

Х.С. Бесага¹, Р.В. Ільницький², Я.І. Вахула¹, І.В. Луцюк¹

Інтеркаляція літію в титану (IV) оксид, допований сульфуром

¹Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна, e-mail: tusia@e-mail.ua

²Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

За допомогою твердофазового та золь-гель методу синтезовано порошки нанокристалічного титану (IV) оксиду, допованого сульфуром (S-TiO₂). Золь-гель порошок складається із сферичних частинок діаметром близько 1 мкм, які утворені наносферами діаметром 20 нм. Порошок, який синтезований твердофазовим методом, складається із наночастинок у формі паралелепіпедів, лінійні розміри яких коливаються в межах 10-40 нм. Підтверджено придатність S-TiO₂ як електродного матеріалу літєвих джерел струму, оскільки інкорпорація йонів сульфуру в титану (IV) оксид призводить до підвищення електродного потенціалу відносно літію в межах (~3,7-4,1 В) та збільшення електрохімічних параметрів первинних літєвих джерел струму.

Ключові слова: золь-гель, титану оксид, сульфур, порошок, наносфери, електродний потенціал, електродний матеріал, літєве джерело струму.

Kh.S. Besaha¹, R.V. Ilnytsky², Ya.I. Vakhula¹, I.V. Lutsyuk¹

Lithium Intercalation in Titanium (IV) Oxide, Doped with Sulphur

¹Lviv Polytechnic National University,
12, S. Bandery Str., Lviv, 79013, Ukraine, e-mail: tusia@e-mail.ua

²Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

As a result of experimental investigations we obtained Titanium (IV) oxide nanocrystalline powder doped with sulphur (S-TiO₂) by solid-phase and sol-gel synthesis methods. Particle of sol-gel powders are less by size (~10 nm) but they assemble into regular spherical agglomerates with a diameter about 1 μm. A powder obtained by solid-phase synthesis consists of parallelepiped nanoparticles, linear sizes of which vary from 10 to 40 nm. The availability of synthesized S-TiO₂ as electrode material was been proved. The incorporation sulphur in Titanium (IV) oxide causes to increasing of electrode potential about 3,7-4,1 V and electrochemical parameters of lithium spring of current.

Key words: sol-gel, titanium oxide, sulphur, powder, nanospheres, electrode potential, electrode material, lithium power source.

Стаття постуила до редакції 11.04.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

Сучасний розвиток електрохімії та електротехніки потребує нових джерел живлення, які мають вищі питомі характеристики, тривалу довговічність та підвищену надійність [1]. Перспективним є пошук нових матеріалів, які можуть бути використані як катодні матеріали для літій-йонних джерел струму. Відповідно до існуючих літературних даних, наноструктуровані об'єкти з особливою кристалічною структурою, яка обумовлює змішану електронно-йонну

провідність, здатні до інтеркаляції-деінтеркаляції і мають високу рухливість йонів у внутрішніх порожнинах структури. І тому вони можуть бути використані для створення електродних і мембранних матеріалів нового покоління з-за унікального поєднання відмінних механічних властивостей та високої дисперсності. Під час створення ефективних електродних матеріалів нового покоління необхідним є виконання жорстких мікроструктурних вимог, до яких відносяться: висока міцність разом з розвинуеною питомою поверхнею, які забезпечують циклічність та ефективність роботи електроду [2, 3]. Одним

із найбільш відомих, високоперспективних, дешевих, і екологічно чистих матеріалів, що відповідають поставленим вимогам, та матеріалів, які використовуються як катоди у сучасних літєвих джерелах струму, є титану (IV) оксид [4, 5]. У багатьох роботах [5-7] підтверджено, що TiO_2 – це якісний катодний матеріал, для покращення інтеркаляційних властивостей якого перспективним є модифікація його структури. Дані [8-9] дають змогу стверджувати, що за рахунок модифікації TiO_2 сульфуром, його питомою поверхню зростає, а фізико-механічні властивості залишаються стабільними.

Метою роботи є дослідження придатності порошків S-TiO₂ як електродного матеріалу літєвих джерел струму і порівняння електродного потенціалу та електрохімічних параметрів отриманих порошків.

I. Експериментальна частина

1.1. Методи одержання дослідних зразків титану (IV) оксиду, допованого сульфуром (S-TiO₂). У результаті експериментальних досліджень отримано нанопорошок S-TiO₂ за твердофазним і золь-гель методами синтезу. Твердофазна синтеза TiO_2 , допованого сульфуром, полягає у випалюванні попередньо приготованої пасти метатитанової кислоти та тіосечовини. Відповідно до золь-гель методу спочатку тетрабутоксититан, тіосечовину та етанол змішують до утворення золю, далі отриманий золь випаровують, висушують та випалюють. Оптимальна температура випалювання порошків складає 773 К. Останній етап синтезу полягає у різкому охолодженню зразків на повітрі.

Електрохімічна інтеркаляція Li здійснювалась за двоелектродною схемою у герметичних електрохімічних чарунках. Поляризаційний електрод площею 10x5 мм і товщиною 0,5±0,8 мм виготовлявся із металічного літію. Робочий електрод для електрохімічних чарунок виготовлявся у вигляді прямокутника з нікелевої сітки розмірами 10x5x0,3 мм, на яку наносився тонкий шар суміші, яка складалась з 86 % досліджуваної речовини, 10 % ацетиленової згури (струмопровідна добавка) та 4 % зв'язуючого агента, розчиненого в ацетоні (фторопласт). Як електроліт використовували 1М розчин LiBF_4 в γ -бутиролактоні, який забезпечував одночасно хемічну та електрохімічну стійкість анод-катодної пари в процесі всієї роботи чарунки. Вміст води в електроліті не перевищував 0,003 % мас. Формування електрохімічної чарунки проводились у сухому рукавичному боксі, осушеному P_2O_5 та продутому аргоном. Після герметизації гальванічні елементи витримувалися за кімнатної температури протягом 24 год.

1.2. Методи дослідження будови та електрохімічних властивостей дослідних зразків

титану (IV) оксиду, допованого сульфуром (S-TiO₂). X-проміневофазова аналіза (ХФА) продуктів проводилася на дифрактометрі ДРОН-4. Дослідження складу поверхні зразків проводилися методом X-променевої фотоелектронної спектроскопії (ХФЕС) на спектрометрі «XSAM-800 Kratos». Склад поверхні зразків визначався за відношенням площ ліній C1s, O1s, Ti2p, S2p – основних оболонок із врахуванням коефіцієнтів чутливості. Товщина аналізованого шару становила ~5 нм. Електронномікроскопічні дослідження (СЕМ) матеріалів проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа «ZEISS EVO 40XVP» зі системою X-променевої мікроаналізи «INCA Energy». Площу питомою поверхні синтезованих порошків вимірювали методом БЕТ шляхом низькотемпературної адсорбції азоту, використовуючи для обліку об'єму адсорбованих газів хроматограф ХЛ-4. Для більш точного визначення використовували аналізатор питомою поверхні «Gemini 2360 (Micromeritics)».

Для дослідження електрохімічних параметрів даних катодних матеріалів використовувалась система «TIONiT P2.00-xx» (8 канална установка) і програмне забезпечення для керування електрохімічними процесами та обробки даних «Multicycle 2.0x».

Електрохімічні чарунки розряджались у гальваностатичному режимі густиною струму в 20 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ за температури 300 К у термостаті.

II. Результати та обговорення

На рис. 1 представлені СЕМ світлини порошків S-TiO₂, які отримані твердофазним (S-TiO₂-т) і золь-гель методами (S-TiO₂-з). Як видно з рис. 1, порошок, який отриманий твердофазовою синтезою, складається із наночастинок у формі паралелепіпедів, лінійні розміри яких коливаються у межах 10-40 нм (рис. 1а). У випадку золь-гель порошків частинки є округлими і меншими за розмірами (близько 10 нм) (рис. 1б). Чіткою відмінністю морфології є форма та розміри конгломератів, оскільки золь-гель порошки збираються у правильні сферичні конгломерати діаметром біля 0,3-1 мкм (рис. 1г). У свою чергу, порошки, що отримані твердофазовим методом утворюють нерівномірні структури з лінійними розмірами від 0,5 до 2 мкм (рис. 1в). Існує лінійна кореляція цих розмірів з даними мікроскопічної аналізи значення питомою поверхні для порошків S-TiO₂-т та S-TiO₂-з (52,3 та 54,9 m^2/g відповідно). Як відомо, площа поверхні кулі є найменшою серед поверхонь стереометричних тіл з однаковим об'ємом. Виходячи з цього, питома поверхня для обох зразків практично однакова, оскільки менший розмір частинок у порошок, отриманого золь-гель методом, нівелюється сферичною формою частинок та конгломератів, які вони утворюють, відповідно.

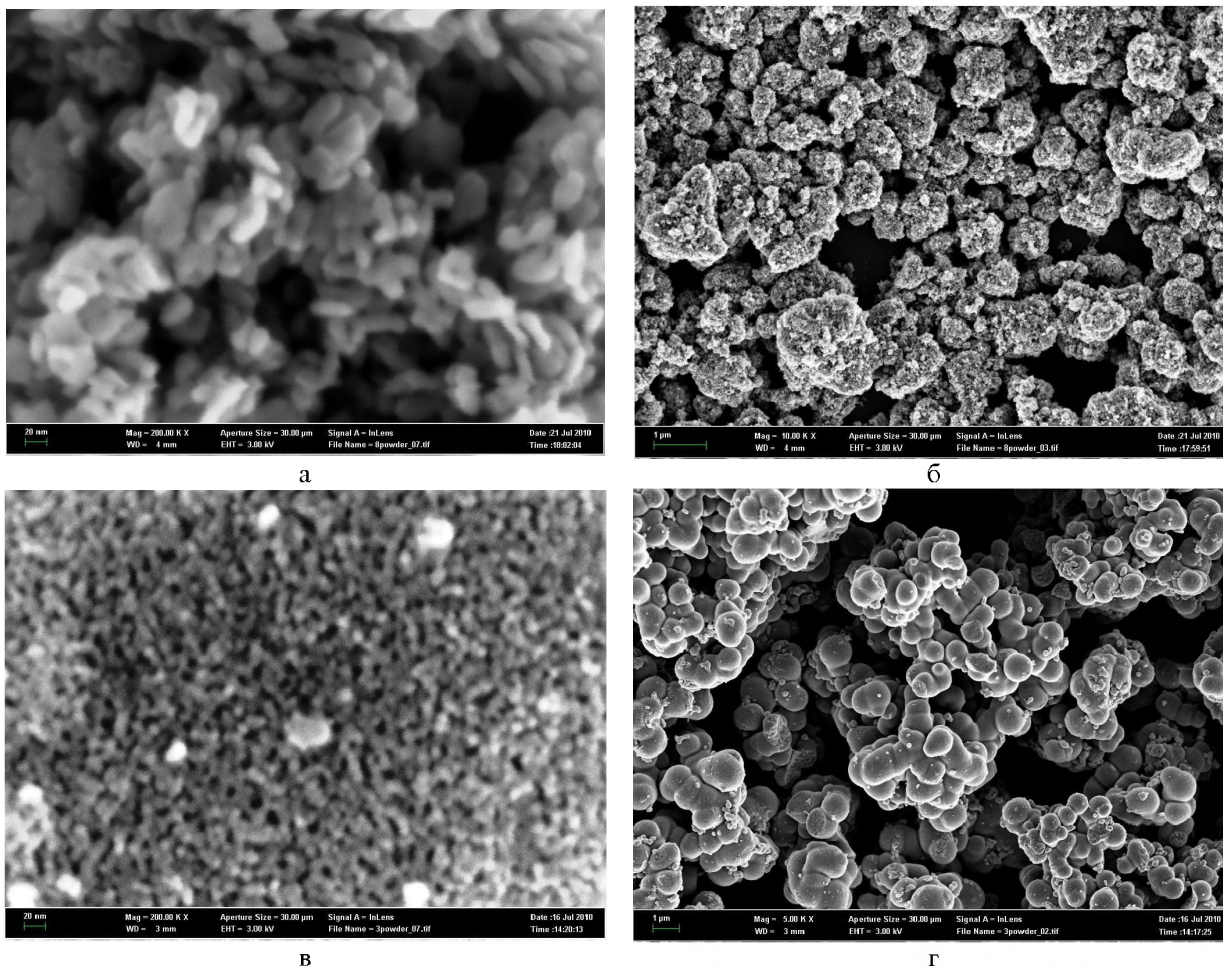


Рис. 1. Світлини скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) порошку S-TiO₂, одержаного твердофазовим (а, б) та золь-гель (в, г) методами: а, в [3 мм] = 20 нм; б [7 мм] = 1 мкм; г [4 мм] = 1 мкм.

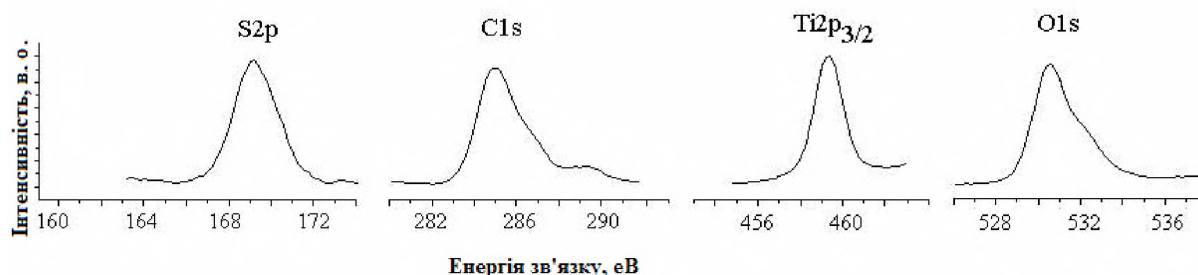


Рис. 2. X-проміневі електронні спектри основних оболонок S2p, C1s, Ti2p_{3/2}, O1s.

Результати ХФА та ХФЕС аналізів порошків, одержаних за двома методами, ідентичні. Так, за ХФА ($d/n = 1,479; 1,489; 1,665; 1,890; 2,340; 2,380; 2,420; 2,430; 3,520$ нм) порошки кристалізуються у формі анатазу в тетрагональній сингонії. Відповідно за ХФЕС значення енергії зв'язків основних оболонок титану ($459,0 \pm 0,3$ eV) і сульфуру ($169,0 \pm 0,3$ eV) відповідають табличним даним, тобто сульфур знаходиться виключно у вигляді йонів S⁶⁺ (рис. 2).

Результати дослідження S-TiO₂ як електродного матеріалу літій-йонних джерел струму представлені у табл., рис. 3 і 4. Для порівняння характеристик досліджуваних матеріалів використано промисловий зразок TiO₂ (анатаз) концерну

«Aldrich».

Виявлено, що початкова напруга дослідних чарунок з катодом на основі порошку S-TiO₂ є більшою у порівнянні з нсмодифікованим діоксидом титану. Сумарна енергетична спроможність матеріялу є також більшою у порівнянні з аналогом. Це дає можливість зробити висновок про перспективу його використання як електродного матеріялу.

Як видно з табл. та рис. 3 і 4, електрохімічні параметри дослідних чарунок на основі порошку S-TiO₂-з є вищі порівняно із порошком S-TiO₂-т. Це можна пов'язати із більш впорядкованою структурою та дещо вищим значенням питомої поверхні золь-гель порошку.

Електрохімічні параметри дослідних чарунок

№ кривої на рис. 3 і 4	Матеріал	Струм розряду, мкА	Маса катодного матеріалу, мг	Час розряду, год.	Середнє значення напруги розряду	Розряд чарунки до напруги, В	Питома ємність, А·год./кг	Питома потужність, Вт·год./кг
1	S-TiO ₂ -з	20	7,138	200,3	2,996	0,5	617	1849
2	S-TiO ₂ -т	20	8,514	246	2,044	0,5	577	1181
3	TiO ₂ концерн «Aldrich», анатаз	20	8,944	244	1,705	0,5	546	931

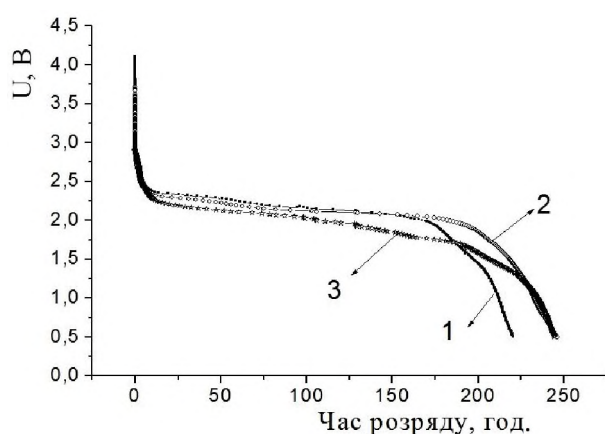


Рис. 3. Розрядні криві зразків залежно від часу розрядки: 1 – S-TiO₂-з; 2 – S-TiO₂-т; 3 – TiO₂ (анатаз) концерну «Aldrich».

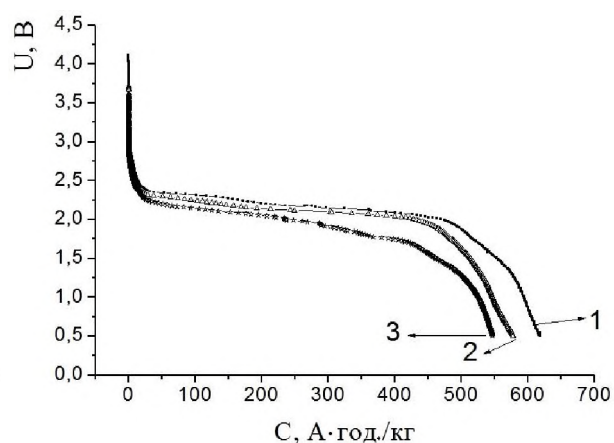


Рис. 4. Залежність електродного потенціалу електрохімічних джерел живлення на основі TiO₂ від питомої ємності джерела: 1 – S-TiO₂-з; 2 – S-TiO₂-т; 3 – TiO₂ (анатаз) концерну «Aldrich».

Висновки

1. За допомогою золь-гель та твердофазового методів синтезовано нанопорошки титану (IV) оксиду, допованого сульфуром.

2. Фазовий склад одержаного S-TiO₂ відно-

ситься до анатазу, допуючий агент представлений йонами сульфуру S⁶⁺.

3. Підтверджено, що інкорпорація йонів сульфуру в титану (IV) оксид призводить до збільшення електрохімічних параметрів первинних літєвих джерел струму.

Література

1. Бухаров В.А. Нові електродні матеріали для суперконденсаторів // Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics. – 2007. – № 21. – P. 25-28.
2. Pyorishkov D.V., Grigoryeva A.V., Semenenko D.A., Goodilin E.A., Volkov V.V., Dembo K.A., Tretyakov Yu.D. Preparation history influence on structural units ordering of vanadium pentoxide xerogel // Dokladi Chem. – 2006. – Vol. 406, № 1. – P. 9-13.
3. Yoshio Okaa, Takeshi Yaob and Naoichi Yamamotoc. Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of a New Barium Vanadium Bronze Ba_{1+x}V₈O₂₁ with a Tunnel Structure // Journal of Solid State Chemistry. – 2000. – Vol. 150, № 2. – P. 330-335.
4. Куранов А.В., Плешев В.Г., Титов А.Н. и др. Влияние интеркаляции 3d – элементами на структуру и физические свойства титана MxTiSe₂ (M=Cr, Fe, Co) // ФТТ. – 2000. – Т. 42, № 11. – С. 2029–2032.
5. Миронюк І.Ф., Лобанов В.В., Остафійчук Б.К., Григорчак І.І., Ільницький Р.В. Електронна структура та властивості діоксиду титану, інтеркальованого металевим літєм // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2, № 3. – С. 493-499.
6. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Гасюк І.М., Ільницький Р.В. Рентгенівські ²⁵K_β емісійні смуги Ті від нанокристалічного діоксиду титану, інтеркальованого іонами літїю // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 2. – С. 271-276.

7. **Остафійчук Б.К., Ільницький Р.В., Будзуляк І.М., Григорчак І.І., Миронюк І.Ф., Мандзюк В.І., Угорчук В.В.** Особливості інтеркаляції літієм вихідного та лазерно опроміненого нанодисперсного TiO_2 // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 4. – С. 776-782.
8. **Hague D.C., Mayo M.J.** Controlling crystallinity during processing of nano-crystalline titania // J. Am. Ceram. Soc. – 1994. – 77. – P.1957.
9. **Tajammul Hussain S., Khaiber Khan, Hussain R.** Size control synthesis of sulfur doped titanium dioxide (anatase) nanoparticles, its optical property and its photo catalytic reactivity for $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ conversion and phenol degradation // Journal of Natural Gas Chemistry. – 2009. – 18, №4. – P. 383-391.

Бесага Х.С. – аспірант кафедри хемічної технології силікатів.

Ільницький Р.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

Вахула Я.І. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хемічної технології силікатів.

Луцюк І.В. – кандидат технічних наук, доцент кафедри хемічної технології силікатів.

Рецензент

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