ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 5, № 4 (2004) С. 776-782

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 5, № 4 (2004) P. 776-782

PACS: 84.32.Tt

ISSN 1729-4428

Б.К. Остафійчук, Р.В. Ільницький, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак,
І.Ф. Миронюк, В.І. Мандзюк, В.В. Угорчук

Особливості інтеркаляції літієм вихідного та лазерно опроміненого нанодисперсного TiO_2

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна
e-mail Roman_Ilnittsky@rambler.ru, тел: +(03422) 59-60-75

Методом спектроскопії хімічного потенціалу досліджено термодинамічні особливості струмоутворення в катоді виготовленому із вихідного і лазерно опроміненого нанодисперсного діоксида титану. Встановлено, що в процесі інтеркаляції в досліджуваних матеріалах відбувається утворення гетерофазних станів у відповідних концентраційних інтервалах. Показана можливість використання нанодисперсного діоксиду титану в якості катодного матеріалу для літієвих джерел живлення.

Ключові слова: інтеркаляція, нанодисперсний діоксид титану, ступінь інтеркаляції, рутил, анатаз, питома ємність, питома енергія, лазерне опромінення.

Стаття поступила до редакції 01.09.2004; прийнята до друку 20.10.2004.

I. Вступ

Ситуація в автономній енергетиці і мікроелектроніці характеризується виникненням принципових суперечностей між вимогами технічного прогресу та можливостями задоволення їх традиційними підходами та технологіями. На даний час для вирішення цих задач широко застосовуються нанотехнології, з допомогою яких можна синтезувати нанорозмірні матеріали, що легко піддаються модифікації, та створювати на їх основі системи із наперед заданими властивостями, зокрема, при створенні накопичувачів і електрохімічних джерел енергії. Сучасні вимоги до електрохімічних джерел електричної енергії далеко не завжди задовольняються наявною базою електродних матеріалів як через їх низьку енерговіддачу, так і через дороговизну та негативний вплив на навколишнє середовище при їх отриманні та використанні. Тому поєднання процесу інтеркаляції як механізму виникнення струмоутворчих реакцій в літієвих джерелах живлення з наноматеріалами дало можливість використовувати в якості катодних матеріалів досить широкий клас сполук, які отримані за допомогою нанотехнологій, а саме вуглецеві матеріали, шаруваті халькогеніди, шпінелі і металічні оксиди [1-5], зокрема, діоксид титану, структура та фізико-хімічні властивості якого знаходяться у фокусі значної кількості експериментальних і теоретичних досліджень. Цей інтерес викликаний важливими застосуваннями TiO_2, зокрема в якості пігменту, як електродний матеріал в сонячних батареях [6], фотокомірках [7,8], як основи для захисних покрить і фарб [9] та ін. В першу чергу такий інтерес зумовлений можливістю отримання різноманітних модифікованих форм діоксидів титану, зокрема нанодисперсних і нанокомпозиційних, які є унікальними матеріалами-"господарями" для інтеркаляційних нанотехнологій [10-13]. Крім того, діоксид титану володіє рядом практичних переваг, легкодоступний, хімічно стабільний, дешевий і не токсичний.

В останні роки посилено вивчалася інтеркаляція літію в TiO_2 рутильної і анатазної структури. Показано, що в Li_xTiO_2 максимум електрохімічного впровадження змінюється в межах $0< x <1$ для рутилу і $0,5< x <1$ для анатазу [14-17]. Розходження меж інтеркалювання в цих роботах автори пояснюють впливом температури. Припускається, що дифузія може бути обмежуючим фактором у характеристиці рутилу і анатазу та характеристиці відмінного від них CoO_2 і MnO_2. Попередні теоретичні роботи по Li_xTiO_2 в основному зосереджені на визначенні інтеркаляційних місць та їх положень в матеріалі-"господарі" [18,19]. Проте окремі дослідження не дають цілісної картини інтеркаляційних процесів в діоксидах титану, що не дозволяє максимально ефективно використовувати їх в якості матеріалів для джерел електричної енергії.

Ступінь інтеркаляції буде визначатися, в першу чергу, наявністю в матеріалі-“господарі” вакантних положень (структурних порожнин, пор, тощо), які можуть займати іони літію. Одним із можливих способів збільшення таких положень є лазерна модифікація (опромінення) досліджуваного матеріалу.

Метою роботи є дослідити термодинамічні особливості процесу електрохімічної інтеркаляції літію вихідного та лазерно опроміненого TiO_2 та показати можливість використання даних матеріалів в якості катодів у тривольтових літієвих джерелах струму.

II. Об’єкти та методи дослідження

В якості об’єктів дослідження був вибраний нанодисперсний діоксид титану з вільною поверхнею 73 $м^2/г$, синтезований пірогенним гідролізом тетрахлориду титану у воднево-повітряному факелі при температурі 1100°C, що забезпечує синтез TiO_2 у вигляді суміші анатазу і рутилу. Середній розмір частинок в отриманому TiO_2 становив 10÷60 нм. В якості вихідної сировини при синтезі TiO_2 використовувався чотирьохлористий титан, який представляв собою прозору рідину з густиною 1,73 $г{\cdot}см^{-3}$ при 20°C. Температура кипіння $TiCl_4$ при 760 мм. рт. ст. становить 136 °C. Для організації процесу горіння воднево-повітряної суміші використовували пальниковий пристрій трубчатої конструкції із вихровим змішуванням газоподібних компонентів з діаметром гирла пальника 32 мм.

Рентгенограми отриманого матеріалу знімалися на дифрактометрі ДРОН – 3,0 з використанням Cu K_α – випромінювання (рис. 1). Рентгенофазовий аналіз діоксиду титану показав наявність в ньому суміші анатазної і рутильної структури в співвідношенні 71% : 29%. Рутил і анатаз належать до тетрагональної сингонії: просторова група симетрії анатазу $I4_1 = amd$, рутилу $P4_2 = mnm$ [20].

Параметри кристалічної гратки *a* і c, які визначалися шляхом екстраполяції за методом найменших квадратів з використанням формул (1) та (2) [21], подані у табл. 1.

$$a_{ij}^2 = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{A_i B_j - A_j B_i}{B_j \sin^2\theta_i - B_i \sin^2\theta_j}, \qquad (1)$$

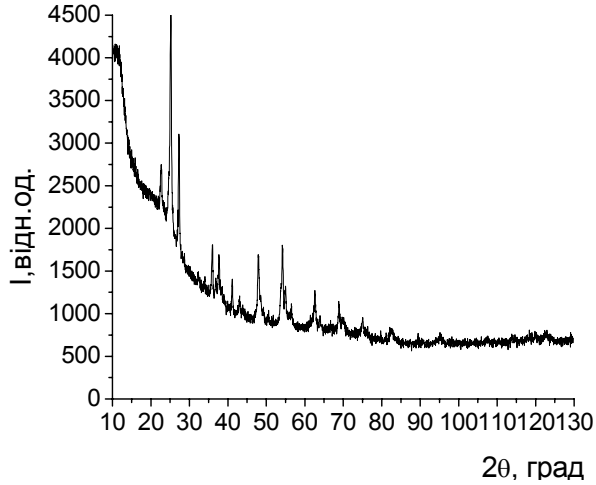

Рис. 1. Рентгенівська дифракційна картина вихідного нанодисперсного діоксиду титану (анод Cu).

$$c_{ij}^2 = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{A_i B_j - A_j B_i}{A_i \sin^2\theta_j - A_j \sin^2\theta_i}. \qquad (2)$$

де $A = h^2 + k^2$ і $B = l^2$.

Вихідні зразки діоксиду титану були опромінені імпульсами лазера, що працював в режимі модульованої добротності (тривалість імпульсу $\tau = 10$ нс, енергія в імпульсі $E = 0{,}02$ Дж, частота слідування імпульсів $f = 40$ Гц, тривалість опромінення 5 хвилин).

Електрохімічна інтеркаляція Li здійснювалась за трьохелектродною схемою в герметичних електрохімічних комірках. Поляризаційний і порівняльний електроди розмірами 10×5 мм і товщиною 0,5÷0,8 мм виготовлялись із металічного літію. Робочий електрод для електрохімічних комірок виготовлявся у вигляді прямокутника з нікелевої сітки розмірами $10 \times 5 \times 0.3$ мм, на яку наносився тонкий шар суміші (~ 100 мкм), яка складалась з 88% досліджуваної речовини, 10% ацетиленової сажі (струмопровідна добавка) та 2% зв’язуючого агента, розчиненого в ацетоні (фторопласт). В якості електроліту використовувався 1М розчин $LiBF_4$ в γ–бутиролактоні, який забезпечував одночасно хімічну та електрохімічну стійкість анод–катодної пари в процесі всієї роботи комірки. Вміст води в електроліті не перевищував 0,003 ваг. %. Формування електрохімічної комірки проводились в сухому рукавичному боксі,

Таблиця 1

Структурні параметри нанокристалічного діоксиду титану визначенні при кімнатній температурі

Зразок	Параметри гратки, нм			
	Анатаз		Рутил	
	a	*c*	*a*	*c*
TiO_2 (1100 °C)	0,3778	0,9472	0,4588	0,2957

осушеному P_2O_5. Після герметизації гальванічні елементи витримувалися при кімнатній температурі протягом 24 год.

Процес електрохімічної інтеркаляції (ЕІ) діоксиду титану описується реакцією:

$$TiO_2 + xLi^+ + xe^- = Li_xTiO_2, \quad (3)$$

де x – концентрація "гостьових" іонів літію на одну формульну одиницю TiO_2, яка визначалась із відомих величин кількості електрики і маси активного матеріалу катоду в припущенні рівномірного розподілу літію

$$x = (nF)^{-1}\frac{M}{m}q, \quad (4)$$

де n – кількість валентних електронів, що беруть участь в реакції згідно окисно – відновного процесу, F – стала Фарадея, M і m – молярна маса і маса TiO_2 відповідно, I – розрядний струм, t – час розрядки.

Фазово-термодинамічний аналіз електрохімічної літієвої інтеркаляції проводився методом ЕРС з використанням формалізму спектроскопії хімічного потенціалу [22]. Дослідження проводились в термостаті "ТС - 80 МУ4.2" в інтервалі температур 25÷55°С з кроком 5°С та витримкою при даній температурі протягом 24 год. Вимірюючи в ході процесу інтеркаляції релаксовані значення електрорушійної сили (при умові, що напруга відкритого кола не змінюється після припинення поляризації не більше ніж на 4 мВ протягом 12 годин), можна робити певні висновки про механізми утворення інтеркалатних комплексів "господар–гість" користуючись, при цьому, відповідними модельними представленнями [22].

Високе значення електродного потенціалу нанодисперсного TiO_2 відносно літію (~ 3,2–3,4 В) та стабільність електрохімічних параметрів діоксиду титану дозволяють розглядати його як перспективний катодний матеріал для створення високоенергетичних первинних літієвих джерел живлення. Струмоутворюючий процес у джерелах такого типу здійснюється в результаті впровадження іонів літію в матеріал катоду. Один з методів, який дозволяє суттєво збільшити кількість абсорбційних центрів і полегшити доступ до них іонів літію, полягає в максимально можливому диспергуванні матеріалу катоду. При цьому, якщо розміри частинок будуть нижчі деякої порогової величини, відбудуться значні зміни його фізико-хімічних властивостей. Електрохімічні комірки розряджались в гальваностатичному режимі при густині струму 20 мкА/см^2 і кімнатній температурі (рис. 2)

На основі вимірювання температурної залежності ЕРС розраховані зміни ентропії розчинення літію (ΔS) в досліджуваних зразках відносно літієвого електроду порівняння згідно співвідношення (5):

$$\Delta S = nF \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T} - 0{,}000534\right), \quad (5)$$

де E – ЕРС електрохімічної комірки, виміряна в режимі відкритого кола, T – абсолютна температура.

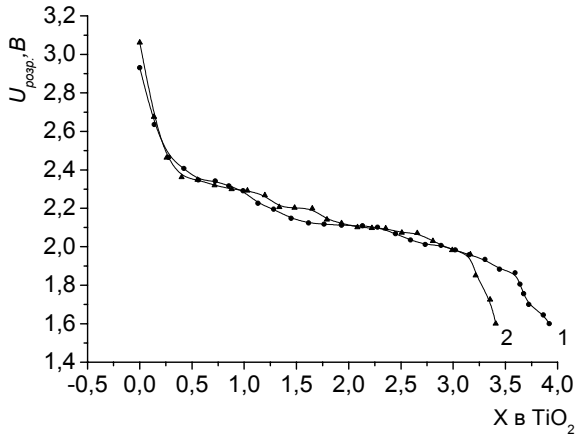

Рис. 2. Розрядні криві нанодисперсних діоксидів титану в залежності від концентрації впровадженого літію. Крива 1 – вихідний TiO_2 та крива 2 – лазерно опромінений TiO_2.

Дослідження методом вторинної іонної мас-спектроскопії (ВІМС) проводились на установці МС-7201М з використанням первинних розпилюючих іонів Ar^+ з енергією 4,0 кеВ при густині іонного струму порядку 0,4 мА/см^2 у камері з залишковим тиском не більше ніж 10^{-6} Па. ВІМС використовувався як метод хімічного та елементного аналізу складу зразків та для дослідження розподілу основних компонент по товщині приповерхневого шару. Зважаючи на малі швидкості іонного травлення, які в більшості випадків не перевищують 0,1-0,05 нм/с, доступними для аналізу є приповерхневі області, товщини яких не перевищують 200-300 нм.

III. Результати експерименту та їх обговорення

Використовуючи метод спектроскопії хімічного потенціалу для досліджуваних систем (рис. 3), приходимо до висновку, що різкі спади напруги і зв'язані із ними мінімуми на dx/dE викликані впорядкуванням даної системи, а горизонтальні ділянки на E - x і зв'язані з ними нескінченні розриви в областях $1{,}3 < x < 2{,}2$ та $0{,}6 < x < 1$ (інтервали відповідно для вихідного і лазерно опроміненого TiO_2), імовірно, відповідають фазовому переходу першого роду, який викликаний сильною взаємодією "гість-господар" з утворенням дальнього порядку. Останнє означає, що в даних концентраційних областях "гостьового" навантаження очевидно, співіснує дві фази. Це чітко підтверджується кривими $\frac{\partial x}{\partial E} = f(x)$ на яких спостерігаються нескінченні розриви. Так у вказаній гетерофазній області буде відбуватися поступове збільшення концентрації кількості другої фази, яка співіснує з іншою не інтеркальованою фазою діоксиду титану, на початку розряду, або ж з іншою інтеркальованою фазою.

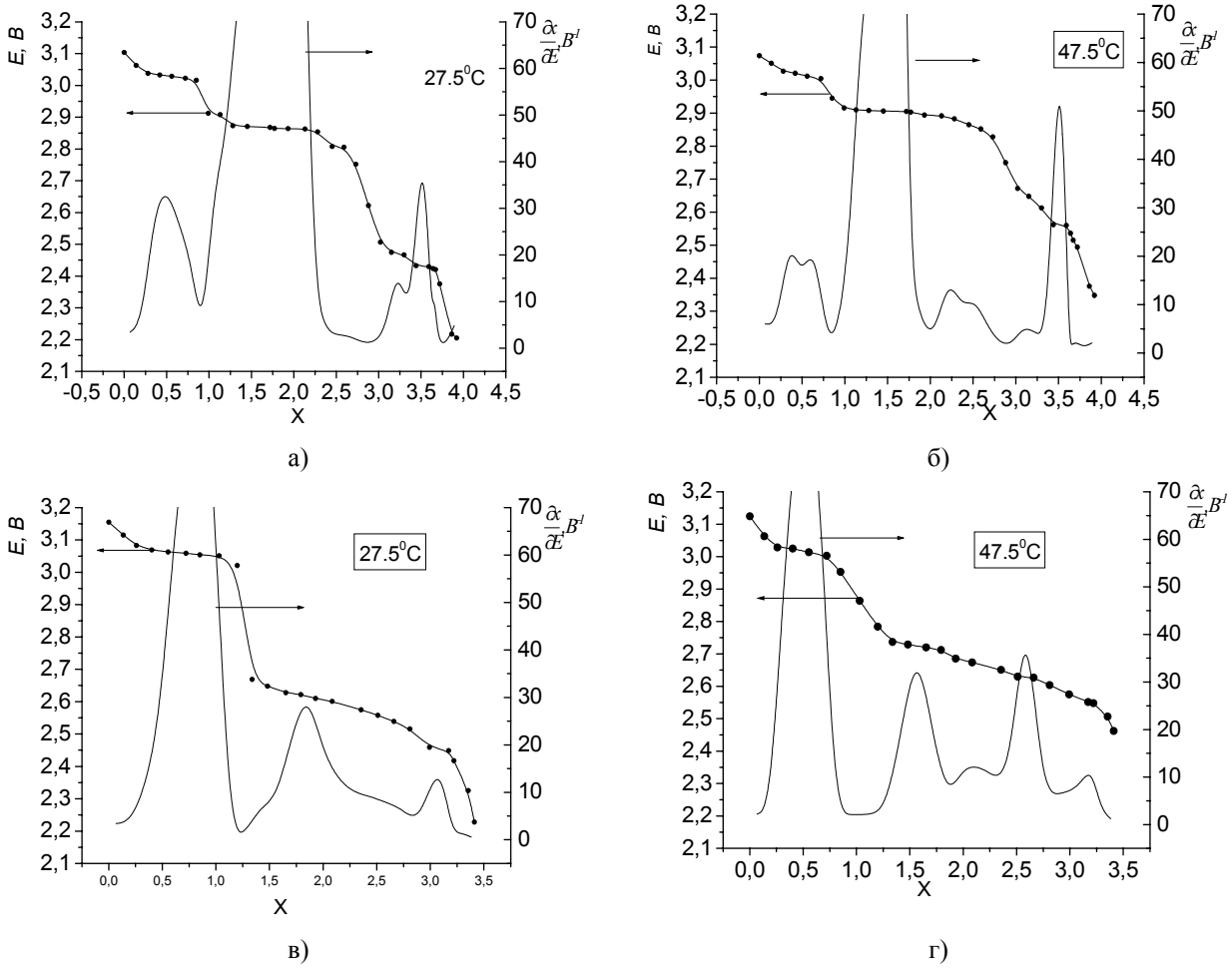

Рис. 3. Залежність електрорушійної сили та диференціальної ємності електрохімічних комірок від концентрації впровадженого літію при різних температурах, виготовлених на основі вихідного TiO_2 та лазерно опроміненого TiO_2.

Внаслідок лазерного опромінення відбувається зсув даного інтервалу вліво по концентраційній осі, та його звуження до $0{,}6 < x < 1$ $\frac{\partial x}{\partial E} = f(x)$. Аналогічна картина спостерігається при зростанні температури до 47,5°C, при який нескінчені розриви спостерігаються в областях $1{,}1 < x < 1{,}7$ та $0{,}35 < x < 0{,}65$. Для даного TiO_2 в околі x = 0,5 і 3,5 та x =1,85 і 3,065 на зазначених кривих спостерігаються скачки на залежності $\frac{\partial x}{\partial E} = f(x)$ (рис. 3), які найвірогідніше пов'язати з фазовими переходами II роду типу "порядок–безпорядок" в "гостьовій" підсистемі, що зумовлені перезаселенням "гостьового" літію з тетраедричних позицій в октаедричні.

З графіків залежності зміни ентропії ΔS від кількості впровадженого літію (рис. 4 та 6) і температури (рис. 5 і 7) в інтервалі $0 < x < 1{,}5$ для вихідного TiO_2 та в інтервалі $0 < x < 1{,}2$ для лазерно опроміненого TiO_2 видно, що зміна ентропії є від'ємною у вказаному інтервалі. Крім того, спостерігається стрибкоподібна зміна ΔS, яка характерна для фазового переходу першого роду. Ріст "гостьового" навантаження призводить до збільшення величини ΔS, імовірно за рахунок зростання кількості коливних ступеней вільності інтеркаланта, що сигналізує про розпорядкування інтеркальованої матриці TiO_2 в інтервалі $1{,}5 < x < 4$ (рис. 4 і 6).

Аналіз складної інтегральної картини розподілу елементів в тонких приповерхневих областях, отриману з використанням ВІМС, представлено на рис. 8 з врахуванням того факту, що досліджувані зразки є полікристалічними дрібнодисперсними системами, і тому при проведенні пошарового аналізу можна говорити про чисто якісний, усереднений по всій досліджуваній поверхні зразка характер розподілу компонент.

Було проведено мас-спектрометричне дослідження структури матеріалу-"господаря" TiO_2 із різним ступенем впровадження літію ($0 < x < 4{,}0$) та встановлено, що розподіл Li по товщині приповерхневого шару має вигляд, схематично наведений на рис. 9.

Максимум інтенсивності мас-лінії іону Li в початковий момент травлення (ділянка I на рис. 9) найімовірніше зумовлена впливом на коефіцієнт розпилення та зарядовий стан розпилених компонент оксидного стану поверхні та адсорбованими тут неконтрольованими домішками. В межах похибки

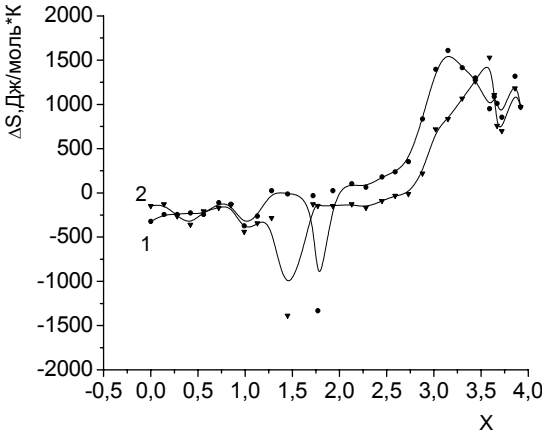

Рис. 4. Залежність зміни ентропії розчинення літію в вихідному TiO_2 від його концентрації при 27,5°С (крива 1) та 47,5°С(крива 2).

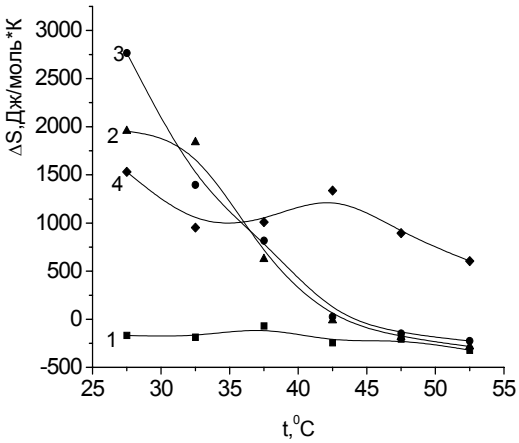

Рис. 5. Температурна залежність зміни ентропії розчинення літію в лазерно опроміненому TiO_2 для різних концентрацій іонів літію: 1-х = 0,56; 2-х = 1,72; 3-х = 2,13 та 4 –х = 3,59.

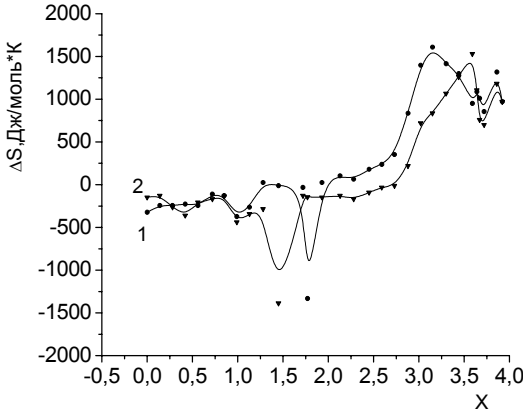

Рис. 6. Залежність зміни ентропії розчинення літію в лазерно опроміненому TiO_2 від його концентрації при 27,5°С (крива 1) та 47,5°С (крива 2).

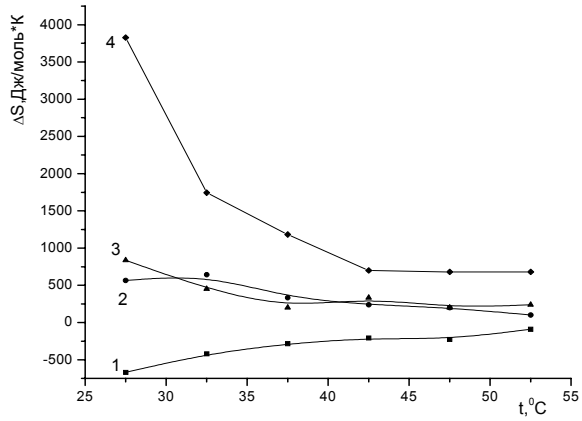

Рис. 7. Температурна залежність зміни ентропії розчинення літію в лазерно опроміненому TiO_2 для різних концентрацій іонів літію: 1-х = 0,55; 2-х = 1,481; 3-х = 2,51 та 4 –х =3,41.

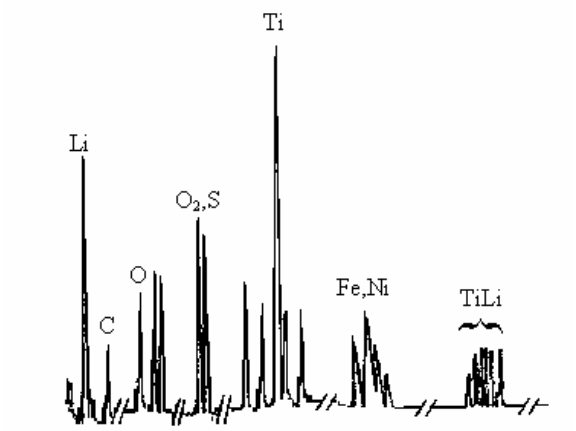

Рис. 8. Типовий вигляд мас-спектру, отриманого при дослідженні інтеркальованого літієм TiO_2.

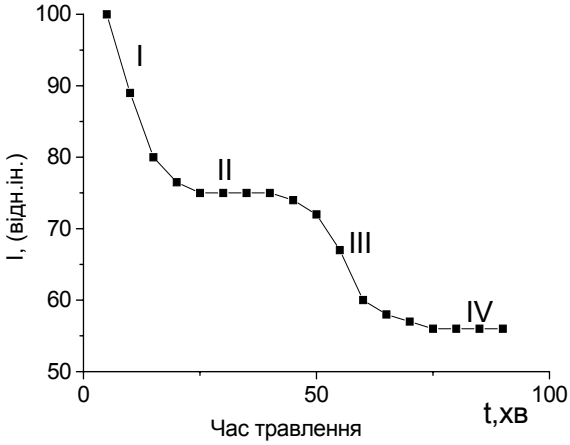

Рис. 9. Залежність інтенсивності мас-лінії Li інтеркальованого в "гостьову" структуру TiO_2 (1100°С) від часу іонного травлення.

для всіх досліджуваних зразків ця область має приблизно однакову товщину в межах 20-30 нм. На цих же глибинах інтенсивність мас-піків адсорбованих на поверхні Na, Ca, N спадає до мінімального значення, практично до рівня фону. На цих же глибинах інтенсивність лінії Ti із мінімального значення поблизу поверхні виходить на насичення і надалі залишається практично незмінною. За виключенням тонкого перехідного шару, в об'ємі самого TiO_2 інтеркальований літій розподілений просторово-однорідно.

З метою оцінки експлуатаційних параметрів (питомої ємності $C_п$ і питомої енергії $E_п$) літієвих елементів, катодом в яких виступала суміш анатазу і рутилу в співвідношенні 7 : 3, були виготовлені відповідні електрохімічні комірки, результати дослідження яких наведені у табл. 2.

Таблиця. 2

Розрядні характеристики електрохімічних комірок, виготовлених на основі вихідного і лазерно опроміненого нанодисперсного TiO_2

Матеріал	x	$C_п$, А·год/кг	$E_п$, Вт·год/кг
TiO_2 вихідний	3,95	1320	2700
TiO_2 лазерно опромінений	3,41	1140	2490

IV. Висновки

1. Встановлено, що в процесі електрохімічної інтеркаляції іонами літію в діоксиді титану спостерігається утворення гетерофазних станів у відповідних концентраційних інтервалах. Збільшення температури процесу призводить до звуження вказаних інтервалів, анологічний ефект досягається при імпульсному лазерному опромінені вихідного TiO_2. Крім того лазерне опромінення матеріалу призводить до невеликого підвищення розрядної напруги даної електрохімічної комірки, але зменшує ступінь впровадженого літію.

2. Встановлено, що при низьких ступенях електрохімічного інтеркалювання $x = 0 \div 1,5$ весь літій однорідно розподілений в об'ємі інтеркалату. Ріст ступеня інтеркалювання до $x = 1,6 \div 4,5$ при високих густинах струму катодної поляризації призводить входження іонів літію в об'єм діоксиду титану (10 % на одну формульну одиницю матриці діоксиду титану) та зумовлює утворення градієнта концентрації літію в напрямку електричного поля, блокування подальшої інтеркаляції та виникнення і росту товщини пасивного поверхневого шару, сформованого іонами літію.

3. Вказано на можливість застосування вихідного і лазерно опроміненого пірогенного діоксиду титану (суміші анатазу і рутилу у співвідношенні 7:3) в якості катодного матеріалу для гальванічних літієвих джерел струму.

Робота виконана в рамках проекту №1709 УНТЦ.

Остафійчук Б.К. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій, проректор з наукової роботи;
Ільницький Р.В. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Будзуляк І.М. – кандидат фізико-математичних наук, докторант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Григорчак І.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій
Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Мандзюк В.І. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Угорчук В.В. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

[1] M.K Aydinol, A.F .Kohan, G. Ceder. Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides // *Phys. Rev. B*, **56** (3), pp. 1354-1365 (1997).
[2] C.S. Wang, G.T. Wu, W.Z. Li. Lithium insertion in ball-milled graphite // *Journal of Power Sources*, **76**, pp. 1-10 (1998).
[3] J. Rouxel, R. Brec. Low–dimensional chalcogenides as secondary cathode materials: Some geometrical and electronic aspects // *Annu. Rev. Matter. Sci. - Palo Alto*, pp.137–162 (1986).
[4] А.В. Куранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов и др. Влияние интеркаляции 3d – елементами на структуру и физические свойства титана M_xTiSe_2 (M=Cr, Fe, Co) // *ФТТ*, **42** (11), сс.2029–2032 (2000).
[5] Н.В. Коровин. Электрохимическая интеркаляция структура интеркалируемых материалов и её изменение // Электрохимия, **34** (7), сс. 741–747 (1998).
[6] S. Yanagida, T. Kitamura, M. Kohmoto. Electron Transport in Nano-structured TiO_2 Electrodes for Improvement of Dye-sensitized Solar Cells // *Electrochemistr* , **70**, pp.399-401 (2002).
[7] Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко, П.Г. Кашкаров и др. Микроволновая фотопроводимость в нанокристаллическом пористом оксиде титана при импульсном лазерном возбуждении // *ФТП*, **36** (3) сс. 338 –343.(2002).

[8] S. Nishimura, N. Abrams, A. Bradley Lewis et. al. Standing Wave Enhancement of Red Absorbance and Photocurrent in Dye–Sensitized Titanium Dioxide Photoelectrodes Coupled to Photonic Crystals// J. *Am. Chem. Soc.*, **125** pp. 6306–6310 (2003).
[9] K. Akiyama, N Toyama., K .Muraoka Configurational Observation of Titanium Oxide Pigment Particles // *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (4), pp. 1071-1144 (1998).
[10] J. Muscat and N. M. Harrison, Fist-principles study of potassium adsorption on TiO_2 surfaces, // *Physical Review B*, **59** (23), pp.15457-15463 (1999).
[11] І.Ф. Миронюк, В.В. Лобанов, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак, Р.В. Ільницький, Р.П. Лісовський. Інтеркаляція літію в TiO_2: енергетичний рельєф, вплив на електронну структуру та особливості термодинаміки процесу // *Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика*. Випуск 1, сс. 61-72 (2000).
[12] Н.В. Коровин. Электрохимическая интеркаляция в катодные материалы. Электродные потенциалы // *Электрохимия*, **34**(7), сс. 748-754 (1998).
[13] Н.В. Коровин. Интеркаляция в катодные материалы. Коэффициент диффузии лития // *Электрохимия*, **35**(6), сс. 748-754(1999).
[14] M.V. Koudriachova, N.M. Harrison, S.W. Leeuw. Effect of Diffusion on Lithium Intercalation in Titanium Dioxide // *Phys. Rev. Lett*., **86**, pp.1275-1278 (2001).
[15] M.V. Koudriachova, N.M. Harrison, S.W. de Leeuw. Density – functional simulations of lithium intercalation in rytile. // *Physical Review B*, **65**,pp. 235423–1 – 235423–15 (2002).
[16] И.А. Кедринский, В.Е. Дмитренко, Ю.М. Поваров, И.И. Грудянов. *Химические источники тока с литиевым электродом*. Изд-во Красноярского ун-та, Красноярск. 247 с. (1983).
[17] А.В. Чуриков, В.А. Зобенкова, К.И. Придатко. Внедрение лития в пленки диоксида титана из пропиленкарбонатного раствора // *Электрохимия*, **40** (1), сс. 74-80 (2004).
[18] A. Stashans, S. Lunell, R. Bergström, A. Hagfeldt, S.E. Lindquist. Theoretical study of lithium intercalation in rutile and anatase // *Phys. Rev. B.*, **53**, pp. 159-170 (1996).
[19] W.C. Mackrodt. First principles Hartree-Fock description of lithium insertion in oxides: I The end members TiO_2 and $LiTiO_2$ of the system $LixTiO_2$ // *Journal Of Solid State Chemistry*, **428**, pp. 142-153 (1999).
[20] Минералы / Под ред. Ф.В. Чухрова, Э.М. Бондштедт-Куплетской. 2, 2. Наука, М. сс. 239, 287 (1965).
[21] Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. Под редакцией В.А Франк – Каменецкого. Ленинград, «Недра», 1975,с. 400.
[22] Harada S., Tamaki S. EMF measurements on hydrogenated palladium alloys and their thermodynamic properties // *J. Phys. Soc. Japan*, **54**(1), pp. 1642-1647 (1985).

B.K. Ostafiychuk, R.V. Ilnytskyy, I.M. Budzulyak, I.I. Grigorchak, I.F. Muronyuk, V.I. Mandzyuk, V.V. Ugorchuk

Lithium Intercalation Peculiarities of Initial and Laser Pulsed Nanodispersed TiO_2

Precarpathion National University named after V. Stefanyk,
Shevchenko Str.,57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, e-mail: Roman_Ilnittsky@rambler.ru, phone: +(03422) 59-60-75

The thermodynamics peculiarities of current origin in the cathode made on the basis initial and laser pulsed nanodispersed titania are explored by the method of chemical potential spectroscopy. It is set, that the formation of the heterophase states takes place in some concentration intervals during intercalation process in the explored materials. Possibility of the use of nanodispersive titania as cathode material for the lithium power sources is marked.