рутил, в результаті чого, вміст його становив ~ 30 %. Вплив цирконію на кристалічну структуру діоксиду титану проявляється збільшенням сталих кристалічної гратки, що обумовлено заміщенням Ti із йонним радіусом 0,068 нм на йони Zr (r=0,079 нм).

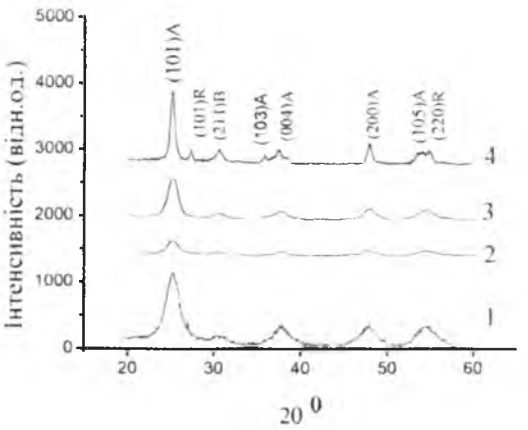


Рис. 1. Рентгенодифрактограма для нелегованого діоксиду титану (1), легованого TiO_2 цирконієм (2) і відпаленого при 670 К (3) і 1120 К (4)

Сталі кристалічної гратки легованого цирконієм TiO_2 становлять a=3,823 Å, c=9,550 Å, для нелегованого TiO_2 вони рівні a=b=3,799 Å і c=9,477 Å. Після відпалу (1120 К) модифікованого діоксиду титану, зміни в кристалічній структурі спричинені як розупорядкуванням обумовленим наявністю цирконію, так і через утворення міжвузлових йонів титану та вакансій оксигену.

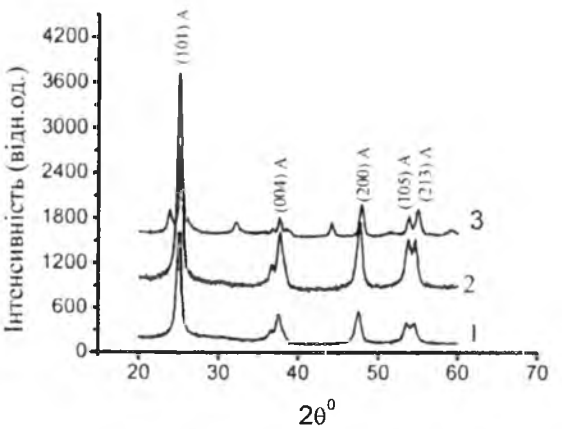


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми для легованого TiO_2 ніобієм (1) і відпаленого при 670 К (2) і 1120 К (3)

TiO_2, легований ніобієм, є термостійким, по відношенню до трансформації анатазу в рутил (рис. 2). Для невідпаленого TiO_2<Nb> притаманна тільки фаза анатазу. Рутилу при 1120 К у даному

матеріалі не виявлено. Розміри ОКР, отримані із рівняння Шеррера, становлять 8,7 нм. При його відпалі до 1120 К утворюється фаза диніобіту титану $TiNb_2O_7$ просторової групи A12/m1 моноклінної сингонії, вміст якого у структурі згідно аналізу рентгенидфрактограм становить ~ 4%. Згідно інших експериментальних досліджень, диніобіт титану утворюється при концентрації домішки Nb в TiO_2 більше, ніж 10%.

СЕМ зображення поверхні нелегованого TiO_2 (рис. 3), легованого цирконієм (рис. 4) та ніобієм (рис. 5), показали, що наночастинки в основному є сферичної форми і згідно масштабу зображення (20 нм), розмір наночастинок TiO_2 становить до 10 нм, що відповідає значенням ОКР обчисленим за рівнянням Шеррера.

Відпал при 1120 К не спричинює зміни морфології поверхні легованого ніобієм TiO_2, а у випадку TiO_2<Zr> відбувається коалесценція наночастинок із утворенням пористої поверхні (рис. 6).

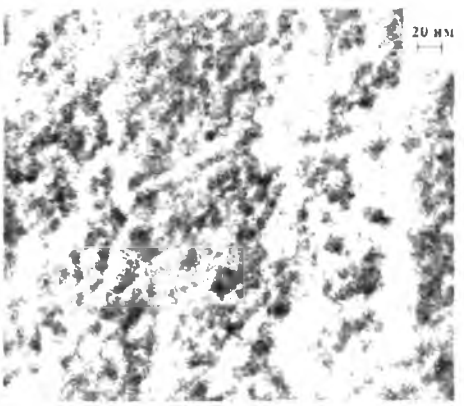


Рис. 3. СЕМ зображення поверхні нанодисперсного нелегованого діоксиду титану

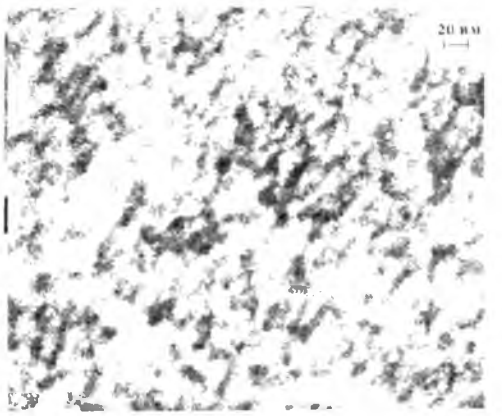


Рис. 4. СЕМ зображення поверхні легованого цирконієм нанодисперсного діоксиду титану

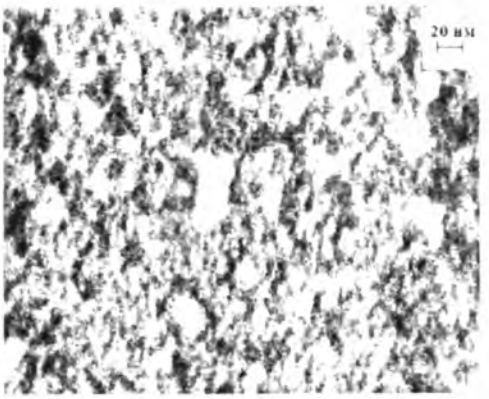


Рис. 5. СЕМ зображення поверхні діоксиду титану нелегованого ніобієм

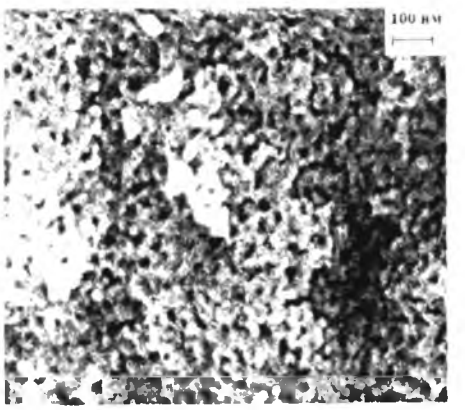


Рис. 6. СЕМ зображення поверхні діоксиду титану легованого цирконієм при 1120 К

Згідно із результатами порометричних досліджень, найбільшою питомою поверхнею володіє діоксид титану, легований цирконієм 260 $м^2/г$. Ізотерма для нелегованого TiO_2 характеризується двома петлями гістерезису при відносних тисках $0,4<P/P_0<0,6$ і при $0,05<P/P_0<0,1$ (рис. 7). Дана ізотерма є I типу, яка властива мікропористим речовинам і характеризує матеріал як речовину із однорідною поверхнею, що підтверджується СЕМ зображеннями.

Для діоксиду титану легованого ніобієм (рис. 8), ізотерма азоту є V типу, яка характерна для мікро- і мезопористих матеріалів, і в порівнянні з нелегованим діоксидом титану вказує на суттєве збільшення пор після легування, крім того виявлено зменшення питомої поверхні від 180 до 145 $м^2/г$, порівняно із нелегованим TiO_2.

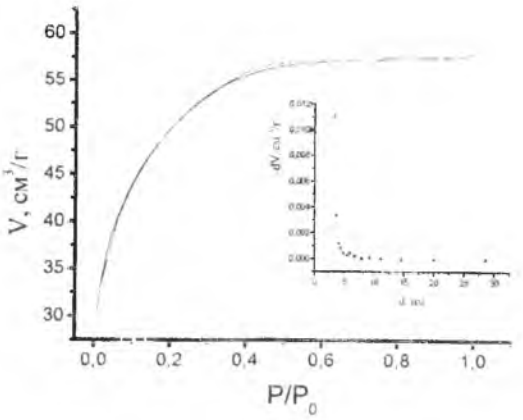


Рис. 7. Ізотерма адсорбції-десорбції азоту. *Вставка.* Розподіл пор за розмірами для нелегованого TiO_2

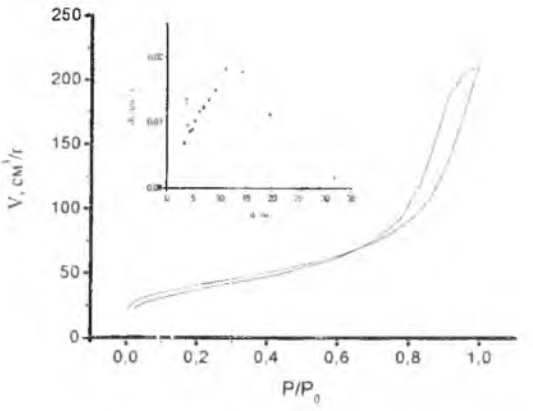


Рис. 8. Ізотерма адсорбції-десорбції азоту. *Вставка.* Розподіл пор за розмірами для TiO_2 легованого Nb

Отримані ізотерми для діоксиду титану, легованого цирконієм (рис. 9), вказують на збільшення пористості матеріалу порівняно із вихідним TiO_2. Для цього випадку ізотерма є III типу. Петля гістерезису так як і для попереднього матеріалу при тисках $0,8<P/P_0<0,98$ відповідає заповненню азотом великих структурних пор і заповненню мезопор азотом між проміжками утворених агломерованих частинок.

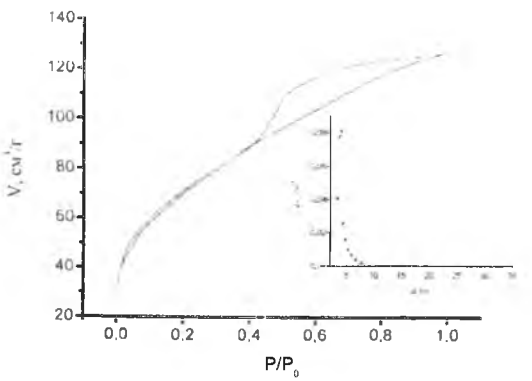


Рис. 9. Ізотерма адсорбції-десорбції азоту. *Вставка.* Розподіл пор за розміром для TiO_2 легованого Zr

Елементний аналіз приповерхневого шару TiO_2, легованого Zr методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) (рис. 10), виявив існування рефлексів, які відповідають характеристичним лініям електронних переходів атомів Ti (L-β1(0.458 keV), L-β2(0.454 keV), K-α2(4.505)), Zr (L1 (1.792 keV), L-β2 (2.215 keV), Lα1 (2.043 keV) O K-α (0.525 keV)), Cu (K1 (8.905 keV), Kα (8.028 keV)) та Al (K-α (1.486 keV)).

Інтенсивність рефлексу характеризується концентрацією елемента, що свідчить, про наявність легованого діоксиду титану. Зафіксовані лінії атомів Cu обумовлені мідною підкладкою, на яку наносилися зразки під час дослідження, а незначна кількість алюмінію Al спричинена забрудненням TiO_2<Zr> під час проведення експерименту.

Характерні рентгенівські фотоелектронні спектри (РФЕС) для невідпаленого і відпаленого при 1120 К TiO_2<Zr>представлені на рис. 11. Для обох зразків притаманні піки, які ідентифікують енергію зв'язку електронів стану Ti 2p, C 1s, Zr 3d. Відмінність відпаленого матеріалу полягає у зменшенні інтенсивності емісійних смуг, які відповідають титану та цирконію. Досить вираженими є піки Оже-електронів O і C для KLL переходу, які виявляються для значень більших від 900 еВ. Перерозподіл зовнішніх електронів, що відбувається після відпалу, призводить до зміни енергії зв'язку орбітальних електронів та впливає на процеси, зв'язані із взаємодією ядра з електронним оточенням.

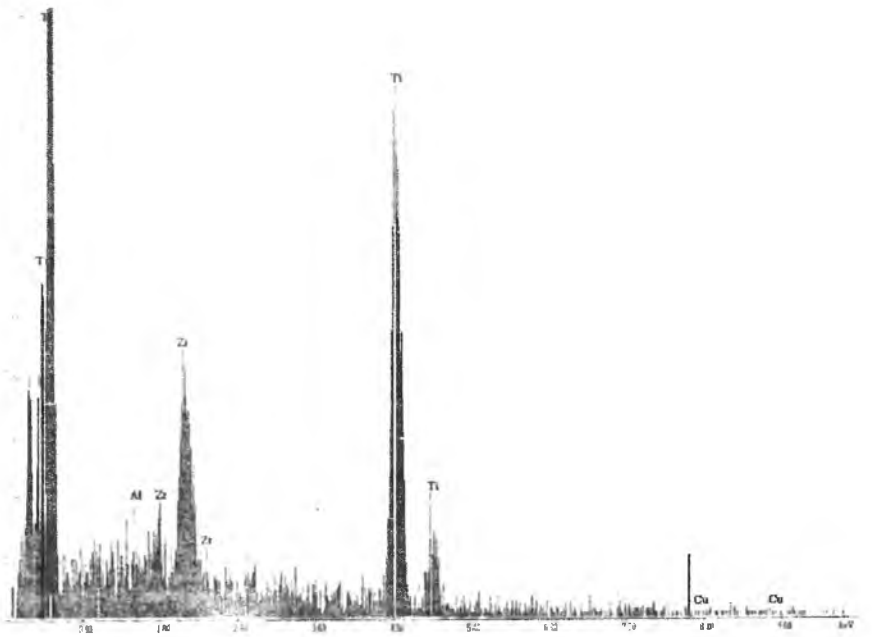


Рис. 10. ЕДРС діоксиду титану, легованого цирконієм

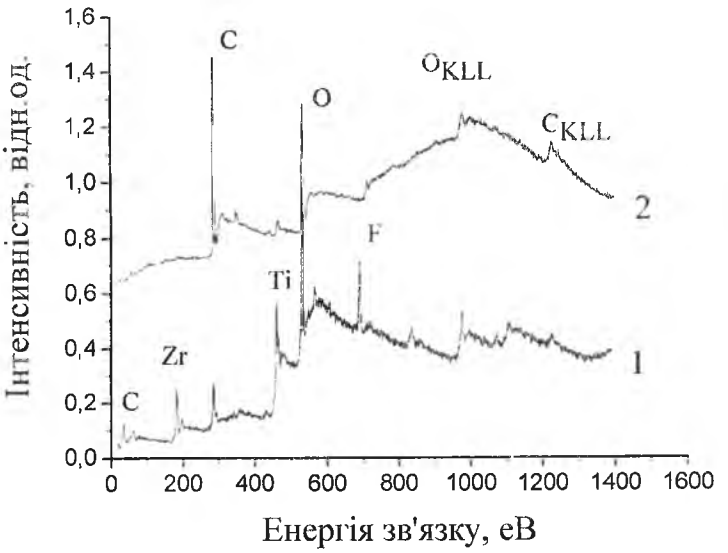


Рис. 11. Рентгенівський фотоелектронний спектр для невідпаленого TiO_2<Zr> (1) і для відпаленого TiO_2<Zr> (1120 К) (2)

На рис. 12 – 14 зображені спектри електронних станів в TiO_2, легованому Zr для Ti 2p, Zr 3d, O 1s. Енергія зв'язку електронів у стехіометричному TiO_2 знаходиться в області від 458,9 до 463,4 еВ. Спектр отриманий для невідпаленого TiO_2<Zr>, містить два інтенсивні піки при 464 еВ та 458 еВ, які відповідають станам Ti 2p1/2 і Ti 2p3/2 відповідно, та вказують на стан окиснення стехіометричного діоксиду титану Ti^{4+} (рис. 12). Піки 2p1/2 і 2p3/2 розділені між собою проміжком 5.7 еВ, що також підтверджує стан окиснення +4. Після відпалу інтенсивність піків зменшилася, а їх максимуми змістилися в бік менших енергій, що обумовлено утворенням йонів Ті зі ступенем окиснення +3 і +2 і стало причиною утворення вакансій оксисену. Зсув енергії зв'язку електронів та зменшення інтенсивності ліній пояснюється зміною фізико-хімічного стану стабільних атомів.

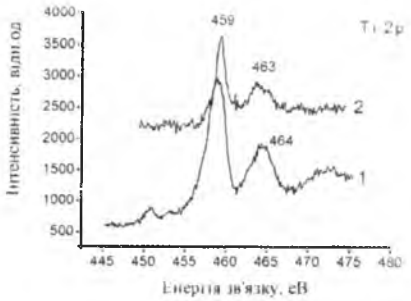


Рис. 12. Спектри внутрішніх 2p – електронів Ti

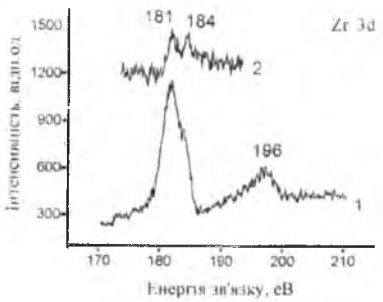


Рис. 13. Спектри внутріш-ніх 3d – електронів Zr

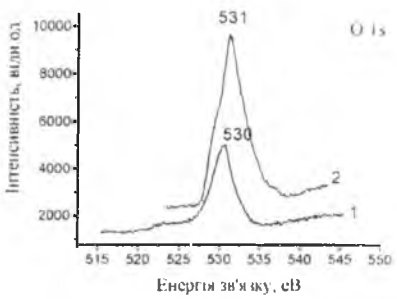


Рис. 14. Спектри вну-трішніх 1s – електронів для O

Фотоелектронні піки для електронів Zr 3d з енергією зв'язку 182,9 еВ і 185,3 еВ для Zr3d5/2 і Zr3d3/2 відповідно (рис. 13). Для відпаленого матеріалу розділені між собою проміжком 3 еВ, а у випадку невідпаленого – дані емісійні смуги накладаються одна на одну. Смуга при 196 еВ характеризує непружні витрати при взаємодії рентгенівського випромінювання з атомом Zr, що не проявляється на спектрі для відпаленого легованого діоксиду титану.

РФЕС оксигену (рис. 14) до і після відпалу зразків TiO_2<Zr> характеризуються уширеним піком, максимум якого для невідпаленого TiO_2<Zr> знаходиться в околі 530,5 еВ, а для відпаленого – він зміщений у бік більшої енергії 531,3 еВ. Значення 530,5 еВ відповідає енергії зв'язку граткового оксигену O^{-2}, а 531 еВ – оксигену, який зв'язаний із воднем. Це може бути оксиген у складі гідроксогрупи OH^-, або адсорбований O^- чи O^{-2}, який фіксується при значеннях енергії на 0,7 чи 0,2 еВ вище, ніж енергії зв'язку для електронів граткового оксигену. Наявність на поверхні O^- та O^{-2} є свідченням того, що він вивільняється із кристалічної гратки та супроводжується появою вакансій.

Спектри ультрафіолетового поглинання для матеріалів TiO_2<Zr> та TiO_2<Zr> (1120 К), представлені на рис. 15. Отримані на основі їх аналізу значення ширини забороненої зони (E_g) становлять 3,51еВ, 3,47 еВ, 2,7 еВ, 2,5 еВ відповідно для нелегованого TiO_2, TiO_2<Zr> та TiO_2<Zr> відпаленого при 670 і 1120 К. Якщо прийняти до уваги значення ширини забороненої зони 3,2 - 3,3 еВ для монокристалу діоксиду титану анатазної модифікації, то для синтезованого нами нанодисперсного TiO_2 з розміром частинок 5-10 нм, спостерігається очікуваний квантово-розмірний ефект зсуву краю фундаментального поглинання в бік ультрафіолетової області спектру (збільшення ширини забороненої зони) (рис. 15 (b)). Проте, в даному випадку, істотним є вплив температурного відпалу на значення Eg. Механізм цих змін ймовірно може стати більш зрозумілим, якщо порівняти форму УФ-спектрів відпалених і не відпалених зразків TiO_2<Zr>.

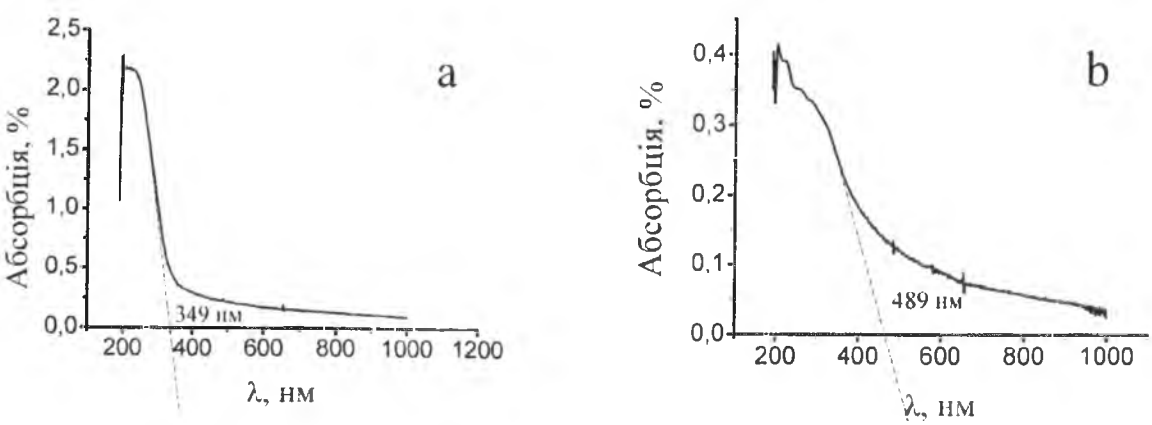


Рис. 15. Ультрафіолетові спектри для нелегованого діоксиду титану (a) та TiO_2 легованого цирконієм1120 К (b)

Для відпаленого TiO_2<Zr> (рис. 15 (b)) можна також виділити двосмуговий характер абсорбції, що ймовірно пов'язано з оптичними переходами між домішковими підзонами, утворення яких

ініційовано термостимульованим перерозподілом дефектів, які викликають зсув положення рівня Фермі за рахунок зміни густини станів у зазначених підзонах. Зменшення ширини забороненої зони TiO_2<Zr> відбувається через утворення донорних рівнів вакансій оксигену біля нижньої межі зони провідності нанодисперсного легованого діоксиду титану.

Крім УФ-спектрів, отримано результати поглинання ІЧ випромінювання в діапазоні 2963-3693 $см^{-1}$. Максимуми при значеннях хвильового числа 3398 і 3387 $см^{-1}$ (рис. 16) спричинені присутністю

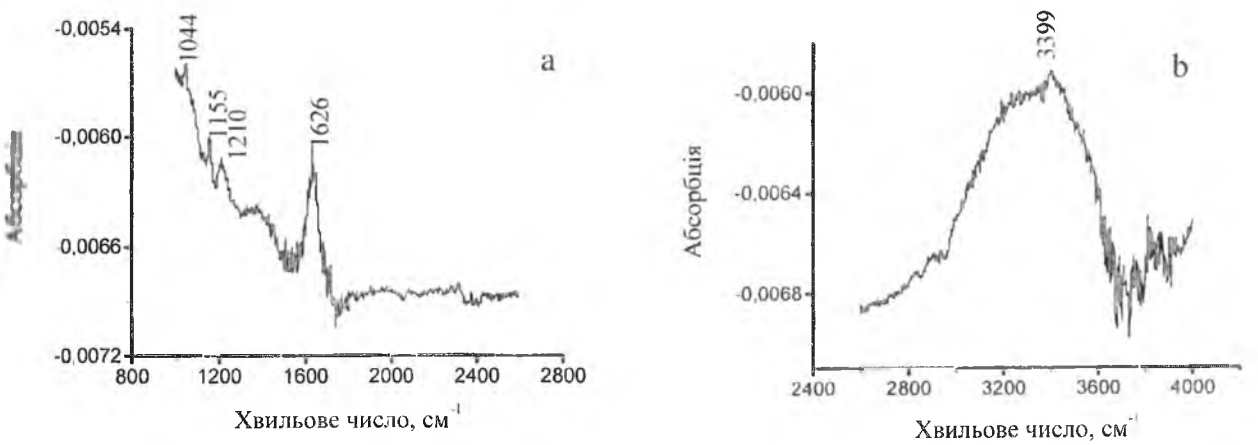


Рис. 16. Інфрачервоні спектри для нелегованого TiO_2

значної кількості води в зразках. Після відпалу при 670 К спостерігається зменшення цієї широкої смуги та її зсув в область 3600-4000 $см^{-1}$, яка відповідає присутності ізольованих OH^- груп. Для ІЧ спектрів діоксиду титану легованого ніобієм (рис. 17) характерний пік 1657$см^{-1}$, який властивий оксиду ніобію. Найінтенсивніше цей пік на спектрі проявляється для невідпаленого TiO_2<Nb>, для відпаленого його інтесивність зменшується, через зміну зв'язків між йонами Ti, O та Nb.

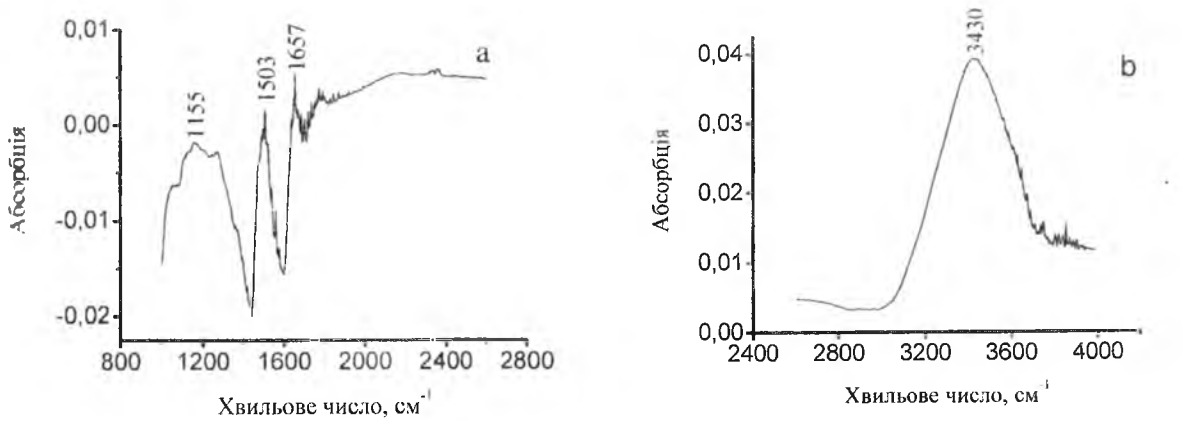


Рис. 17. ІЧ-спектри для невідпаленого TiO_2<Nb> (a,b)

Для серії зразків TiO_2 і TiO_2<Zr> (рис. 18) напруга розімкнутого кола електрохімічних комірок становила 4-3,3 В, значення робочої напруги ~ 2 В. Розрядні криві для нелегованого TiO_2, TiO_2<Zr> і TiO_2<Zr> відпаленого при 670 К є монотонно спадаючими. Згідно термічного аналізу в невідпалених матеріалах міститься до 20% води, що ініціює утворення гідратованої форми $LiBF4(H_2O)$. Кінцевим продуктом $LiBF4(H_2O)$ є сполука LiF, яка взаємодіючи з катодом перешкоджає проникненню йонів літію в структуру матеріалу господаря. В результаті цього, зменшуються потенційні питомі енергетичні характеристики ЛДС на основі TiO_2. Для TiO_2<Zr>, відпаленого при 1120 К, характерна розрядна крива зі стабільним значенням напруги на рівні 2 В, що обумовлено, насамперед, збільшенням пористості матеріалу, який є сприятливим фактором для інтеркаляції йонів літію, а також відсутністю абсорбованої води в структурі катодного матеріалу. Крім того, згідно РФЕС

ступінь окиснення Ті становить +3, а одно електронні, привнесені літієм, рівні розташовуються у забороненій зоні. В результаті цього, легування TiO_2 цирконієм та його відпал до 1120 К збільшує питома ємність ЛДС з 480 А·год/кг (для нелегованого діоксиду титану) до 970 А·год/кг (рис. 18 (4)).

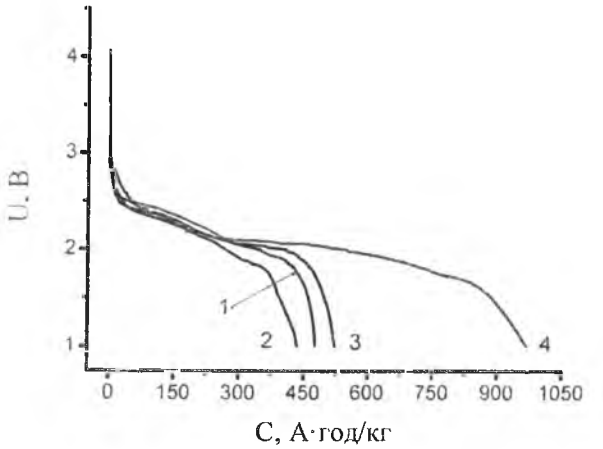


Рис. 18. Розрядні криві літієвих елементів з катодами на основі синтезованих наночастинок: 1-TiO_2, 2- TiO_2<Zr>, 3 - TiO_2<Zr>(670 К), 4 - TiO_2<Zr> (1120 К).

Розрядні характеристики (рис. 19) для серії електрохімічних комірок на основі TiO_2<Nb> відповідають напрузі розімкнутого електричного кола 3,3-3,6 В. Хід розрядних кривих для відпалених матеріалів характеризується стабільним значенням напруги, а найвища питома ємність ЛДС на їх основі становить ~ 650 А·год/кг (рис. 19 (4)), що є на 20% більшою, ніж для джерела з катодом на основі нелегованого TiO_2.

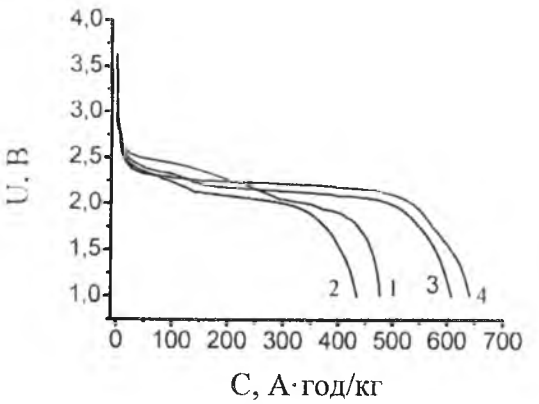


Рис. 19. Розрядні криві для синтезованих матеріалів 1-TiO_2, 2– TiO_2<Nb>, 3– TiO_2<Nb> (670 К), 4–TiO_2<Nb> (1120 К)

Збільшення значення питомої ємності для TiO_2<Nb> спричинено дегідратацією матеріалу спричиненою відпалом при 1120 К.

Дослідження кінетики заряд-розрядних процесів та моделювання отриманих годографів із імпедансної спектроскопії дало змогу побудувати апроксимативну електричну еквівалентну схему (ЕЕС) (рис. 20) у вигляді комбінації моделі Войта та моделі Рендлса-Ешлера, що описує окислювально-відновлювальний процес на електродах без суттєвої адсорбції електрохімічноактивних речовин. Компоненти ЕЕС мають такий зміст: R_1 – опір, який рівний опору електроліту, ланки $R_2||C_1$ і $R_3||C_2$ відповідають перенесенню заряду через міжзеренні бар'єри і через подвійний електричний шар, який утворюється на електроді. Остання ланка Рендлса-Ершлера ($C_3||(R_4$-$W_1)$) є так званою областю просторового заряду, що відображає дифузійне проникнення Li^+ в титанатний матеріал катоду.

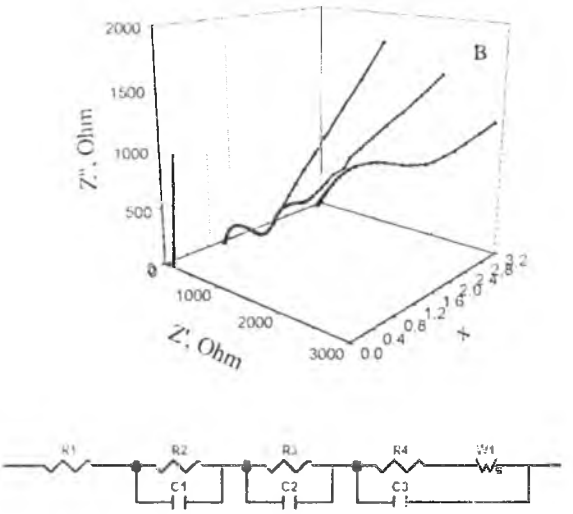
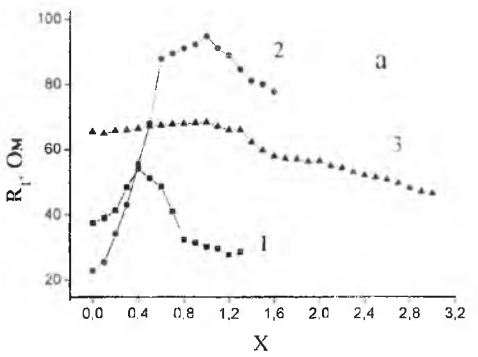
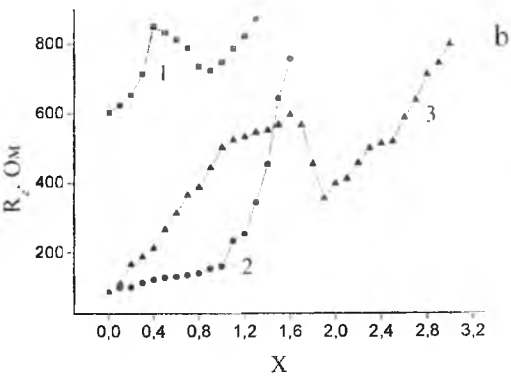


Рис. 20. Діаграми Найквіста для TiO2<Zr> 1120 К та електрохімічна еквівалентна схема для моделювання діаграм Найквіста для досліджуваних моделей ЛДС

Зміна опору електроліту R1 (рис. 21 (a)) для ЛДС на основі TiO_2, легованого цирконієм, відображена збільшенням його на початковому етапі впровадження йонів літію і спадом на кінцевому етапі розряду ЛДС. Найбільший опір Rz притаманний для невідпаленого TiO_2<Zr>, що й обумовлено наявністю води в матеріалі катоді, що й обмежує інтеркаляційні процеси в ЛДС (рис. 21 (b)). Значення загальної ємності системи Cz для TiO_2<Zr> (рис. 21 (c)) характеризується різким збільшенням, що ймовірно відповідає за ємність подвійного електричного шару і виражається відповідною поведінкою годографа для цього матеріалу при ступені впровадження x=0,4 (рис. 21 (c)). Обчислений коефіцієнт дифузії для ЛДС для нанодисперсного модифікованого титану становить ~ 10^{-14}-10^{-15}см^2/с.





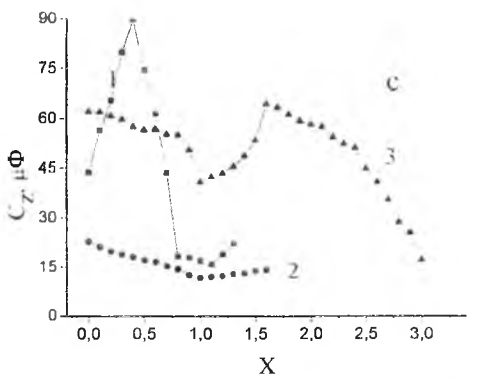


Рис. 21. Зміна параметрів R_1 (a), R_z (b), C_z (c) для ЛДС на основі TiO_2<Zr> (1), TiO_2<Zr> 670 К (2), TiO_2<Zr> 1120 К (3)

Інтеркальовані катодні матеріали досліджувалися раманівською спектроскопією. Максимуми на спектрах для нанокристалів TiO_2 при значеннях частот 148, 408, 517, 633 $см^{-1}$ до і після інтеркаляції літієм притаманні анатазу (рис. 22-23). Після інтеркаляції, інтенсивність смуг на вказаних частотах зменшується і з'являється додаткова смуга при 930 $см^{-1}$ (рис. 22 (b)), яка відповідає зв'язкам атомів

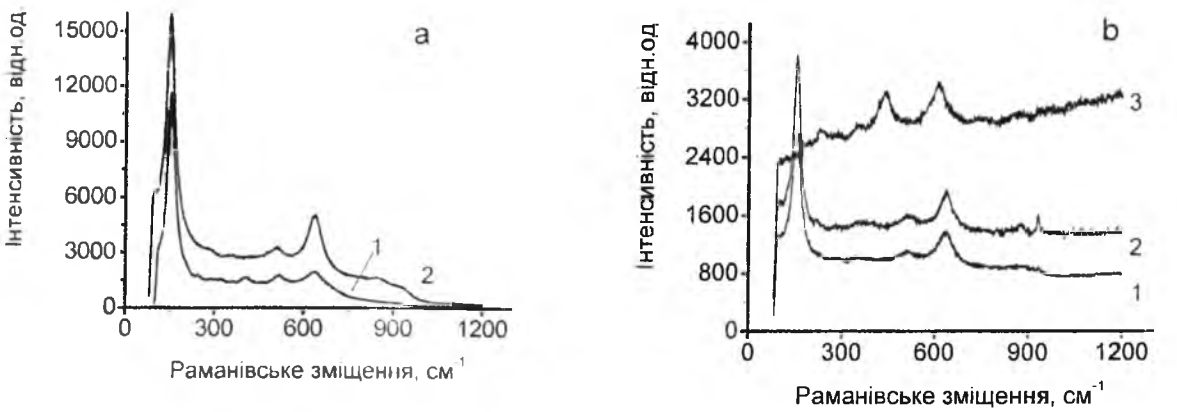


Рис. 22. Спектри раманівського зміщення для: (а) - TiO_2 (1) і TiO_2<Nb> (2) та (б) для інтеркальованих TiO_2<Nb>(1), TiO_2<Nb> (670 К)(2), TiO_2<Nb> (1120 К)(3)

літію з оксигеном. Раманівські спектри для нелегованого TiO_2 та легованого ніобієм матеріалу практично однакові (рис. 22 (b)), так само, як і у випадку Х-променевої спектроскопії. Після легування цирконієм в діапазоні 200-400 $см^{-1}$ з'являються малоінтенсивні лінії, які найбільш ймовірно пов'язані із взаємодією атомів Zr зі структурою матеріалу-господаря TiO_2 (рис. 23). Для TiO_2<Zr>, відпаленого при 1120 К, на відміну від всіх інших спектрів інтеркальованих матеріалів відбувається зміщення основного піку 148 $см^{-1}$ у низькочастотну область на 9 $см^{-1}$, при цьому, інтенсивність смуг не зменшується (рис. 23).

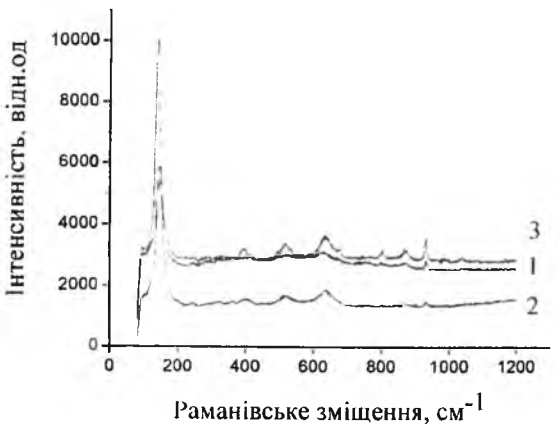


Рис. 23. Спектри раманівського зміщення для інтеркальованих: 1- TiO_2<Zr> (670 К), 2 - TiO_2<Zr>, 3 - TiO_2<Zr> (1120 К)

Відпал легованого цирконієм діоксиду титану при 1120 К призводить до зміни механізму взаємодії гостьового літію з матрицею TiO_2<Zr> і як наслідок – стабілізації кристалічної гратки впродовж процесу інтеркаляції, що в кінцевому рахунку сприяє зростанню як енергетичної ємності, так і покращення кінетики інтеркаляційного струмоутворення.

Висновки

1. Методом золь-гель технології отримано нанодисперсний діоксид титану легований ніобієм та цирконієм із розміром часток ~ 10 нм і площею питомої поверхні до S ~ 260 $м^2/г$.

2. Легування ніобієм TiO_2 забезпечує стабільність анатазу при температурах 1120 К, тоді як для нелегованого TiO_2 при 1120 К відбувається повна трансформація анатазу в рутил. Для легованого цирконієм при даній температурі вміст рутилу становив ~ 30%. Ступінь гідратованості нанорозмірних синтезованих матеріалів діоксиду титану становить ~ 15%, що було встановлено термічним аналізом та наявністю максимумів на спектрах ІЧ-спектроскопії, які відповідають присутності незв'язаних гідроксогруп у структурі TiO_2.

3. Показано, що термічний відпал легованого цирконієм нанорозмірного TiO_2 призводить до зменшення ширини забороненої зони діоксиду титану від 3,5 еВ до 2,5 еВ, що обумовлено утворенням донорних енергетичних рівнів вакансій оксисену.

4. Згідно рентгенівської фотоелектронної спектроскопії виявлено, що при відпалі TiO_2<Zr> ступінь окиснення титану становить +3, що є сприятливим фактором для впроваджених йонів літію в структуру діоксиду титану.

5. Визначено енергетичні характеристики сформованих макетів ЛДС на основі нанорозмірного діоксиду титану. Для невідпалених матеріалів вони є найменшими (~ 450 А·год/кг) через наявністю значної кількості води в матеріалі катоду. Для ЛДС на основі легованого TiO_2 цирконієм та відпаленого до 1120 К вдалося отримати ємність ~ 1000 А·год/кг, що є на 50 % більшою від ємності джерела на основі нелегованого діоксиду титану. Такий результат обумовлений утворенням пористої структури, що спричинено відпалом.

1. Myronyuk I.F. Synthesis, ctructure and electrochemical properties of oxide nanomaterials: a monograph / I.F. Myronyuk, V.O.Kotsyubynsky, B.K. Ostafiychuk. – Ivano-Frankivsk: Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 2011.
2. Будзуляк І.М. Строение и свойства наноразмерных и мезоскопических материалов / І.М. Будзуляк, Б.К. Остафійчук, Р.В. Ільницький [та ін.] // Металофізика і новітні технології, 2013. – Т.35, №12. – С.1609-1616.
3. Humenyuk L.M. Influence of Doping of Titanium Dioxide by Zirconium and its Morfology / L.M.Humenyuk, I.M. Budzulyak, R.V. Ilnitsky // Журнал нано- та електронної фізики, 2013. – Т.5, №4. – С. 04049-1 04049-3.

Будзуляк Іван Михайлович – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

Гуменюк Любов Михайлівна – лаборант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

Рецензент

Коцюбинський В.О. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».