

В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, І.Ф. Миронюк

Струмоутворення у літєвих джерелах з катодом на основі гідратованого діоксиду титану

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

Досліджено процеси струмоутворення літєвих джерел електричної енергії з катодом на основі наночастинок діоксиду титану різної кристалічної модифікації (анатаз або рутил), а також його гідратованих форм у вигляді метатитанової або ортотитанової кислоти.

Показано, що експериментальні гальванічні елементи при розряді до напруги 1,5 В у гальваностатичних умовах струмом густиною C/250 проявляють аномальну енергетичну спроможність не тільки за рахунок інтеркаляційних процесів вкорінення йонів літію у структуру наноматеріалу, але й в результаті формування на поверхні катоду літійвмісних фаз з продуктів взаємодії йонів літію з води.

Виявлено, що електрохімічній чарунці на основі гальванічної пари літій | 1М розчин LiBF₄ в γ -бутиролактоні | нанорозмірний анатаз, основну енергетичну спроможність катоду літєвого джерела струму забезпечує електрохімічне формування гідроксиду та оксиду літію від взаємодії дисоційованої води з Li⁺, яка вивільнилась із структури TiO₂ під час вкорінення йонів літію у структуру анатазу. У випадку застосування наночастинок рутилу стрижневидної морфології в якості основи катодної композиції гальванічного елемента процеси струмоутворення відбуваються аналогічно, як і для анатазу, але додатково йде ще й синтез карбонату літію, який розкладається під дією фтористоводневої кислоти HF до LiF та H₂CO₃.

Більш складний стадійний характер зміни величини коефіцієнта дифузії Li⁺, як показника механізму струмоутворюючої реакції у літєвому джерелі струму, фіксується для гідратованих форм діоксиду титану, що пов'язаний не лише з електрохімічними процесами інтеркаляції йонів літію у структуру наноматеріалу, але й з йонним обміном у випадку H₂TiO₃ · 0,3H₂O та електростатичною адсорбцією для H₄TiO₄ · 0,4H₂O.

Найвище значення енергетичної спроможності літєвого джерела електричної енергії з катодом на основі наноаморфної метатитанової кислоти з шаруватою структурою забезпечене наступними стадіями електрохімічних процесів струмоутворення: адсорбцією йонів літію на поверхні H₂TiO₃; формуванням твердотілого пасиваційного покриття з Li₂CO₃, LiOH та LiF; йонним обміном Li⁺ з протонами метатитанової кислоти; регенерацією солі електроліту надлишковою кількістю йонів водню і коагуляцією електрохімічно утвореного гідроксиду літію до оксиду літію.

Ключові слова: літєве джерело електричної енергії, гальванічний елемент, процеси струмоутворення, електрохімічна інтеркаляція, йонний обмін, синтез літійвмісних фаз.

V.L. Chelyadyn, V.O. Kotsyubynsky, I.F. Myronyuk

Current Generation Processes of Lithium Sources with Cathode on the base of Hydrated Titania

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

The current processes of lithium electric energy sources with the cathode based on titanium dioxide nanoparticles with different crystalline modifications (anatase or rutile), and its hydrated forms as metatitanic or orthotitanic acid have studied.

Shown that the experimental galvanic elements in the discharge voltage to 1,5 V in galvanostatic conditions of current density C/250 show anomalous energy capacity that is not by intercalation processes of lithium ions insertion in nanomaterial structure, as a result of formation in cathode surface lithiumcontaining phases from the reaction product of lithium ions and water.

Revealed that electrochemical cell on the base of the galvanic pair Li | 1M solution LiBF₄ in γ -butyrolactone | nanosized anatase, the main of cathode energy capacity of lithium current source provides electrochemical formation of lithium hydroxide and lithium oxide from the interaction of dissociated water with Li⁺, which removal from TiO₂ with the lithium ions insertion in the anatase structure. In the case of rutile nanoparticles with needle-like morphology as the basis of galvanic elements cathodic composition current processes are the same as for anatase, but goes even further synthesis of lithium carbonate formation.

A more complex phasic nature of the Li^+ diffusion coefficient as the index of current generation reactions is fixed hydrated forms of titanium dioxide that is associated not only with the electrochemical processes of intercalation of lithium ions in the nanomaterial structure, but also from ion exchange in the case of $\text{H}_2\text{TiO}_3 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ and electrostatic absorbance for H_4TiO_4 .

Highest energy capacity of lithium source of electrical energy from the cathode on the basis of X-ray amorphous metatitanic acid with layered structure is provided with multiple stages of the current generation processes, namely adsorption of lithium ions on the surface H_2TiO_3 , forming solid passivation coating with Li_2CO_3 , LiOH and LiF , ion exchange of Li^+ with protons of metatitanic acid, regeneration salt electrolyte of excess hydrogen ions and coagulation electrochemically formed lithium hydroxide to oxide.

Key words: lithium source of electric energy, galvanic element, current generation processes, electrochemical intercalation, ion exchange, synthesis of lithium-containing phases.

Стаття постуила до редакції 10.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

1. Створення автономних джерел електричної енергії з високою відновлювальною енергетичною спроможністю є найважливішим завданням сучасного матеріалознавства [1–3]. Прогнозується одержання нових електродних матеріалів із підвищеною питомою енергетичною ємністю, стабільних щодо структурної деградації у циклах зарядження / розрядження джерела струму [4]. Інший напрямок новітніх досліджень – вдосконалення відомих електродних матеріалів, а саме – одержання наноструктурних неорганічних речовин та композитів на їх основі з контрольованою морфологією наночастинок і наперед заданою атомною будовою [5–7].

2. Перспективними щодо вказаних вище застосувань розглядаються порошкові оксидні матеріали з частинками нанометричного розміру, в яких у процесі струмоутворення літійового джерела струму (ЛДС) ефективно використовуються як поверхневі, так і об'ємні позиції для локалізації йонів літію [7]. Окрім того, оксидний наноматеріал повинен мати стабільну структуру з міцним остовом, яка після накопичення дефектів впродовж десятків циклів зарядження / розрядження під типовою густиною струму забезпечуватиме стабільну енергетичну ефективність ЛДС [8].

3. Для створення ефективного літійового джерела струму необхідно розв'язати комплексну проблему матеріалознавства на межі неорганічної хемії, кристалохемії, хемії твердого тіла, електрохемії, фізичної хемії неводних розчинів, органічної хемії та хемії високомолекулярних сполук [9].

4. Порошковий діоксид титану (TiO_2) демонструє високу енергетичну спроможність під час використання його в якості електродного матеріалу ЛДС [10].

Теоретично розрахована максимальна питома енергетична ємність електродного матеріалу літійового джерела струму на основі діоксиду титану складає $335 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ [11]. Автори [11] виявили, що в процесі електрохемічної інтеркаля-

ції йонів літію у TiO_2 здійснюється утворення фази LiTiO_2 .

Проведені нами дослідження енергетичної спроможности нанодисперсного діоксиду титану дозволили з'ясувати, що питома енергетика даного матеріалу значно перевищує аналітично визначені показники [12].

Цікавим є те, що із зростанням дисперсности частинок TiO_2 і відповідно ступеня гідратованости матеріалу, його енергетична спроможність зростає. Так, для анатазних наночастинок із загальною формулою $\text{TiO}_2 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ питома енергетична ємність складає $800 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ [13], а для рутильного наноматеріалу – $1100 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ [14]. Зафіксована нами питома енергетична ємність ЛДС з катодом на основі пірогенного діоксиду титану при розряді даного джерела у гальваностатичному режимі до 1,5 В (густина струму $\sim 6,5 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$) становила близько $3400 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ [12]. За аналогічних умов розряду гальванічного елементу, в якому основою катодної композиції була наноаморфна гідратована форма TiO_2 метатитанова або ортотитанова кислота, спостерігали досягнення питомої енергетичної ємности відповідно на рівні 2800 та $800 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ [15–16].

5. Отже, у даній роботі поставили за мету провести комплексне вивчення струмоутворення модельних літійових джерел струму в катодах на основі діоксиду титану, який являв собою нанокристаліти анатазу чи рутилу або наноаморфні гідратовані форми, а саме метатитанова чи ортотитанова кислота. Дослідження стосувались кінетики вкорінення йонів літію у структуру катодних матеріалів та з'ясування перебігу електрохемічних реакцій на поверхні нанорозмірних частинок електродного матеріалу.

I. Експериментальна частина

1.1. Одержання дослідних зразків TiO_2 .

1. Титановмісним прекурсором під час одержання ультрадисперсного TiO_2 та його гідратованих форм служив тетрахлорид титану (TiCl_4), фірми Merck. Він містив 99,9 % мас.

основної речовини, а його густина за температури 293 К становила $1,73 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Процес синтезу дослідних зразків діоксиду титану передбачав спочатку гідроліз охолодженого тетрахлориду титану (температура нижче 268 К) у хлористоводневій кислоті (36 % водний розчин HCl), у результаті якого отримували розчин гідрокомплексних йонів $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{4+}$ (загідролізований продукт володів $\text{pH} \sim -3,5$). Масове співвідношення між TiCl_4 та H_2O становило 1,4 : 1,0.

2. Під час одержання наночастинок анатазу загідролізований продукт розкисляли NaHCO_3 . У лужному реакційному середовищі ($\text{pH} \sim 8,0-10,0$) відбуваються зміни хемічного складу та заряду титановмісних гідрокомплексів. За таких умов із гідрокомплексів $[\text{Ti}(\text{OH})_5(\text{OH}_2)]^-$ за температури 313–333 К на протязі 2–4 год. утворювалися еліпсоїдні наночастинки анатазного діоксиду титану (дослідні зразки 1, 2).

3. У кислому реакційному середовищі $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ з $\text{pH} \sim 1,0$ (формували шляхом розкислення $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{4+}$ дистильованою водою та барботуванням CO_2), за температур 303–313 К на протязі 3–6 год. утворювалися стрижневидні наночастинки рутилу (табл. 1, дослідний зразок 3). Уведення етанолу $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ у реакційне середовище у кількості 10 або 30 % приводило до формування добре закристалізованих стрижневидних наночастинок рутилу (табл. 1, дослідні зразки 4 та 5).

Частинки TiO_2 відділяли від рідкого середовища за допомогою вакуум-фільтра, відмивали

дистильованою водою від йонів Cl^- , Na^+ та висушували до постійної маси за температури 423 К.

4. Для синтезу метатитанової кислоти H_2TiO_3 (табл. 1, дослідний зразок 6) конденсаційний процес утворення частинок Na-титанату забезпечували введенням у титановмісний прекурсор $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ гарячого водного розчину NaOH (температура $\sim 353 \text{ К}$).

Відмивку синтезованого продукту від адсорбованих речовин маточного розчину здійснювали з використанням дистильованої води. Процес відмивки припиняли при відсутності у промивній воді йонів хлору та натрію.

5. Заміщення йонів натрію на йони водню у сформованому суспензійному матеріалі проводили шляхом її підкислення соляною кислотою до $\text{pH} = 3,5-4,0$ і витримували за кімнатної температури на протязі 8 год. Після цього частинки із суспензії осаджували за допомогою центрифуги і повторно відмивали дистильованою водою від йонів хлору.

6. Для одержання H_2TiO_3 у вигляді сухого порошкового матеріалу суспензію концентрували з допомогою вакуум-фільтра і висушували за температури 378 К на протязі 1 год.

7. Конденсаційний процес для формування ортотитанової кислоти H_4TiO_4 (табл. 1, дослідний зразок 7) здійснювали шляхом змішування порошкового NaHCO_3 з реакційним середовищем прекурсора, що спричинило зростання pH із мінусового значення до 5 - 6 без різкого зростання температури (від 278 К до 298 К на протязі 1 год.).

Таблиця 1

Фізико-хемічні властивості дослідних зразків

Номер дослідного зразка	$S_p, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Фазовий склад	Форма та розміри ОКР, нм	Розміри проточастинок за TEM, нм	Ступінь гідратованості TiO_2 , % мас.	Вміст CO_3^{2-} та HCO_3^- груп, %	Узагальнена формула матеріалу
1	118	анатаз	еліпсоїди, 5×7	10×15	6,7	0,2	$\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$
2	14	анатаз	призми, ~ 130	$80 \div 300$	0,3	0,1	$\text{TiO}_2 \cdot 0,02\text{H}_2\text{O}$
3	165	рутил	стрижні, 3×8	3×15	9,2	1,2	$\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$
4	61	рутил	стрижні, 5×12	6×235	5,0	2,5	$\text{TiO}_2 \cdot 0,24\text{H}_2\text{O}$
5	10	рутил	стрижні, 10×25	$15 \times 50 \div 200$	3,0	1,3	$\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$
6	240	-	-	$9 - 15$	21,6	5,7	$\text{TiO}_2 \cdot 1,03\text{H}_2\text{O}$
7	310	-	-	$3 - 5$	35,3	1,5	$\text{TiO}_2 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$

Відмитий та відділений від води продукт висушували за температур 291–297 К у ексикаторі, в якому частина об'єму була заповнена

попередньо дегідратованим силікагелем.

1.2. Методи дослідження будови та електрохемічних властивостей дослідних зразків

TiO₂.

1. Термічну дегідратацію синтезованих матеріалів вивчали методом дериватографії на синхронному термоаналізаторі NETZSCH STA 449 F3 Jupiter за швидкості нагріву 10 град. · хв.⁻¹

2. Питому поверхню (S_n) синтезованих порошкових матеріалів вимірювали методом адсорбції аргону з потоку аргон-гелієвої суміші за температури 77,2 К, використовуючи для обліку об'єму адсорбованого газу хроматограф. Похибка вимірювання не перевищувала 6%. Для уточнення значень S_n наноматеріалів додатково здійснювали вимірювання за допомогою порометра Quantachrome NOVA 2200e.

3. Морфологію частинок TiO₂ та катодних матеріалів ЛДС на їх основі досліджували методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) на приладах JEM-100 CX II та JSM 2100F з приставкою для енергодисперсійної спектроскопії JED-2300F. Прискорююча напруга під час роботи мікроскопу становила 100 кВ та 200 кВ відповідно.

4. Інфрачервоні спектри дослідних зразків реєстрували за допомогою Фур'є-спектрометра Thermo Nicolet. Для цього наважку зразка (4 мг) змішували з KBr у співвідношенні 1:100, подрібнювали у вібраційному млинку 10 хв. Із приготовленої суміші пресуванням формували прозору платівку розміром 20 x 5 мм².

5. X-променевофазову аналізу (ХФА) досліджуваних матеріалів проводили з використанням дифрактометра ДРОН-4-0,7 у випромінюванні мідного аноду. Фокусування X-променів здійснювалось за схемою Бреґга-Брентано.

В якості базового зразка використали діоксид титану з розмірами кристалітів 3-10 мкм (фірма SIGMA-ALDRICH, США). Повна ширина на половині висоти його дифракційного рефлексу для кута 2θ = 26,634° становила 0,367.

6. Повнопрофільна рйтвелдівська аналіза отриманих дифрактограм TiO₂ виконувалася з використанням програмного забезпечення FULLPROF, в якому симуляційне відтворення форми ОКР здійснювали за методикою Рйтвелда [16]. Оскільки рефлекси на дифрактограмах досліджуваних матеріалів та базового зразка є згортокою компонентів у формі аналітичних функцій Гавса та Лоренца, тому уширення дифракційних рефлексів, яке зумовлене впливом дисперсності зразка, є лінійною комбінацією сферичних гармонік.

Вклад розміру та форми ділянок когерентного розсіювання матеріалу β_n в інтегральну ширину рефлексу з дифракційним вектором \vec{H} розраховували за формулою:

$$\beta(\vec{H}) = \frac{\lambda}{\cos\theta} \sum_{hkl} a(hkl) \{y(hkl)[\Theta(\vec{H}, \Phi(\vec{H}))]\}, \quad (1)$$

де $\{y(hkl)[\Theta(\vec{H}, \Phi(\vec{H}))]\}$ – дійсні частини сферичних гармонік, розрахованих за методикою [17];

$\Theta(\vec{H}), \Phi(\vec{H})$ – сферичні координати вузла оберненої ґратки на поверхні сфери Евальда з радіусом $|\vec{H}| = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$;

a(hkl) – числові коефіцієнти які визначалися за Лаве-класом симетрії кристалічної ґратки досліджуваного матеріалу.

Апроксимацію дифракційного профілю рефлексів здійснювали суперпозицією псевдо-Войтівських функцій за методикою Томсона-Кокса-Гастінга [18].

7. Дослідні макети електрохімічних джерел на основі гальванічної пари металічний літій | катод складали за трьохелектродною схемою у рукавичному боксі з аргоном, де вміст парів води і кисню не перевищували 5 мільйонних часток.

8. Поляризаційний і порівняльний електроди розміром 10 × 5 × 0,5 мм виготовляли з металевого літію, а катод формували шляхом намащування робочої суміші на нікелеву сітку з подальшим ущільненням суміші за допомогою пресу. Робоча суміш містила 10 % ацетиленової згури (струмопровідна домішка), 2 % ПТФЕ (зв'язуюча речовина) та 88 % катодного матеріалу (одна з синтезованих кристалічних форм TiO₂ або його наноморфні форми у вигляді метатитанової або ортотитанової кислот). Для вилучення з катодного матеріалу тільки фізично адсорбованої води його висушували у сушильній шафі за температури 378 К на протязі 3 год. Електроди поміщали у скляний бюкс, наповнений неводним електролітом на основі апротонного розчинника (1М розчин LiBF₄ у γ - бутиролактоні).

9. Кінетичні процеси інтеркаляції йонів літію у структуру TiO₂, формування літійвмісних фаз на поверхні наночастинок катодного матеріалу при розряді експериментального ЛДС до напруги 1,5 В досліджували методом спектроскопії електродного імпедансу (CEI) за допомогою амплітудно-частотного аналізатора Autolab PGSTAT 30 (ECONEMIE, Голляндія), який був укомплектований модулем FRA 4.9.005. Даний пристрій був використаний також для реєстрації та запису циклічних вольтамперограм зі швидкістю розгортки потенціалу 10⁻⁴ В · с⁻¹. Годографи імпедансу знімалися у координатах Найквіста z' - z'', де z' = -ImZ і z'' = ReZ – уявна та дійсна складова імпедансу Z відповідно.

10. Під час моделювання електрохімічних процесів струмоутворення в ЛДС використовували експериментальні результати CEI. З цією метою будували еквівалентну електричну схему (ЕЕС), яка містила елементи, що відповідають реальним фізичним процесам у досліджуваній електрохімічній системі при зміні частоти струму на межі електрод / електроліт (ν = 10⁻³ – 10⁶ Гц).

Розрахунок параметрів ЕЕС здійснювали за допомогою комп'ютерної програми Zview 2.2 (Scribner Associates Inc., США). Підбір елементів ЕЕС проводили шляхом оптимізації її параметрів та мінімізації середньоквадратичного відхилення модуля виміряного імпедансу від модуля імпедансу, розрахованого для вибраної еквівалентної схеми.

11. Розрахунок величини коефіцієнта дифузії йонів літію (D) у катодний матеріал здійснювали за рівнянням [19]:

$$D = \frac{(dE / dq)^2}{4\pi f \rho^2 (\text{Im}Z)^2}, \quad (2)$$

де $\text{Im}Z$ пов'язана з частотою струму f залежністю

$$-\text{Im}Z = W\sqrt{4\pi f}. \quad (3)$$

Зв'язок між E та x визначається з квазірівновагової розрядної кривої, тобто залежності E від величини перенесеного через зовнішнє коло електричного заряду q . Очевидно, що

$$dq = dxnF / \rho, \quad (4)$$

де ρ – густина активного матеріалу катоду.

Витрата йонів літію в електрохімічному процесі ЛДС (x) визначали за рівнянням:

$$x = (nF)^{-1} \frac{MIt}{m}, \quad (5)$$

де n – кількість електронів, що задіяна в окисаційно-відновних реакціях за участю одного атому літію;

F – стала Фарадея (96484,56 Кл/моль);

M – молярна маса активної основи катоду;

m – маса активної основи катоду;

I – струм;

t – час розрядження електричного джерела.

Параметр x фактично вказує на кількість хемічних еквівалентів літію, що задіяні у процесі струмоутворення.

Із рівняння (5) витікає формула для розрахунку питомої електричної ємності катодного матеріалу (P) як основного показника енергетичної спроможності катоду:

$$P = nF \frac{x}{M}. \quad (6)$$

Для встановлення енергетичної спроможності катоду, розрядження дослідних літєвих джерел струму здійснювали у гальваностатичному режимі за густиною струму $20 \text{ мкА} \cdot \text{г}^{-1}$ ($C/250$) до напруги $1,5 \text{ В}$ як нижньої межі електрохімічного «вікна» гальванічного елемента з літєвим анодом.

Зйомку годографів імпеданса проводили після крокового відключення дослідного електрохімічного джерела струму від навантаження і його релаксації на протязі 12 год. (крок = $0,05x$).

12. Морфологію та хемічний склад катодного матеріалу після електрохімічного вкорінення літію досліджували шляхом розміщення електроду в олеїновій кислоті за подальшою його

дегазацією у вакуумній камері ТЕМ.

II. Результати та обговорення

1. Комплексні дослідження кінетики електрохімічного вкорінення йонів літію у структуру електродного матеріалу та електрохімічних реакцій на поверхні катоду ЛДС здійснено насамперед за допомогою імпедансної спектроскопії.

У цілому проаналізувавши спектри імпедансу, виявлено, що у літєвих джерелах електричної енергії процеси струмоутворення відбуваються не тільки за рахунок вкорінення йонів літію у структуру наноматеріалів, але й у результаті формування на поверхні катоду літєвмісних фаз.

Приведені на рис. 1 розрядні криві ЛДС з катодом на основі анатазного TiO_2 засвідчують залежність енергетичної ємності катодного матеріалу від розрядного струму та ступеня гідратованості катодного матеріалу. Із зростанням величини розрядного струму енергетична спроможність джерела зменшується. Водночас наявність структурної води у катодному матеріалі сприяє зростанню його енергетики.

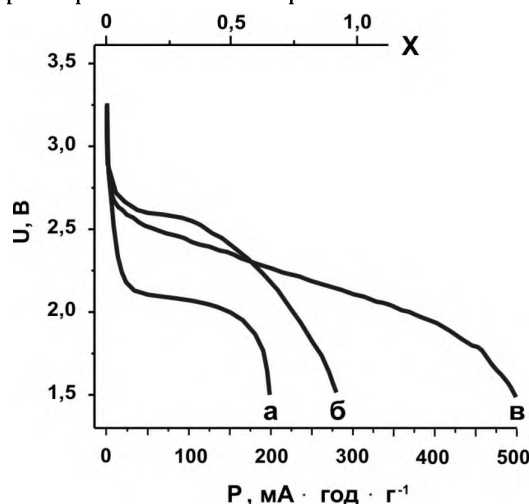


Рис. 1. Розрядні криві ЛДС, що відображають процес електрохімічного вкорінення йонів літію у катод на основі слабогідратованого анатазу $\text{TiO}_2 \cdot 0,02\text{H}_2\text{O}$ (зразок 2) струмом 100 мкА (а) та 20 мкА (б), а також джерела з катодним матеріалом анатазний $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ (зразок 1) струмом 10 мкА (в).

При розрядженні ЛДС з катодом на основі нанорозмірного анатазу струмом у режимі $C/10$ (100 мкА) гальванічний елемент проявив питому енергетичну ємність $\sim 200 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ (рис. 1, а). Проте, плато напруги при $2,1 \text{ В}$ забезпечено не за рахунок інтеркаляційного механізму струмоутворення, а, ймовірно, через електрохімічний синтез гідроксиду літію, оскільки згідно [20–22], електрохімічна інтеркаляція йонів літію в анатаз характеризується тільки повільним спадом напруги від $1,7 \text{ В}$ до $0,02 \text{ В}$.

2. Гальваностатичний розряд літійового джерела струму з катодом на основі слабгідратованого анатазу струмом 20 мкА (C/250) забезпечив питому енергетичну ємність електрохімічного джерела $\sim 300 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ (рис. 1, б). Внесок у загальну енергетичну спроможність катоду ЛДС забезпечило карбонатне покриття анатазних наночастинок $\text{TiO}_2 \cdot 0,02\text{H}_2\text{O}$ за рахунок реакції електрохімічного утворення карбонату літію (Li_2CO_3). Подібний процес струмоутворення зафіксований авторами [23] при дослідженні літій-кисневого акумулятора. Напряга формування Li_2CO_3 становила 2,3–2,6 В.

Приведені на рис. 2, а зображення частинок анатазного TiO_2 (зразок 1) дозволяють виявити, що вони мають розмір 10–20 нм. Причому кожна частинка сформована із нанокристалів еліпсоїдної форми діаметром 3–6 нм і довжиною 4–10 нм.

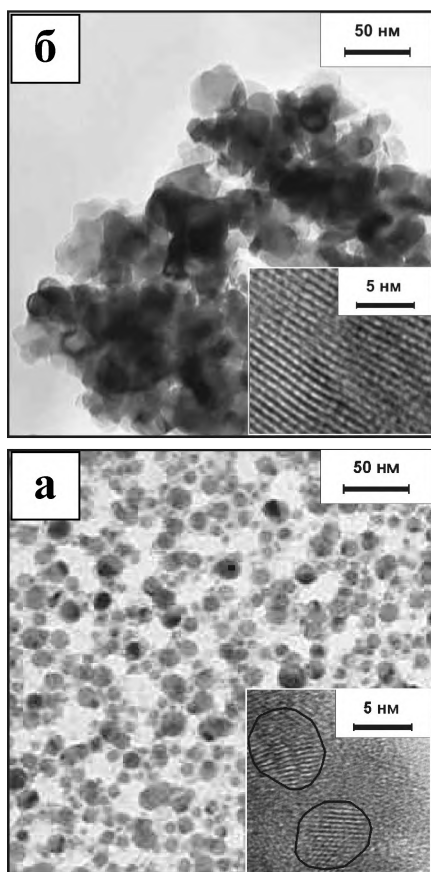


Рис. 2. Світлинні наночастинок анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ (зразок 1) до прожарювання (а) та після прожарювання (б) за температури 673 К (зразок 2).

Присутність на поверхні наночастинок синтезованого анатазу адсорбованої води та карбонатних груп підтверджують отримані ІЧ спектр (рис. 3) та дериватограма (рис. 4).

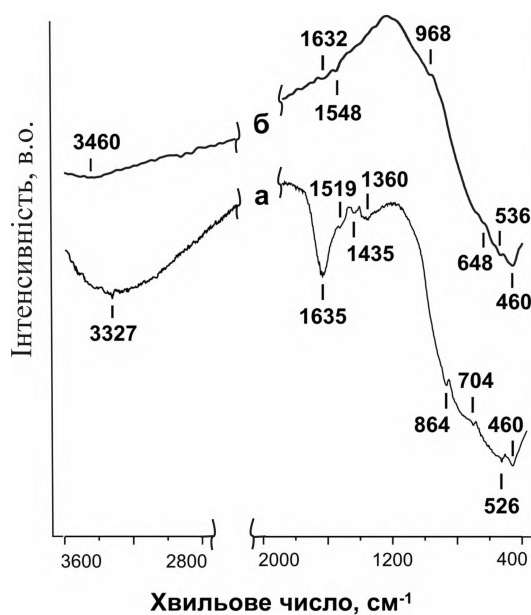


Рис. 3. ІЧ спектри анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ до прожарювання (а) та після прожарювання за температури 673 К (б).

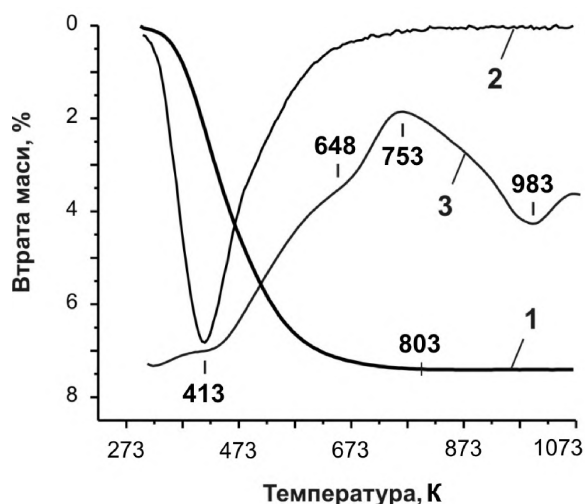


Рис. 4. Термогравіметрична (1), диференціально-термічна (2) та диференціально-термогравіметрична залежності, що отримані під час дериватографічної аналізи анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$.

ІЧ спектри анатазного TiO_2 (рис. 3) засвідчують наявність хемосорбованих карбонатних CO_3^{2-} та карбоксильних HCO_3^- груп [23] (смуги при 1548–1519; 1435; 1360 і 704 cm^{-1} та 648 і 864 cm^{-1} відповідно). Смуги при 3460–3327 та 1635–1632 cm^{-1} пов'язані з валентними та деформаційними коливаннями адсорбованих молекул H_2O [24]. Дериватографічні дослідження анатазу (рис. 4) дозволяють з'ясувати, що втрата маси порошкового матеріалу під час нагрівання до 1073 К пов'язана, головним чином, з вилученням капсульованої у структурі TiO_2 фізично адсорбованої води та гідроксильних груп. Максимальна швидкість вилучення води реєструється за температури 413 К (рис. 4, крива 2).

Молекули CO_2 , які є продуктом деструкції хемосорбованих карбоксильних груп, вилучаються з наноматеріалу в температурному інтервалі 633-803 К.

Вид характерних діаграм Найквіста для модельних ЛДС з катодами на основі анатазного діоксиду титану загальної формули $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ у діапазоні x від 0 до 0,75 наведено на рис. 5.

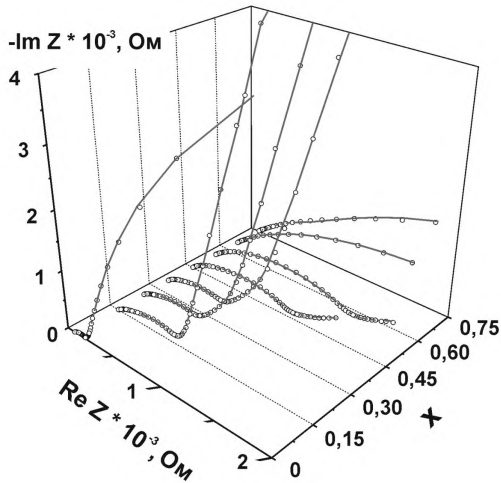


Рис. 5. Діаграми Найквіста ЛДС з катодом на основі анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ для різних стадій його розрядження: точки – експериментальні дані; лінія – результат моделювання.

Зміна напруги відкритого кола (НВК) тестового гальванічного елемента з катодом на основі $\text{TiO}_2 \cdot 0,02\text{H}_2\text{O}$ від кількості перенесеного до катоду йонів літію (x), яка показана на рис. 6, підтверджує багатостадійність процесу струмоутворення у результаті адсорбції йонів літію на

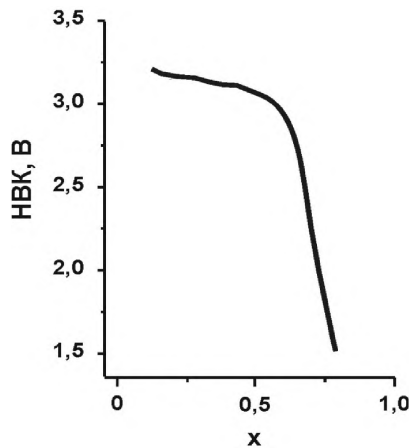


Рис. 6. Зміна напруги відкритого кола ЛДС з катодом на основі анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,02\text{H}_2\text{O}$ від кількості перенесеного до катоду літію. поверхні катоду без інтеркаляції у анатазну структуру: напруга відкритого кола майже не змінюється при $0 < x \leq 0,35$, у той час при інтеркаляції йонів літію НВК рівномірно спадає при $0,35 < x \leq 0,5$ та при формуванні на поверхні

частинок TiO_2 слабопровідних літійвмісних фаз спостерігається різкий спад НВК при $x \geq 0,65$. Подальше вкорінення йонів літію в катод у режимі гальваностатичного розряду не відбувалось, оскільки йшов різкий спад напруги гальванічного елемента від 3,0 В до 1,5 В.

3. Моделювання годографів для анатазу шляхом підбору ЕЕС (рис. 7) дозволило розрахувати D та виявити, що для значень $0 < x \leq 0,35$ спостерігається перебіг двох кінетичних процесів, що відповідають дифузійному перенесенню йонів літію в об'ємі частинок TiO_2 та на їх межах (рис. 8).

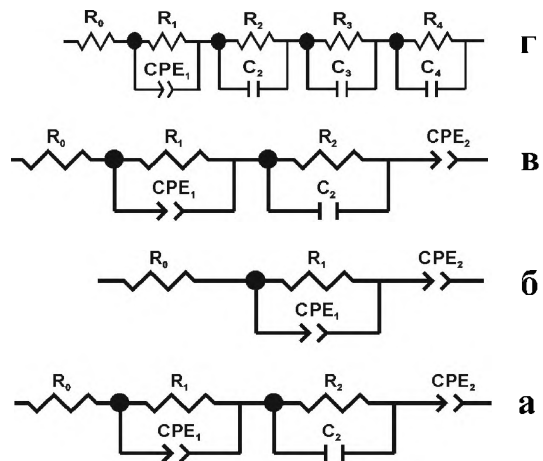


Рис. 7. Еквівалентні електричні схеми процесів перенесення йонів літію у гальванічному елементі з катодом на основі анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ при різних витратах літію: $0 < x \leq 0,35$ (а); $0,35 < x \leq 0,55$ (б); $0,55 < x \leq 0,65$ (в) та $0,65 < x \leq 0,75$ (г).

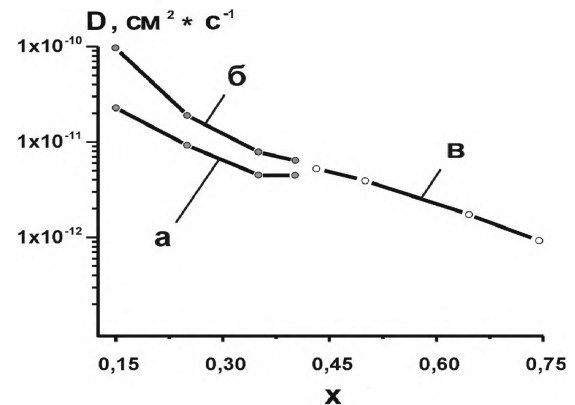


Рис. 8. Залежність коефіцієнтів дифузії йонів літію під час вкорінення у електропровідні фази [Li-ГБЛ], LiF, Li_2CO_3 (а), анатаз (б) та слабоелектропровідні фази LiOH та Li_2O (в) від витрати літію на струмоутворення у катодному матеріалі на основі анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$.

Зміна коефіцієнта дифузії йонів літію під час вкорінення у катодний матеріал на основі дегідратованого анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,02\text{H}_2\text{O}$ показана на рис. 9. Лінійна залежність зменшення D у межах від $10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ до $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ при

розрядженні літійового джерела струму від 0 до $0,8x$ вказує на одностадійність процесу струмоутворення, який пов'язаний із інтеркаляцією йонів літію у структуру матеріалу на вакантні місця, а саме у незайняті атомами титану позиції в центрі кисневих октаєдрів.

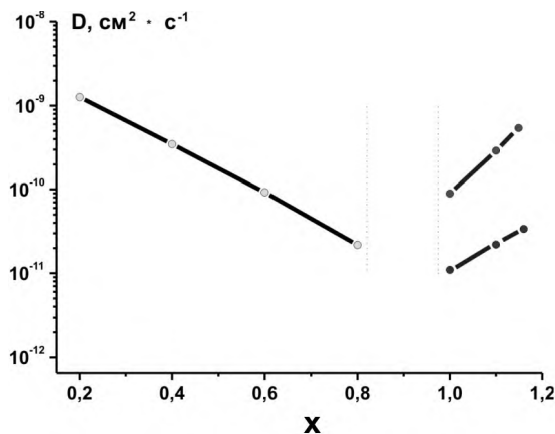


Рис. 9. Залежність коефіцієнтів дифузії Li^+ при їх вкоріненні у катодний матеріал на основі дегідратованого анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,02\text{H}_2\text{O}$.

На завершальному етапі розрядження гальванічного елемента в межах $0,8 < x \leq 1,1$ струмоутворення здійснюється за іншими двома механізмами. При їх реалізації величина коефіцієнта дифузії йонів літію зростає. Ймовірно, що зазначені процеси пов'язані з дифузійним перенесенням Li^+ в об'єм на межі літійпровідних зерен новоутворених острівців пасивуючої плівки, яка являє собою фазу LiF .

Після блокування поверхні катодного матеріалу пасивуючою плівкою електрохімічна інтеркаляція у діоксиді титану припиняється, а дифузія Li^+ продовжується у зернах LiF .

4. Оптимальні результати при фітингу експериментальних кривих діаграм Найквіста щодо анатазу були отримані при застосуванні еквівалентних схем, базованих на моделі Войта [25], яка описує не тільки електрохімічну інтеркаляцію йонів літію у «гостьову» структуру, але й йонну провідність твердотільних систем за умови неомогенності їх електричних властивостей.

ЕЕС включає у себе послідовно з'єднані опір R_0 (опір електроліту), ланку R_1 - CPE_1 (моделює імпеданс дифузійного проникнення Li^+ через межу розділу частинка/електроліт та їх подальшої дифузії в частинці TiO_2), ланку R_2 - C_2 (моделює процес переходу йонів літію через подвійний електричний шар на межі розділу наночастинка/електроліт), а також іноді елемент постійної фази CPE_2 (відповідає за дифузію Li^+ у частинках струмопровідної добавки катоду).

Елементи постійної фази CPE при формуванні ЕЕС було використано для забезпечення гнучкості моделювання імпедансу для випадку, де ймовірним є прояв фрактальних властивостей

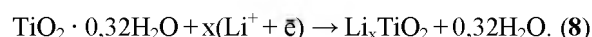
системи у просторі частот. Імпеданс елемента CPE визначався формулою:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{\text{CPE}i\omega} (j\omega)^{-\text{CPE}iP}. \quad (7)$$

У залежності від значення $\text{CPE}iP$ елемент постійної фази $\text{CPE}iT$ може моделювати властивості елементів частотнозалежної розподіленої ємності C (при умові близькості $\text{CPE}iP$ до 1) та дифузійного імпедансу Варбурга W (при умові близькості $\text{CPE}iP$ до 0,5) [26].

При значеннях $0 < x \leq 0,35$ йони літію перед проникненням у матеріал адсорбуються на поверхні частинок катодного матеріалу. За цих умов елемент CPE_2 має зміст адсорбційної ємності, в той час як CPE_1 продовжує описувати дифузію літію в діоксиді титану, що логічно узгоджується з ростом опору стадії перенесення заряду R_1 . Вплив на хід діаграм Найквіста чинитиме процес формування на поверхні катодного матеріалу плівки продуктів реакцій взаємодією Li^+ з продуктами розкладу електроліту. При значеннях $0,35 < x \leq 0,65$ поверхня катодного матеріалу повністю покривається цими продуктами і CPE_2 і набуває змісту імпедансу Варбурга твердотільного шару з йонним типом провідності (рис. 7, б і в). Для значень ступеня вкорінення $x \geq 0,75$ елемент CPE_2 зникає, дифузійні процеси припиняються, струмоутворення відбувається тільки за рахунок перебігу на катоді електрохімічних реакцій формування літійвмісних фаз. Цей етап супроводжується появою нових меж розділу фаз, що пояснює включення у склад ЕЕС додаткових R-C ланок. Коефіцієнт дифузії йонів літію (рис. 8, крива в) через утворені слабопровідні літійвмісні фази LiOH та Li_2O стрімко спадає від 10^{-11} до 10^{-12} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

5. Молекули води, що вивільняються із наночастинок TiO_2 внаслідок інтеркаляції Li^+ можна подати рівнянням:



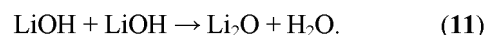
Негайно на їх поверхні дисоціюють з утворенням йонів OH^- та H^+ :



Від'ємно заряджені гідроксильні групи взаємодіють з йонами літію в електроліті та приводять до утворення молекул гідроксиду літію LiOH :

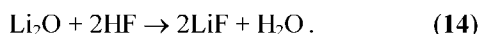
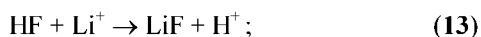


У свою чергу поліконденсація молекул гідроксиду літію обумовлює осадження на поверхні катодного матеріалу оксиду літію Li_2O :



Крім реакцій (8)-(10) паралельно здійснюється взаємодія протонів з йонами BF_4^- :

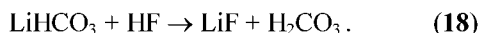




Хемосорбовані на поверхні наночастинок TiO_2 карбоксильні та карбонатні групи беруть участь в утворенні літійвмісних солей:



які в реакції з фтористоводневою кислотою також забезпечують утворення фази LiF :



Привертає увагу те, що реакції (11) та (14) відтворюють молекули води і забезпечують їх участь у процесі генерування іонів OH^- та H^+ , які, відповідно, беруть участь у реакціях, що забезпечують формування фаз Li_2O та LiF .

6. Циклічний характер участі молекул H_2O щодо перебігу окремих хемічних реакцій на поверхні катодного матеріалу забезпечує можливість утворення значної кількості літійвмісних фаз. Участь великої кількості іонів літію у даних електрохімічних процесах спричиняє відповідний електронний потік через зовнішнє коло гальванічного елемента.

7. Відомо, що сіль LiBF_4 сольватує у розчині γ -бутирилактону (ГБЛ) з утворенням у загальному комплексів $[\text{Li}-\text{ГБЛ}]^+$ та BF_4^- [27]. Такі позитивно заряджені комплекси поблизу катоду взаємодіють з протонами, що спричиняє розкриття лактонових кілець з присднанням протонів та іонів літію до обірваних зв'язків кисню чи вуглецю та утворенням ефірних чи складноефірних груп [28].

X-променева фазова аналіза катодного матеріалу розрядження (анатазний $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$) літійового джерела струму дозволила виявити, що крім анатазу в катодному матеріалі присутні фази $\text{LiBF}_4(\text{H}_2\text{O})$ та LiF (рис. 10). Наявність фази LiF підтверджує перебіг побічних електрохімічних реакцій на поверхні наночастинок катодного матеріалу за участю молекул води та карбонатної кислоти, що вивільняються із структури електродного матеріалу згідно реакцій (8), (11), (14), (17) та (18).

Приведені на рис. 11 ІЧ спектри рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ вказують про наявність на поверхні частинок хемосорбованих карбонатних та гідрокарбонатних груп. Їм належать у спектрі оксидного матеріалу незначні за інтенсивністю смуги при 1550 – 1540 і 1421 cm^{-1} та 1370 і 1280 1011 – 1009 cm^{-1} відповідно [24, 29].

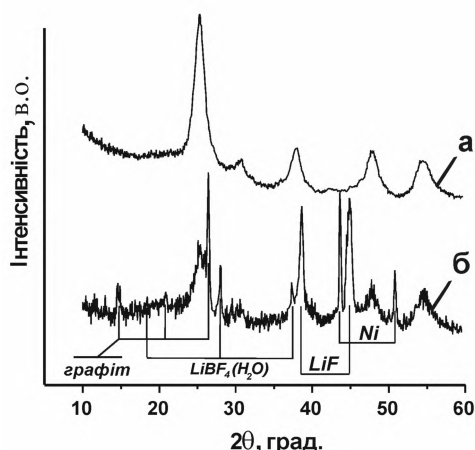


Рис. 10. Дифрактограма анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ (а) та катодного матеріалу на його основі після розрядження літійового джерела струму до $x = 0,75$ (б).

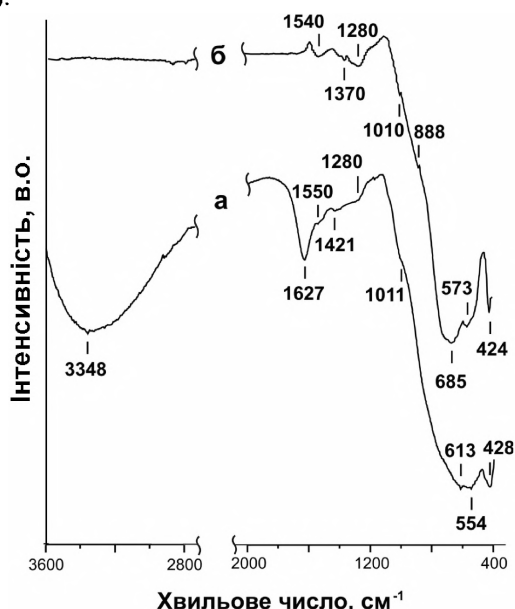


Рис. 11. ІЧ спектри рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ до прожарювання (а) та після прожарювання за температури 673 К (б).

8. Зображення первинних частинок та асоціатів дослідних зразків рутильного TiO_2 , одержаних за різних умов синтезу, показані на рис. 12.

Барботування вуглекислого газу в реакційне середовище ($\text{pH} \sim 0,8 - 1,5$) на стадії поліконденсаційного процесу за участю титановмісних гідрокомплексів $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH})_4]^{2+}$ приводить до утворення за температури 333 К стрижневидних частинок розміром 3×15 нм (дослідний зразок 3), які коагулюють і формують сферичні асоціати діаметром 500–800 нм (рис. 12, а).

Присутність у реакційному середовищі етанолу ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) змінює морфологію частинок рутильного TiO_2 . При вмісті 10 % мас. етилового спирту утворюються стрижні розміром 6×25 нм (дослідний зразок 4), які об'єднуються у асоціати у вигляді квітки розміром 200–300 нм (рис. 12, б).

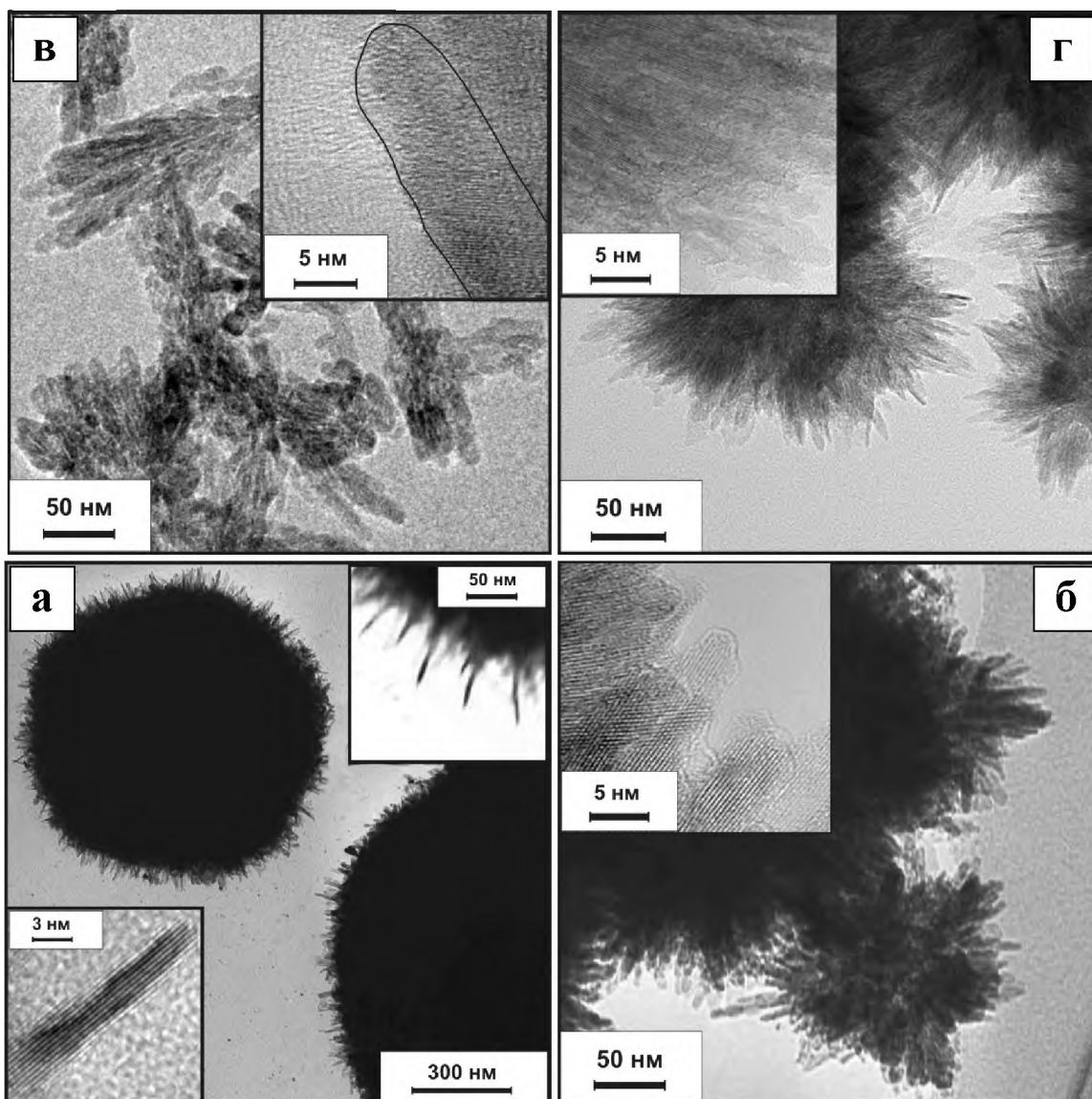


Рис. 12. Зображення первинних частинок та асоціатів рутильного TiO_2 , одержаних за різних умов синтезу: при барботуванні CO_2 у реакційне середовище на стадії поліконденсації гідрокомплексів $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH})_4]^{2+}$ (а); при додаванні у реакційне середовище етанолу в кількості 10 % мас. (б) і 30 % мас. (в) та при використанні в якості розкислювача порошка NaHCO_3 (г).

При збільшенні концентрації етилового спирту до 30 % мас. стрижні зростають у розмірах до $15 \times 50 - 150$ нм (дослідний зразок 5), а сформовані асоціати набувають сноподібної форми (рис. 12, в).

За інших умов, а саме при розкисленні реакційного середовища з $\text{pH} \sim -3,5$ до $\text{pH} \sim 1,0$ гідрокарбонатом натрію NaHCO_3 , утворюються квітковидні асоціати, які сформовані із частинок у вигляді голок 3×20 нм (рис. 12, г).

Прожарювання гідратованого діоксиду титану за температури 673 К приводить до повного вилучення із структури матеріалу капсульованої води та ОН груп. Це проявляється у відсутності у спектрі прожареного матеріалу смуг з максимумом при 3348 та 1627 cm^{-1} , які належать відповідно валентним та деформаційним

коливанням О–Н зв'язку в молекулах сорбованої води [24,30]. Водночас бачимо, що прожарювання оксидного матеріалу за температури 673 К не спричиняє вилучення карбонатних груп.

У спектрі гідратованого та дегідратованого рутилу смуги при $428-424 \text{ cm}^{-1}$ обумовлені модою E_u симетричних коливань октаедрів TiO_6 , а інші смуги при $573-554 \text{ cm}^{-1}$ та $685-613 \text{ cm}^{-1}$ ймовірно пов'язані з коливаннями зв'язків Ti-O та O-O . Можна бачити, що у малих частинках оксидного матеріалу максимуми зазначених смуг зміщені у напрямку коротких хвиль. Дане явище є проявом розмірного ефекту [31].

9. На рис. 13 показані розрядні криві літєвих джерел струму з катодом, виготовленим на основі стрижневидного рутилу, засвідчують, що при зменшенні розмірів частинок та відповідному

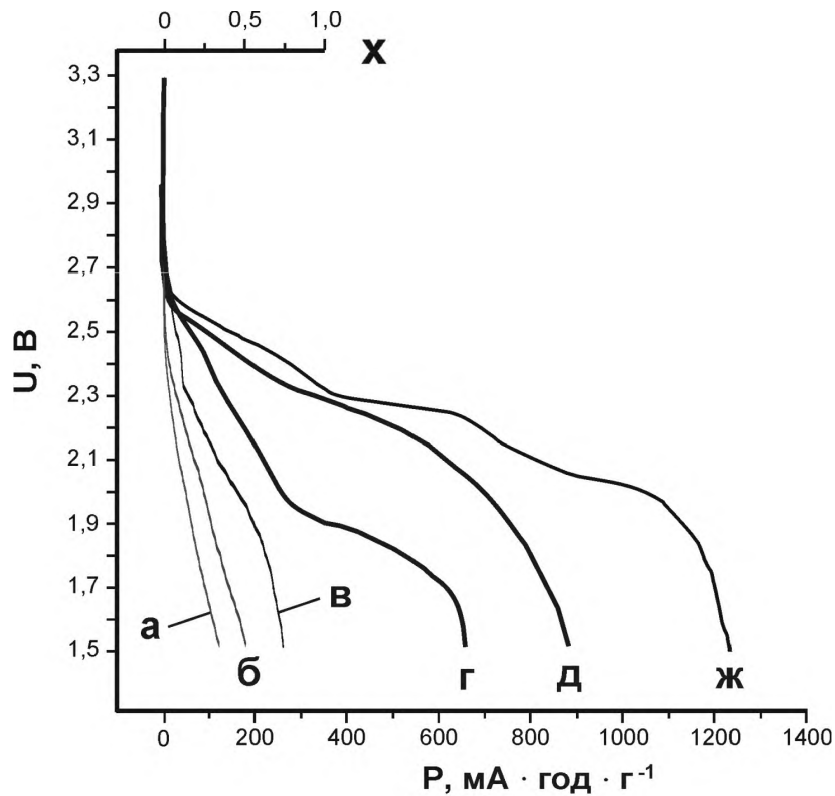


Рис. 13. Розрядні криві літєвих джерел струму, що відображають процес електрохімічного вкорінення Li^+ у катод на основі стрижневидного рутилу дослідних зразків 3 (а), 4 (б), 5 (в) струмом 100 мкА та дослідних зразків 3 (г), 4 (д), 5 (ж) струмом 10 мкА.

зростанні в їхньому об'ємі вмісту структурної води енергетична спроможність джерела збільшується. Важливим також є те, що при зменшенні струму розрядження джерела з 100 мкА до 10 мкА питома енергетична ємність катодного матеріалу збільшується у 2–6 разів.

На графічній залежності (рис. 14) зміни напруги відкритого кола літєвого джерела струму з катодом на основі гідратованого рутилу $\text{TiO}_2 \cdot 0,24\text{H}_2\text{O}$ від кількості перенесених з аноду на катод хемічних еквівалентів йонів літію (x) можна виділити 4 етапи струмоутворення, які відрізняються за швидкістю зміни міжелектродного потенціалу: $0 < x \leq 0,25$; $0,25 < x \leq 0,6$; $0,6 < x \leq 0,8$ та $x > 0,8$.

Перший етап струмоутворення пов'язаний з пасивацією літєвого аноду продуктами розкладу електроліта слідами води (насамперед фторид літію), які вивільнилися з поверхні рутилу.

Інтеркаляція йонів літію у катодний матеріал спостерігається на протязі **другого етапу**.

Третій етап відображає електрохімічне утворення карбонату літію, після чого відбувається синтез гідроксиду літію, який капсулюється з формуванням непровідного оксиду літію (**4 етап**).

10. Потенціодинамічні залежності циклічної роботи літєвих джерел струму з катодом на основі анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ та рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ приведені на рис. 15.

Як видно з рис. 15, при розрядженні джерел при напрузі $\sim 2,0$ В максимальну швидкість зміни $\delta x / \delta v$ як в рутильному, так і в анатазному катоді пов'язані з хемічним перетворенням LiOH та Li_2O у LiF . Інший процес на рутильному катоді при напрузі $\sim 2,4$ В викликаний розкладом Li_2CO_3 та утворенням LiF .

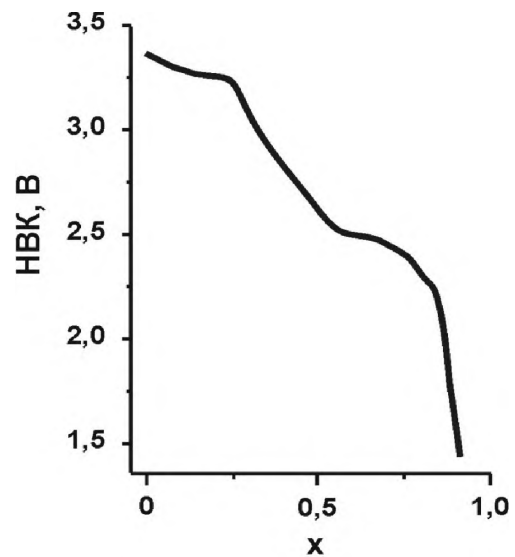


Рис. 14. Залежність напруги відкритого кола ЛДС з катодом на основі рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,24\text{H}_2\text{O}$ від кількості перенесеного на катод літію.

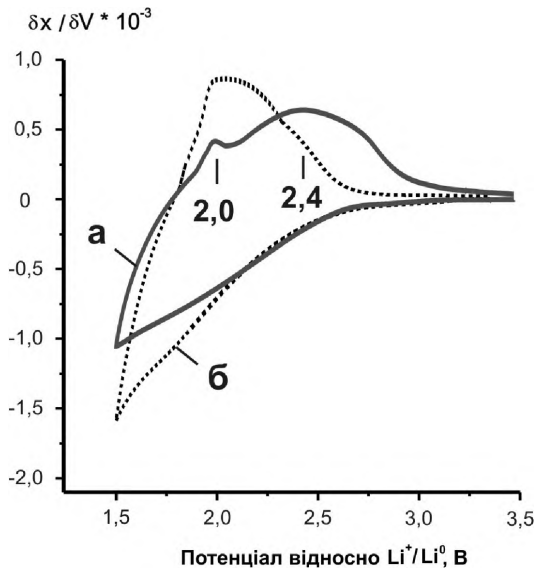


Рис. 15. Потенціодинамічні криві циклічних вольтамперограм гальванічного елементу з катодом на основі рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ (а) та анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ (б).

11. Діаграми Найквіста літійового джерела струму з катодом на основі стрижневидного рутилу $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ на різних стадіях його розрядження приведені на рис. 16.

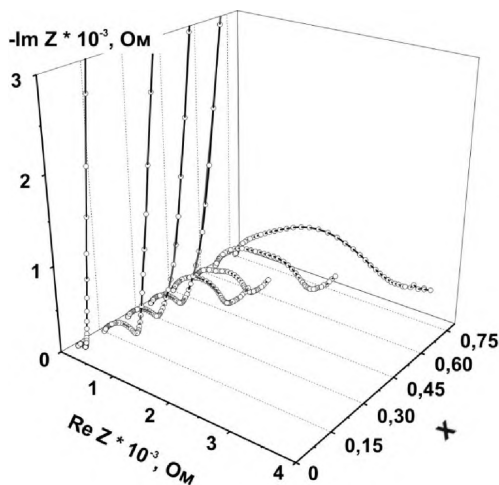


Рис. 16. Діаграми Найквіста ЛДС з катодом на основі стрижневидного рутилу $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ на різних стадіях його розрядження: порожні точки – експериментальні дані; лінія – результат моделювання.

Якісна зміна виду кривих Найквіста для дрібних стрижнів рутилу (зразок 3), як і для анатазу, чітко відображає два етапи вкорінення Li^+ : при $0 < x \leq 0,35$ та $0,35 < x \leq 0,75$. Перший етап характеризується зростанням півкола у високочастотній ділянці, що свідчить про інтенсифікацію фарадєївських процесів на межі розділу фаз електрод/електроліт. Одночасно формується подвійний електричний шар, ємність

якого визначатиме тангенс кута нахилу прямолінійної ділянки діаграми.

12. Для фітінга кривих Найквіста, що описують процес катодної поляризації, на етапі $0 \leq x \leq 0,45$ були використані ЕЕС у варіанті Войта з введенням послідовно підключеного елемента постійної фази (рис. 17, а). У нашому випадку цей елемент (CPE) був застосований для моделювання розподіленої ємності подвійного електричного шару, що виникає при сорбції літію на поверхні електрода. Подібний підхід був застосований у роботі [32] для врахування низькочастотного імпедансного відгуку багатошарової полімер-неорганічної плівкової системи, що складається з окремих доменів за умови наявності сильно анізотропної дифузії.

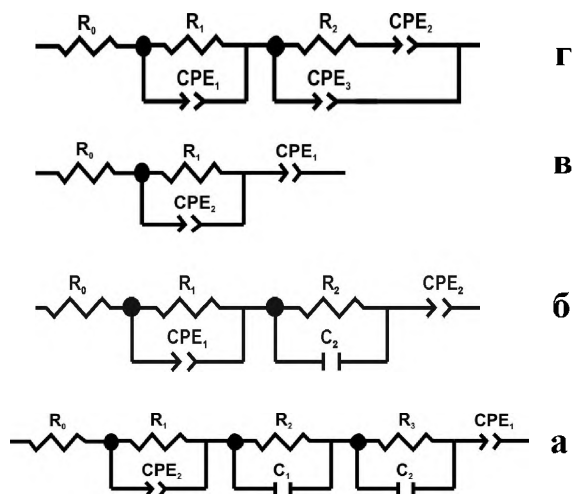


Рис. 17. Електричні еквівалентні схеми процесів перенесення йонів літію у гальванічному елементі з катодом на основі стрижневидного рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ при різних витратах літію: $0 \leq x \leq 0,2$ (а); $x = 0,2$ (б); $0,25 \leq x \leq 0,45$ (в) та $0,5 \leq x \leq 0,7$ (г).

Елемент ЕЕС у випадку рутилу має означення складових: R_0 – опір електроліту і підвідних контактів; CPE_1 – представляє собою частотно-залежну ємність подвійного електричного шару (ПЕШ) на поверхні катодного матеріалу за умови прийняття до уваги існування дифузійної частини ПЕШ. Фізичний зміст цього елемента відповідає розподіленій ємності, що пов'язана зі складною морфологією катодного матеріалу та її змінами у процесі заповнення йонами літію пор та неоднорідностей поверхні; CPE_2 з точністю $< 2\%$ відповідає імпедансу Варбурга і описує дифузійний потік Li^+ у каналах і порах матеріалу; R_2 відповідає опорі перенесення заряду; включення до електричної еквівалентної схеми ланок $R_2\text{-}C_1$ і $R_3\text{-}C_2$ передбачає присутність у системі кількох негомогенних локальних об'ємів, кожному з яких притаманна власна провідність і характерна часова стала.

13. Спроби застосування для теоретичного опису поведінки імпедансного відгуку електрохімічної системи традиційних структурних моделей у варіантах Рендлса-Ешлера і Фрумкіна-Малік-Гайказяна не дозволило отримати прийнятний результат моделювання.

Для $x = 0,2$ ЕЕС приймає вигляд (рис. 17, б), який відповідає гомогенізації матеріалу з точки зору електропровідності, що пояснюється сорбцією літію на поверхні частинок матеріалу при продовженні процесу вкорінення. Для оптимального фітінгу при $0,25 < x \leq 0,45$ достатньо тільки однієї ланки R_2-CPE_2 (рис. 17, в), що свідчить про зростання однорідності електричних характеристик.

У всіх випадках ланка R_2-CPE_2 моделює імпеданс дифузійного проникнення йонів літію через межу розділу фаз частка TiO_2 /електроліт, причому тип з'єднання – паралельно підключені опір і елемент Варбурга (параметр CPE_2P у всьому діапазоні близький до 0,5) відповідає випадку напівнескінченної дифузії у сферичні частинки [26]. Цей незалежно отриманий результат знаходиться у повній відповідності з мікроскопічними даними про морфологічні особливості вихідного матеріалу (рис. 12, а).

14. Для встановлення кінетичних характеристик процесу електрохімічного вкорінення була використана методика визначення коефіцієнта дифузії йонів літію [19]. Згідно [25] дифузійний імпеданс може бути представлений у формі імпеданса Варбурга Z_w як сума рівних між собою частотно незалежних дійсної та уявної компонент, фазовий зсув між якими близький до 45° :

$$Z_w(j\omega) = \sigma(j\omega)^{-0,5} = \lambda\omega^{-0,5}(1-j), \quad (19)$$

де σ – коефіцієнт Варбурга;

ω – частота.

Величина σ розраховувалася за нахилом лінійної частини залежності $ReZ - \omega^{-1/2}$, яка зображена на рис. 18.

15. У ділянці низьких частот процес електрохімічної інтеркаляції описується в термінах напівбескінчної дифузії. У цьому випадку коефіцієнт дифузії D йонів літію розраховується як:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_{Li} D^{0,5}} \right), \quad (20)$$

де C_{Li} – концентрація йонів Li^+ , які були перенесені через електроліт і вкорінені в обсяг катодного матеріалу або знаходяться на його поверхні [моль \cdot cm^{-3}];

A – геометрична площа електрода, яка в нашому випадку становила $0,5 \text{ cm}^2$;

n – число перенесених електронів;

F – число Фарадея;

T – абсолютна температура.

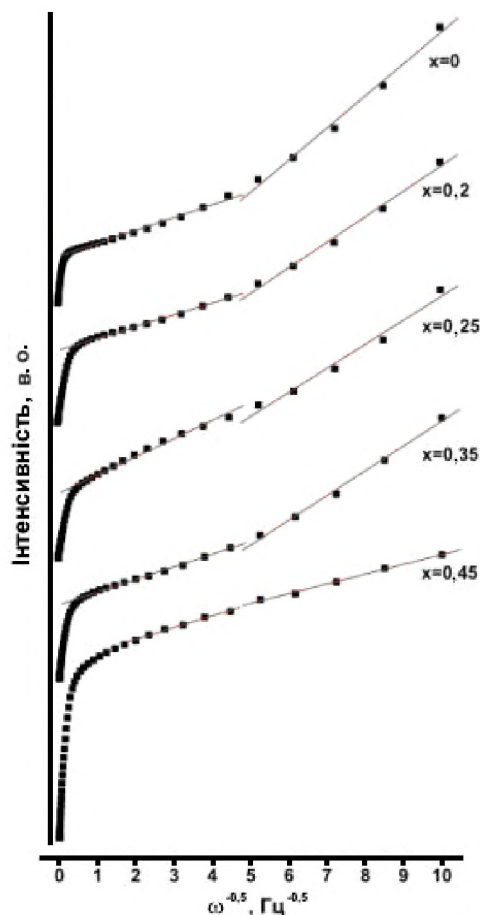


Рис. 18. Залежності ReZ від $\omega^{-1/2}$ для катодного матеріалу на основі стрижневидного рутильного $TiO_2 \cdot 0,13H_2O$ при розрядженні літієвого хемічного джерела струму в межах $0 \leq x \leq 0,45$.

Низькочастотна ($0,01 - 10^5$ Гц) частина залежностей ReZ ($\omega^{-1/2}$) для випадку $0 \leq x \leq 0,45$ містить дві лінійних ділянки (рис. 18), що свідчить про існування двох кінетичних процесів з різними часовими сталими.

16. Залежність розрахованих цим методом коефіцієнтів дифузії йонів літію D_1 і D_2 від параметра x для катодного матеріалу, який представлений насамперед стрижневидним рутильним $TiO_2 \cdot 0,13H_2O$ показані на рис. 19.

Різкий спад D_1 і D_2 на початковому етапі процесу відповідає формуванню приповерхневого шару, збагаченого вкоріненими йонами літію, електростатична взаємодія яких утруднює процес подальшої інтеркаляції. Значна відмінність абсолютних величин D_1 і D_2 зменшується із зростанням ступеня вкорінення, причому хід їх залежностей від x підпорядковується загальним закономірностям. Для обох процесів спостерігається наявність локального мінімального значення коефіцієнта дифузії при $x = 0,3$ (рис. 19), який обумовлений домінуванням дифузійного процесу йонів літію в катодний матеріал щодо сорбційного шару, що формується на поверхні.

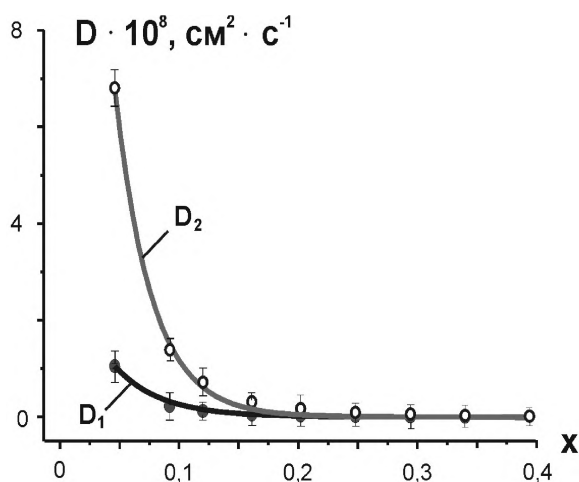
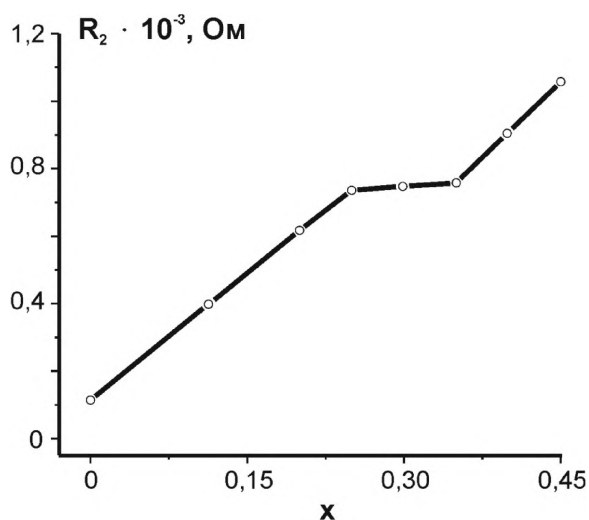
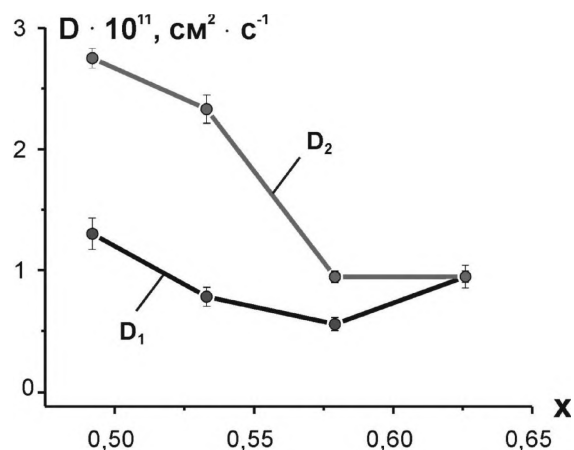


Рис. 20. Залежність опору перенесення заряду через межу розділу фаз електроліт / катод від витрати літію у літєвому гальванічному елементі з катодом на основі стрижневидного рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$.

Вибір такого типу ЕЕС обумовлювався даними X-променевої аналізи (рис. 21), згідно з якими при $x = 0,6$ спостерігаються зміни фазового складу катодного матеріалу. Відомо [32], що в процесі розряду літєвого елементу на електродах відбувається формування шару з йонним типом провідності, який складається з солей (карбонатів, фторидів, хлоридів) та оксид-гідрооксидів літію (SEI-шар). Ці процеси є наслідками бічних електрохімічних реакцій на межі розділу фаз катод / електроліт, які, в першу чергу, пов'язані з деструкцією електроліту. Додатковою кристалічною фазою у даному випадку є LiF . Зародки

Рис. 19. Залежність коефіцієнтів дифузії йонів Li^+ при їх вкорінненні в катодний матеріал на основі стрижневидного рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ від витрати літію на струмоутворення (x).

Цей же ефект знаходить відображення на залежності опору переносу заряду через межу розділу фаз електроліт / катодний матеріал (R_2), відносна похибка розрахунку якого не перевищувала 1%. Саме в околі $x = 0,35$ спостерігається відхилення ходу цього параметра від лінійності (рис. 20).

17. Другий основний етап електрохімічного вкоріннення у стрижень рутилу ($0,55 \leq x \leq 0,85$) супроводжується значними змінами форми діаграм Найквіста (рис. 16). Для фітинга експериментальних годографів імпедансу на другій стадії процесу оптимальною виявилася ЕЕС, використана в роботі [32] під час опису кінетичних характеристик процесу інтеркаляції Li^+ у графітовий електрод, з урахуванням формування і зростання на його поверхні пасивуючої плівки, яка складалася з продуктів електрохімічних реакцій на межі поділу фаз електрод / електроліт. Вважалося, що елемент CPE_1 має фізичний зміст дифузійного імпедансу Варбурга (значення CPE_3P рівне 0,5) для випадку напівнескінченної дифузії.

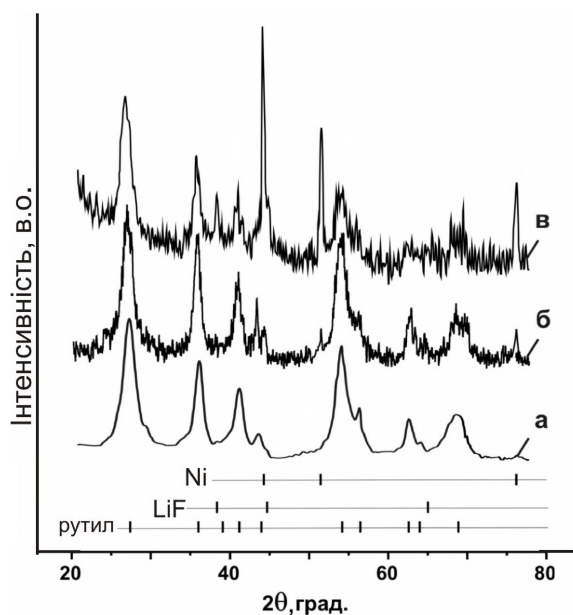


Рис. 21. Дифрактограми стрижневидного рутилу $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ (а) та катодних матеріалів на його основі після розрядження літєвого джерела струму до $x = 0,25$ (б) та $x = 0,65$ (в).

цієї фази присутні в порах і у неоднорідностях поверхні катодного матеріалу вже при величині ступеня вкорінення $x = 0,25$. Виникнення мезопористих острівців півки фази LiF буде впливати на імпедансний відгук системи та через заповнення поверхневих пор матеріалу та зменшення внаслідок цього питомої поверхні матеріалу.

Опір R_1 електроліту мало змінюється в ході другого етапу процесу, що свідчить про рівноваговий стан системи катод / електроліт / анод. Можна однозначно стверджувати, що ланка R_2 - CPE_2 , яка відображає частину діаграми Найквіста у вигляді деформованого півкола у високочастотній ділянці (рис. 17, г), моделює електричні властивості пасивуючого шару з йонним типом провідності на поверхні катодного матеріалу [32]. Опір R_2 , який можна інтерпретувати як опір цього шару, лінійно зростає, що відповідає збільшенню його товщини (рис. 22).

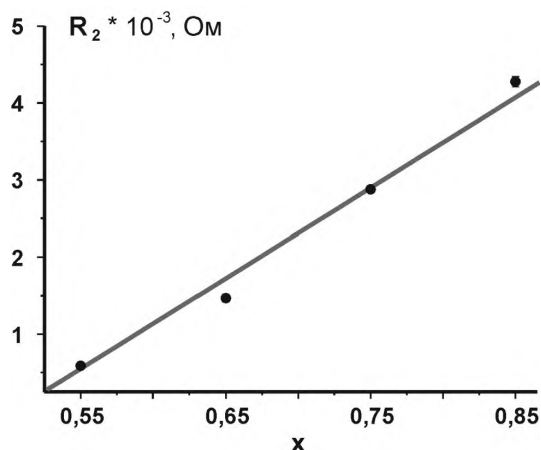


Рис. 22. Зміна опору пасивуючого шару на поверхні частинок стрижневидного рутилу $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ при розрядженні літійового джерела струму в межах $0,55 \leq x \leq 0,85$.

18. 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 фаз катод / електроліт, то зі зростанням ступеня вкорінення фізичний зміст трансформується і для $x = 0,65-0,85$ цей елемент моделює процес дифузійної йонної провідності. Можна зробити припущення, що пасивуючий шар має неоднорідну, шарувату структуру з різними значеннями коефіцієнта дифузії [32, 25]. Значення параметра CPE_1T для елемента CPE_1 , які в даному випадку обернені до коефіцієнта Варбурга зменшуються із зростанням ступеня вкорінення за законом, близьким до лінійного. У той же час, опір R_3 , який можна інтерпретувати як опір стадії перенесення заряду через межу розділу фаз електрод / електроліт, також лінійно зменшується внаслідок формування каналів провідності як у самому матеріалі, так і в збільшенні електронної

складової провідності катодної композиції у цілому. Елемент CPE_3 у даному випадку моделює розподілену ємність подвійного електричного шару, причому її абсолютні значення (параметр CPE_3T) експоненційно зменшуються із зростанням x (рис. 23). Такий хід залежності може бути пояснений зменшенням питомої поверхні катодного матеріалу в результаті закриття її пор і морфологічних неоднорідностей під час сорбції літію та формування острівців фази LiF. Вихід на насичення кривої передбачає перехід ємності подвійного шару до моделі плоского конденсатора, що підтверджується значеннями CPE_3P при $x = 0,85$.

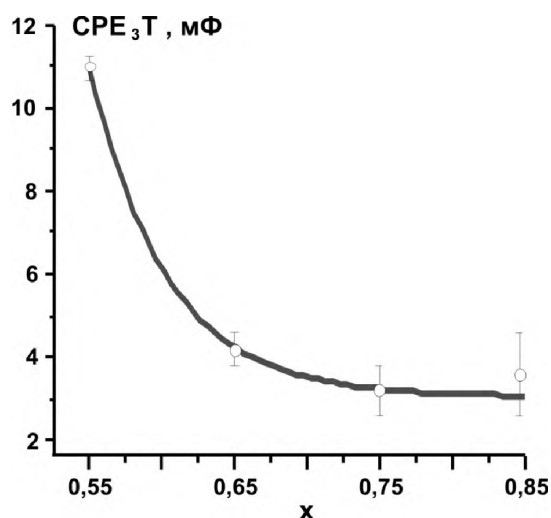


Рис. 23. Зміна ємності ПЕШ на межі розділу фаз катод / електроліт під час розрядження літійового джерела струму з катодом на основі стрижневидного рутилу $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$.

19. Паралельно із зазначеними процесами відбуваються процеси дифузійного перенесення заряду як у пасивуючому шарі (високочастотна ділянка), так внаслідок вкорінення літію безпосередньо в катодному матеріалі.

Величини параметра Варбурга і коефіцієнта дифузії розраховувалися за нахилом лінійної частини залежності $\text{Re}Z - \omega^{-1/2}$ (рис. 24). Розраховані значення коефіцієнта дифузії Li^+ становили $0,1 \cdot 10^{-11} - 4,5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ і зменшувалися із зростанням x . Такий хід кривої $D(x)$ логічно пояснюється збільшенням сил електростатичного відштовхування між інтеркальованими атомами літію під час зростання параметра x . Згідно з даними теоретичного розрахунку дифузія в рутил [33] характеризується високою анізотропією: при частоті перескоків 10^{12} с^{-1} коефіцієнти дифузії в кристалграфічних напрямках [001] дорівнюють $\sim 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, у той же час як у площині (110) D становить близько $10^{-15} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Але при цьому необхідно враховувати фактор нанорозмірності окремих частинок, з яких складаються більші агломерати та вплив поверхневих ефектів, тому теоретичний розрахунок, зроблений для мікро-

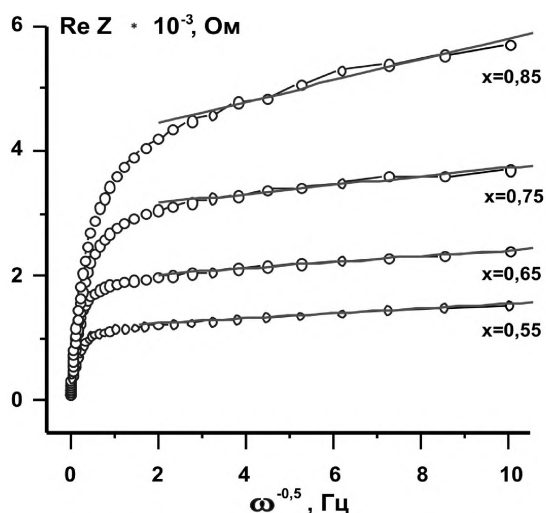


Рис. 24. Залежності $\text{Re}Z$ від $\omega^{-1/2}$ катодного матеріалу на основі стрижневидного рутилу $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ при витратах літію в межах $0,55 \leq x \leq 0,85$.

кристалічних частинок рутилу, очевидно, не можна приймати для порівняння. Отриманий нами результат узгоджується з даними роботи [34–36].

20. У результаті вивчення імпедансного відгуку ЛДС з катодом на основі більш гідратованого стрижневидного рутилу $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ (розмір частинок $15 \times 50 \div 150$ нм) отримані діаграми Найквіста мають принципові відмінності при порівнянні з діаграмами електрохімічного джерела з катодом, де основа була виготовлена з менш гідратованого стрижневидного рутилу, а розміри частинок становили 3×8 нм (рис. 25).

21. На увесь досліджуваний діапазон зміни параметру x ланка R_1 - CPE_1 моделює імпеданс дифузійного проникнення йонів літію через границю розділу фаз частинка TiO_2 /електроліт. Значення параметру CPE_1R знаходяться у межах $0,66$ – $0,67$ для $0 < x \leq 0,34$ та $0,60$ – $0,64$ для $x \geq 0,49$, що свідчить про фізичний зміст елемента CPE_1 як дифузійного імпедансу Варбурга.

Відхилення значень CPE_1R від $0,5$ пояснюється, як і в попередньому випадку, особливостями морфології частинок активної основи катодного матеріалу ЛДС. Параметр R_1 відповідає опору перенесення заряду і зростає в усьому діапазоні зміни x (рис. 26).

22. Паралельно з вкоріненням йонів літію в катодний матеріал відбувається їх адсорбція на поверхні частинок TiO_2 і формування ПЕШ. Цей процес моделює ланка $(R_2$ - $\text{CPE}_2)$ - CPE_3 (рис. 17, г); значення CPE_2R і CPE_3R лежать в діапазоні $0,96$ – $1,00$, що дозволяє однозначно говорити про CPE_2T і CPE_3T як про адсорбційну ємність і ємність ПЕШ відповідно. Значення CPE_2T для $0 < x \leq 0,12$ зменшується з 900 до 460 мкФ, що пояснюється зменшенням питомої поверхні катодного матеріалу (рис. 27). Фізичний зміст зазначеного вище R_2 – опір перенесення Li^+

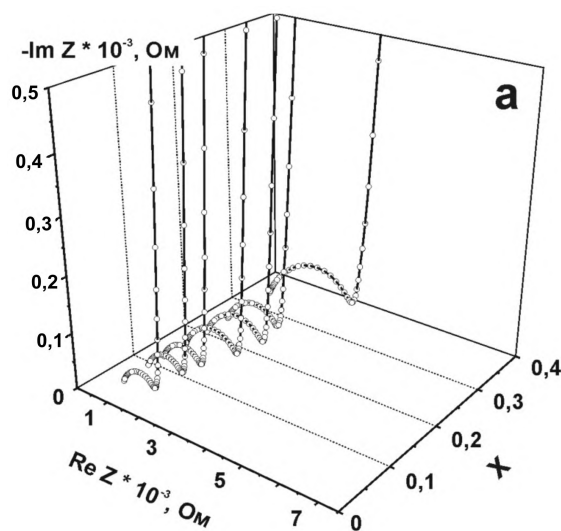
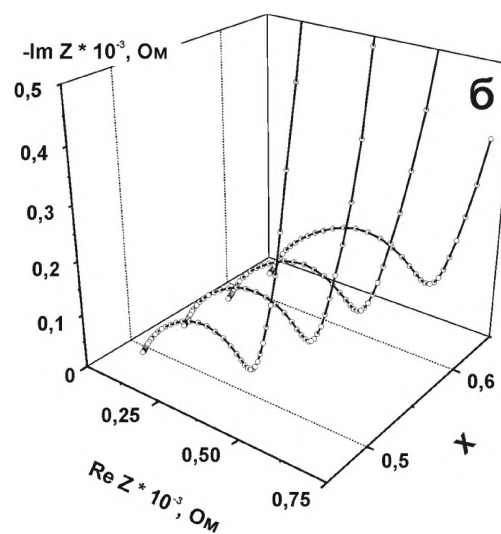
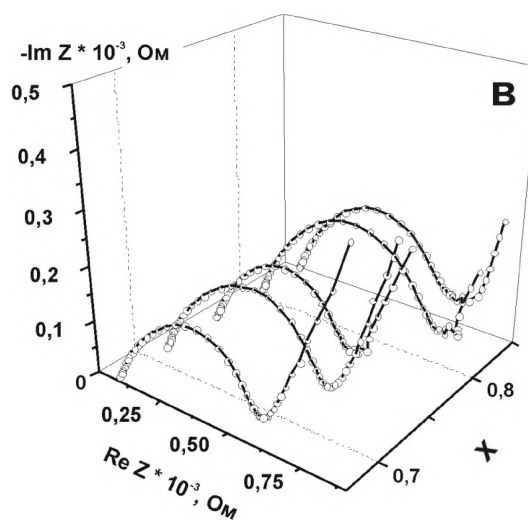


Рис. 25. Діаграми Найквіста літієвого джерела з катодом на основі стрижневидного рутилу $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ на різних стадіях його розрядження в межах $0 \leq x \leq 0,4$ (а), $0,5 \leq x \leq 0,65$ (б) та $0,7 \leq x \leq 0,9$ (в): порожні точки – експериментальні дані; лінія – результат моделювання.

через межу адсорбційний шар / частинка TiO_2 . У діпазоні $0,16 < x \leq 0,34$ зафіксовано зникнення ланки R_2 - CPE_2 , в той час як CPE_3 продовжує являти собою частотно-залежну ємність подвійного електричного шару при умові існування дифузійної частини ПЕШ.

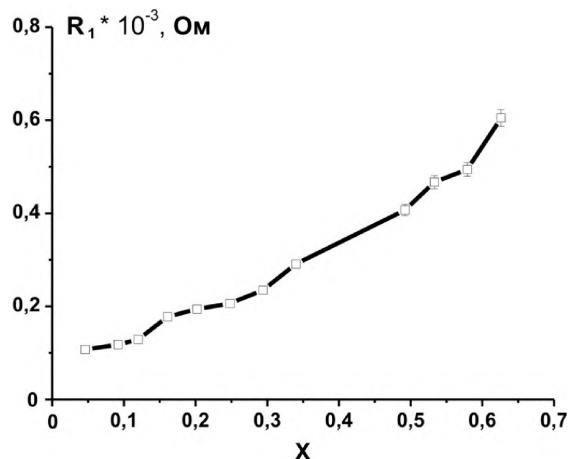


Рис. 26. Зміна опору стадії перенесення йонів літію у рутильному $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ при розрядженні електрохімічного джерела струму.

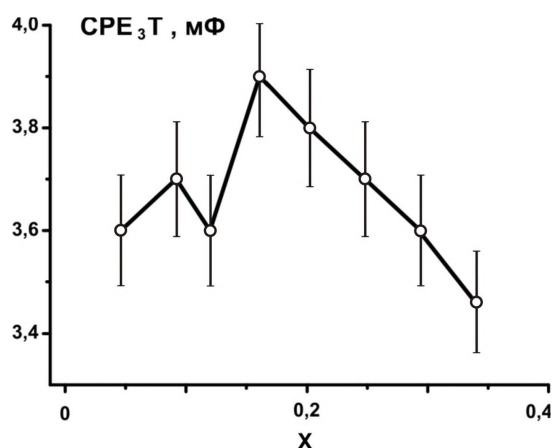


Рис. 27. Зміна ємності ПЕШ, що виникає при адсорбції літію на поверхню рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$, який складає основу катоду ЛДС.

Низькочастотна ($0,01 - 10^5$ Гц) частина залежностей ReZ ($\omega^{-1/2}$) для $0 < x \leq 0,58$ містить дві лінійні ділянки (рис. 28), що свідчить про існування двох різних кінетичних процесів з різними часовими сталими. Цей ефект є відображенням процесів переносу заряду як в частинках діоксиду титану, так і в прошарку фториду літію, що формується на поверхні катоду в процесі розряду ЛДС. Це, ймовірно, і визначатиме відмінність абсолютної величини параметру CPE_1 від 0,5.

23. У межах $0 < x \leq 0,34$ спостерігається різкий спад розрахованих коефіцієнтів дифузії йонів літію D_1 та D_2 (рис. 29). Різниця абсолютних величин D для двох процесів зменшується із зростанням ступеня вкорінення, причому хід їх залежності від x підпорядковується загальним закономірностям.

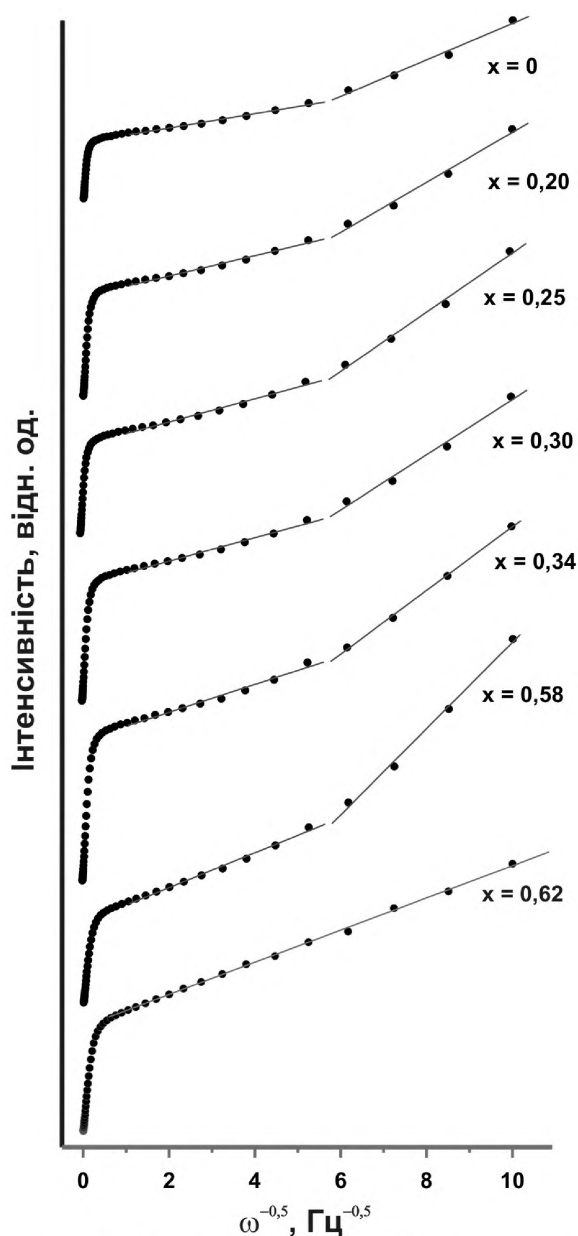


Рис. 28. Залежності ReZ від $\omega^{-1/2}$ для катодного матеріалу ЛДС на основі стрижневидного рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ при розрядженні гальванічного елемента в межах $0 < x \leq 0,62$.

24. Другий етап розрядження літійового джерела струму в межах $0,50 \leq x \leq 0,65$ добре узгоджується з ЕЕС, приведеною на рис. 17, г. Параметр CPE_1P рівний 0,60–0,64. Високочастотні частини залежностей ReZ від $\omega^{-1/2}$ для цього діпазону, як і для попереднього, характеризуються наявністю двох лінійних ділянок, кутові коефіцієнти нахилу для яких стають рівними між собою при значенні $x = 0,62$ (рис. 28). Значення коефіцієнтів дифузії Li^+ у діпазоні $0,50 \leq x \leq 0,62$ продовжують зменшуватися з одночасним зближенням величин D_1 і D_2 (рис. 29), що, ймовірно, зумовлене домінуванням дифузійного руху йонів літію в катодний матеріал з адсорбційного шару, сформованого на поверхні.

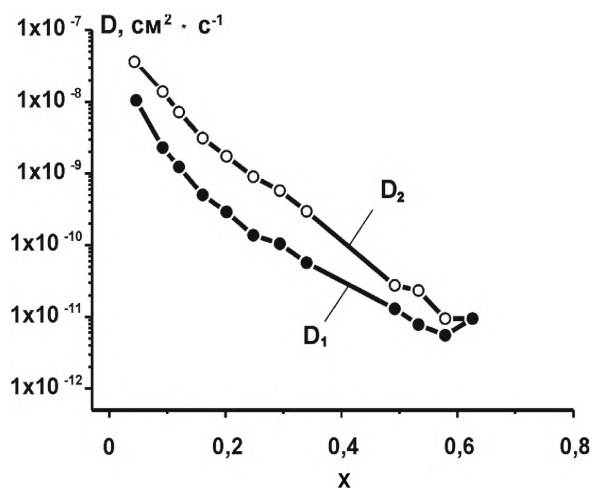


Рис. 29. Зміна коефіцієнтів дифузії Li^+ в катодний матеріал на основі стрижневидного рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ при розрядженні ЛДС.

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 струмоутворення ЛДС. Виникнення мезопористих острівків плівки фториду літію буде впливати на імпедансний відгук системи через заповнення поверхневих пор матеріалу. В еквівалентній схемі для цього етапу процесу присутня ланка $(R_2 - \text{CPE}_2) - \text{CPE}_3$, елементи якої описують адсорбцію йонів літію на ділянках плівки LiF і виникнення ПЕШ на їх поверхні. Отже, CPE_2T і CPE_3T мають фізичний зміст адсорбційної ємності та ємності ПЕШ.

Опір електроліту R_0 для всього діапазону значень x змінюється в межах 65–75 Ом, що пов'язано з поступовим зменшенням концентрації йонів літію і свідчить про рівноваговий стан електрохімічної системи катод / електроліт / анод.

Значення параметра R_2 , який можна інтерпретувати як опір стадії перенесення заряду через межу плівка LiF / електроліт зменшується із зростанням параметра x , що відповідає формуванню каналів провідності (рис. 30).

На рис. 31 представлено залежності зміни адсорбційної ємності та формуючого ПЕШ на поверхні катодного матеріалу ЛДС на основі стрижневидного рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ під час розрядження в межах $0,50 \leq x \leq 0,62$. Слід зауважити, що в даному випадку адсорбційна ємність у загальному зростає (рис. 31, а), у той час як ємність ПЕШ спадає (рис. 31, б).

25. Більший вміст води у стрижневидному рутилі забезпечує катодному матеріалові електрохімічного джерела струмоутворення насамперед за рахунок води, а потім карбонату; значення коефіцієнтів дифузії Li^+ є нижчі ніж для стрижневидного рутилу ($\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$).

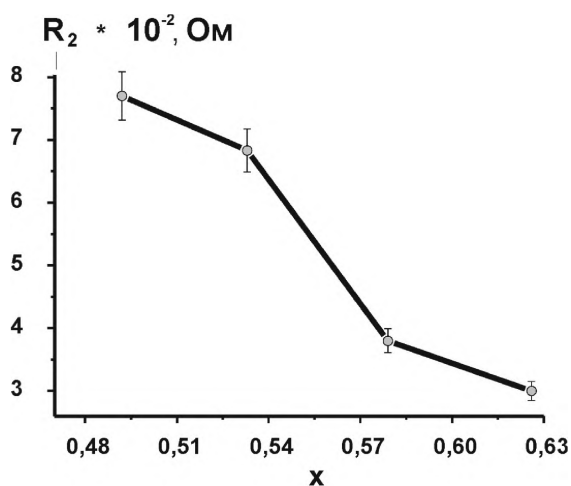


Рис. 30. Зміна опору стадії перенесення заряду через ПЕШ плівки LiF на стрижневидному рутильному $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ при розрядженні літєвого джерела струму.

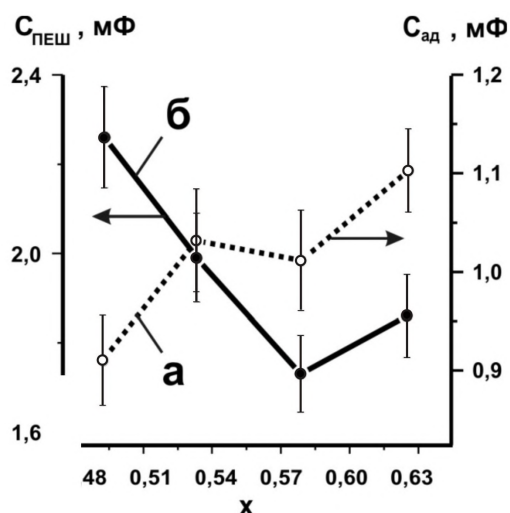


Рис. 31. Ємність адсорбованих на поверхні плівки LiF йонів літію (а) та ємність утвореного ПЕШ (б) для катодного матеріалу ЛДС на основі стрижневидного рутилу $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$.

Зображення компонентів катодного матеріалу розрядженого ЛДС, одержаних з допомогою ТЕМ та енергодисперсійної спектроскопії (рис. 32), підтверджують присутність фторвмісної фази на поверхні стрижневидних частинок рутилу.

Підтвердженням наявності води на поверхні стрижневидного рутилу у вигляді фізично адсорбованої форми є інтенсивний ендотермічний ефект за температури 390 К (рис. 33).

Варто відмітити про вплив води на формування морфології частинок рутилу, а саме ріст кристалу не тільки вздовж напрямку $[001]$, а також вздовж напрямку $[110]$, забезпечуючи при цьому збільшення діаметру стрижня (рис. 11, в).

26. Згідно теоретичних PDF розрахунків структури TiO_2 авторів [37–40] будову проточастинок анатазу та рутилу можна зобразити у вигляді стержня й сфери відповідно (рис. 34).

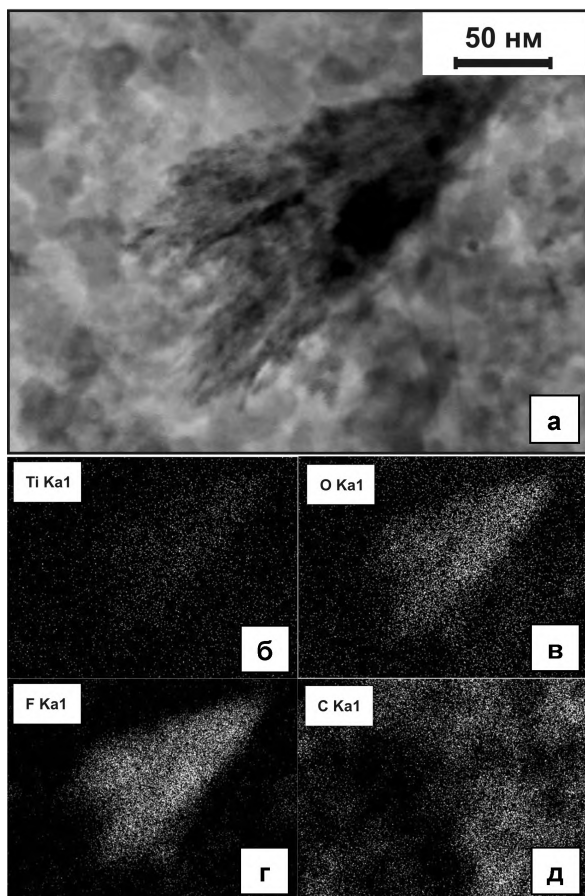


Рис. 32. Зображення частинок стрижневидного рутилу $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ в катодному матеріалі ЛДС після його розрядження ($x = 0,62$), що сформовані електронним променем (а); та власним X-променевим $\text{K}_{\alpha 1}$ випромінюванням атомів титану (б), кисню (в), фтору (г) та карбону (д).

Для рутилу спостерігаються впорядковані канали в той час як для анатазу вони представлені у черв'яковидній формі.

Авторами [41] здійснено порівняльну аналізу величин поверхневих енергій площин для різних кристалографічних граней рутилу, які були отримані квантово-механічними методами. Згідно співвідношення розрахованих величин поверхневих енергій $E_{110} < E_{011} < E_{001}$ відзначено малу ймовірність сорбції на площині (001). Відповідно, якщо рутил являє собою наночастинки стрижневидної морфології, то їх поверхня найбільш представлена площиною (110) з щільною каналною структурою, куди йони літію легко інтеркалюються, забезпечуючи струмоутворення літійового джерела струму. Отже, чим меншого діаметру будуть стрижні рутилу, тим більш відкритими є поверхні кристалів для вкорінення йонів літію. Підтвердженням зазначеного є виявлена енергетична спроможність катодів ЛДС на основі стрижневидного рутилу, яка є найбільша серед апробованих зразків рутильного діоксиду титану.

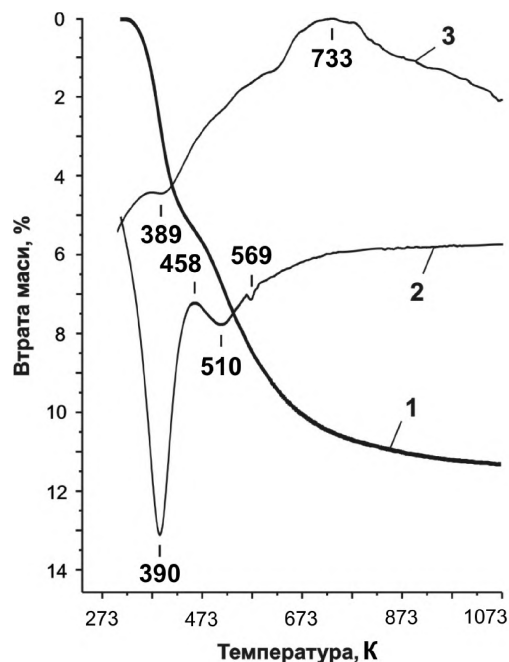


Рис. 33. Криві термогравіметричної (1), диференціально-термічної (2) та диференціально-термогравіметричної залежностей дериватографічної аналізу порошку стрижневидного рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$.

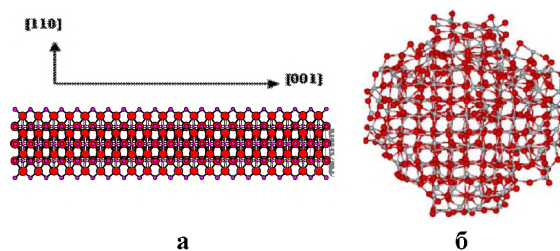


Рис. 34. Схематичне зображення каналної будови проточастинки рутилу (а) та анатазу (б).

27. Наноаморфні гідратовані форми TiO_2 у вигляді ортотитанової або метатитанової кислот під час струмоутворення літійового джерела струму проявили поведінку відмінну від кристалічного анатазу та рутилу.

Особливостями струмоутворення ЛДС з катодом на основі ортотитанової кислоти є те, що електрохімічне вкорінення йонів літію до значення $x \approx 4,0$ здійснюється як адсорбційний процес. Вигляд годографів і розрядної кривої модельної електрохімічної чарунки з катодом на її основі приведено на рис. 35.

Розрядна крива ЛДС з катодом на основі метатитанової кислоти зображена на рис. 36.

Морфологія глобулярних частинок гідратованих форм діоксиду титану, яка одержана з допомогою ТЕМ, представлена на рис. 37.

За даними ІЧ спектрів (рис. 38), можна стверджувати про наявність на поверхні метатитанової кислоти, крім адсорбованої води, ще й CO_2 у вигляді як карбонатного, так і карбоксильного покриття (рис. 38, а), відповідно смуги $1053; 1308; 1539$ та 1375 cm^{-1} від карбонатів і $1010;$

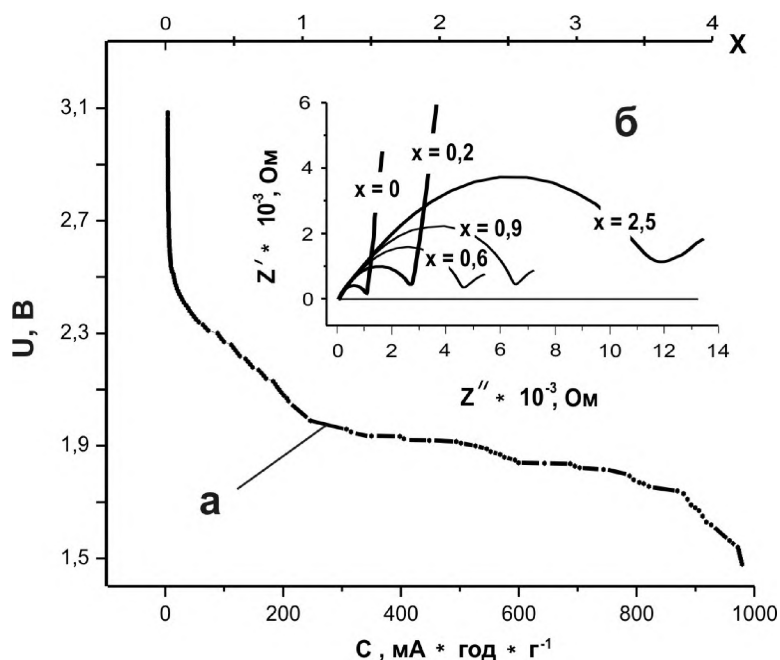


Рис. 35. Розрядна крива ЛДС, що відображає процес електрохімічного вкорінення Li^+ у катод на основі наночастинок H_4TiO_4 шляхом гальваностатичного розряду струмом 10 мкА (а) та вигляд діаграм Найквіста для значень ступеня вкорінення x , які є характерними (б).

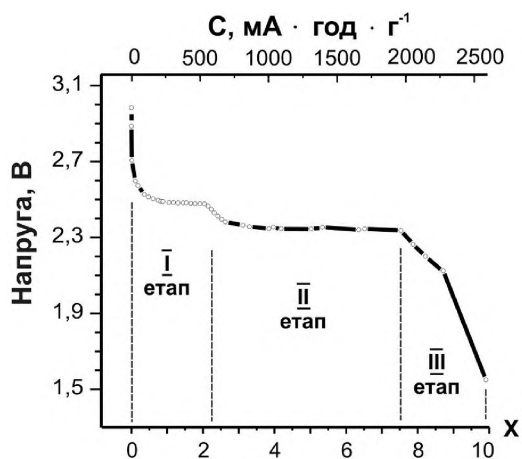


Рис. 36. Розрядна крива ЛДС з катодом на основі $\text{TiO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ у процесі електрохімічного вкорінення Li^+ .

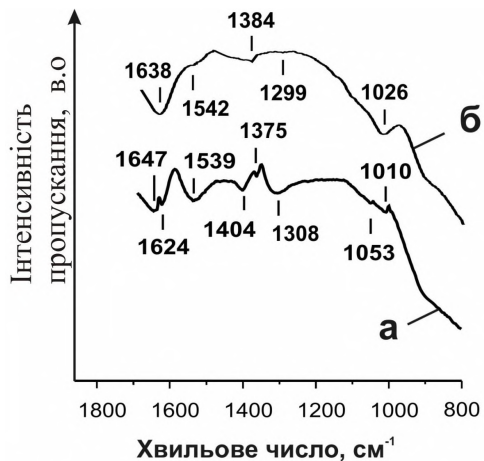


Рис. 38. ІЧ спектри метатитанової (а) та ортотитанової кислоти (б).

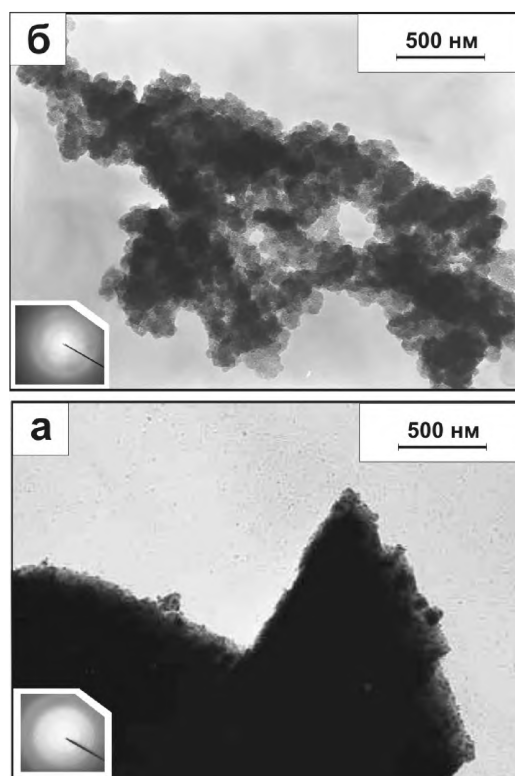


Рис. 37. Зображення частинок ортотитанової (а) та метатитанової кислоти (б). У нижньому лівому куті світлин показана електроннограма матеріялу.

1404 та 1624 cm^{-1} від карбоксилів. Поверхня ортотитанової кислоти представлена лише карбоксильним покриттям, яке відбивається на ІЧ спектрі коливними модами 1026 та 1384 cm^{-1} (рис. 38, б).

На основі даних дериватографічних досліджень титанових кислот також виявлено карбонатні та карбоксильні групи (рис. 39).

Під час нагрівання метатитанової кислоти в температурному інтервалі 293–773 К гідрокарбонатне покриття вилучається за температури 568 К, а карбонатне – за температури 693–773 К (рис. 39, а).

Дослідження ортотитанової кислоти за допомогою дериватографії дало можливість зафіксувати в околі температури 673 К незначну десорбцію молекул CO_2 , що виникають внаслідок деструкції гідрокарбонатних груп (рис. 39, б). Екзотермічний ефект за температури 956 К пов'язаний з кристалізацією аморфної складової H_4TiO_4 в анатаз.

Для моделювання адсорбційних процесів йонів літію на поверхні H_4TiO_4 використано ЕЕС, що базується на моделі Войгта (рис. 40).

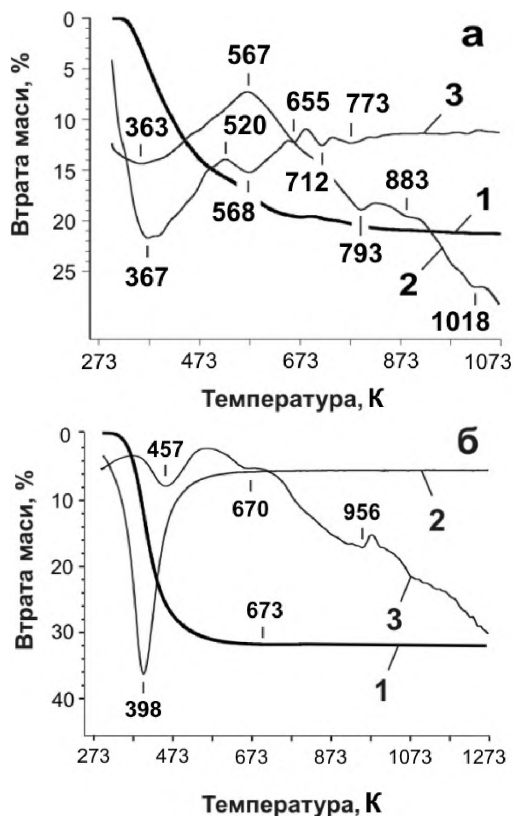


Рис. 39. Термогравіметрична (1), диференціально-термогравіметрична (2) та диференціально-термічна залежності (3), що одержані у результаті дериватографічної аналізи метатитанової кислоти H_2TiO_3 (а) та ортотитанової кислоти H_4TiO_4 (б).



Рис. 40. Електричні еквівалентні схеми, які моделюють процеси перенесення йонів літію у електрохімічному джерелі струму з катодами на основі ортотитанової кислоти.

28. Аналіза імпедансних даних дозволила встановити, що для першого етапу процесу вкорінення йонів літію в ортотитанову кислоту ($0 < x \leq 0,6$) ЕЕС включає в себе послідовно з'єднані опір R_0 (опір електроліту), ланку R_1 - CPE_1 (моделює імпеданс дифузійного проникнення йонів літію через межу розділу фаз частинка / електроліт та їх подальшої дифузії в частинці), ланку R_2 - CPE_2 (моделює процес переходу Li^+ через подвійний електричний шар на межі розділу фаз частинка / електроліт) та елемент постійної фази CPE_3 (має зміст адсорбційної ємності) [25]. Стадійність процесу пов'язана з блокуванням поверхні катодного матеріалу шаром продуктів взаємодії йонів літію з компонентами електроліту. При $x \geq 0,65$ йони літію, перед проникненням у катодний матеріал, адсорбуються на поверхні шару, що складається з частинок фториду та гідроксиду літію. Елемент CPE_1 описуватиме у цьому випадку дифузійний рух Li^+ у каналах і порах матеріалу, про що свідчить величина параметра CPE_1P (0,55–0,60). Відхилення значень CPE_1P від 0,5 пояснюється складністю морфології поверхні катодного матеріалу, а також розкидом первинних і вторинних частинок агломератів за розмірами. За цих умов CPE_1T має зміст коефіцієнта Варбурга для дифузійного імпедансу. Тип з'єднання «паралельно підключені опір і елемент Варбурга» відповідає напівнескінченній дифузії у сферичні частинки [26, 32]. Елемент CPE_3 на цьому етапі описує дифузю йонів літію у твердотільному шарі з йонним типом провідності. Коефіцієнти дифузії Li^+ у матеріалі для першого етапу процесу, розрахований за методикою [42], спадає із зростанням ступеня вкорінення, що пояснюється наростанням сил електростатичного відштовхування між інтеркальованими частинками літію (рис. 41). Спад величини коефіцієнта дифузії йонів літію впродовж перебігу другого етапу процесу ($0,65 < x < 4,1$) можна пов'язати із зростом товщини поверхневого пасиваційного

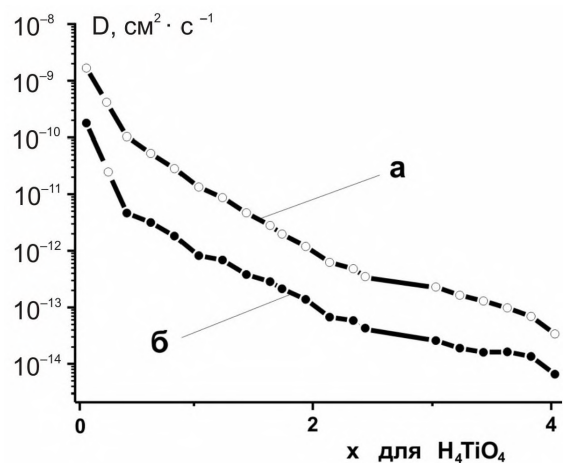


Рис. 41. Залежності зміни коефіцієнтів дифузії Li^+ у катодний матеріал на основі ортотитанової кислоти для усього діапазону значень x .

шару на поверхні наночастинок H_4TiO_4 , оскільки йони літію майже повністю зв'язуються з протонами кислоти, а далі струмоутворення відбувається за рахунок електрохімічної синтези літійвмісних сполук (LiOH і Li_2O), які є слабопровідні.

29. Згідно вигляду знятих потенціодинамічних кривих ЛДС на основі H_4TiO_4 (рис. 42) можна стверджувати, що, крім вкорінення йонів літію у структуру кислоти, відбувається формування гідроксиду літію, який при заряді електрохімічного джерела в діапазоні 1,8–2,1 В розкладається на йони (пік потенціалу – 2,0 В).

Опір стадії перенесення заряду через межу розділу фаз електроліт-пасиваційний шар (R_{ct}) на протязі майже усього діапазону вкорінення йонів літію в ортотитанову кислоту знижується і починає різко зростати лише за величини $x = 3,8$. Поясненням такого явища може бути формування на поверхні частинок H_4TiO_4 літійвмісної плівки у вигляді фториду літію, який забезпечує прийнятну дифузію йонів літію через себе.

Зміна величин D для двох процесів при вкоріненні у структуру ортотитанової кислоти становила в межах 10^{-9} до 10^{-13} $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$.

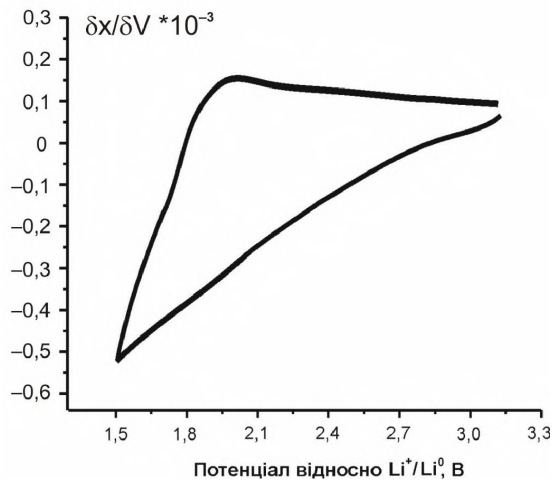


Рис. 42. Осереднена потенціодинамічна крива циклічних вольтамперограм літійового джерела струму з катодом на основі H_4TiO_4 .

Оскільки струмоутворення ЛДС з катодом на основі H_4TiO_4 відбувається переважно лише за рахунок синтезу гідроксиду літію, створюючи при цьому твердотільний пасиваційний шар, опір R_{ct} спричинює збільшення півкола у високочастотній ділянці діаграми Найквіста (рис. 43).

30. Для випадку метатитанової кислоти згідно усередненої потенціодинамічної кривої ЛДС з катодом на її основі виявлено, що струмоутворення є багатостадійним процесом (рис. 36), який забезпечений не лише за рахунок електрохімічного утворення гідроксиду літію, але й карбонату літію (рис. 44). При заряді електрохімічного джерела фіксуються анодні піки, які відповідають за розклад гідроксиду літію ($U \sim 1,8\text{--}2,0$ В) і карбонату літію ($U \sim 2,5\text{--}2,8$ В).

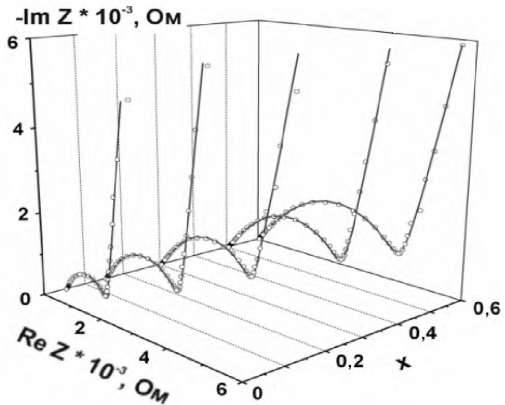
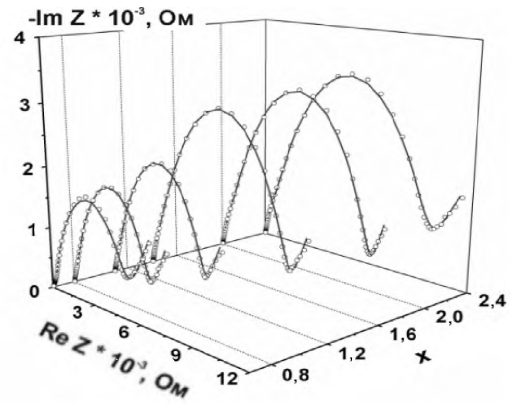


Рис. 43. Діаграми Найквіста літійового джерела струму з катодом на основі ортотитанової кислоти при різному ступені x : порожні точки – експериментальні дані; лінія – результат моделювання.

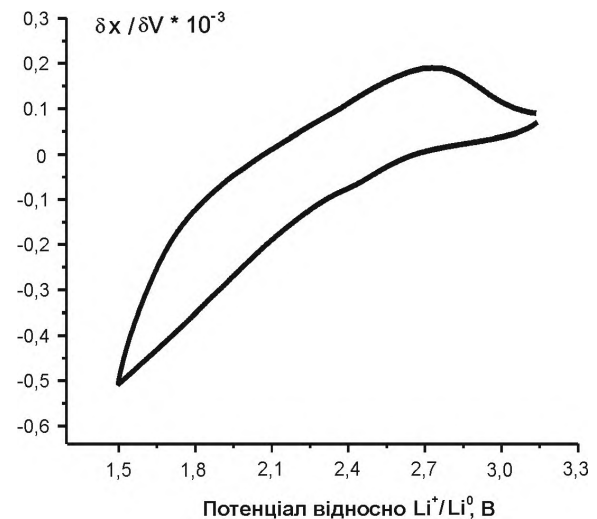


Рис. 44. Осереднена потенціодинамічна крива циклічних вольтамперограм електрохімічного джерела струму з катодом на основі метатитанової кислоти.

Залежність зміни напруги відкритого кола літійового джерела струму з катодом на основі метатитанової кислоти від кількості перенесених йонів літію через електроліт від аноду до катоду є набагато менша (майже у 4 рази) за криву розряду в гальваностатичних умовах. Причиною суттєвого

зменшення питомої енергетичної спроможності катоду ЛДС на основі H_2TiO_3 є умови зйомки залежності НВК від кількості x , при яких розряд електрохімічного джерела відбувався покровоно. Під час релаксації гальванічного елементу після його розряду за фіксованої тривалості (12 год.), ймовірно, відбувалось інтенсивне утворення пасиваційного шару за товщиною як на аноді, так і на катоді, яке в подальшому блокувало переміщення йонів літію. Слід зауважити, що кількість вкорінених Li^+ у катодний матеріал при зйомці зазначеної залежності відповідає теоретично можливій енергетичній спроможності метатитанової кислоти (близько $550 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$).

Детальне дослідження кінетики струмоутворення ЛДС з катодом на основі H_2TiO_3 , яке передбачало пояснення багатостадійних електрохімічних процесів, можна розділити на 6 стадій. Для моделювання катодних процесів у електрохімічному джерелі було апробовано схеми Ершлера–Рендлса, Фрумкіна–Мелік–Гайказяна, Войта [43–45], проте оптимальні результати при фітінгу експериментальних кривих Найквіста були отримані при застосуванні модифікацій узагальненої моделі Войта (рис. 45).

Стадійний характер вкорінення йонів літію у катодний матеріал візуально можна простежити за зміною вигляду годографів імпедансу (рис. 46).

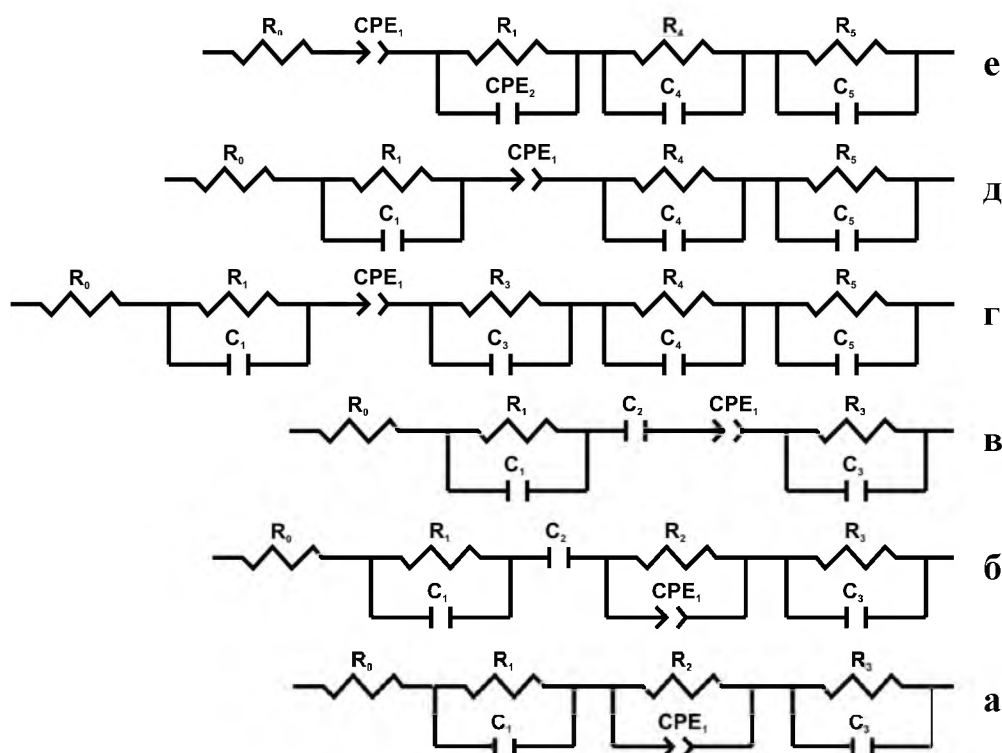


Рис. 45. Електричні еквівалентні схеми процесів перенесення йонів літію у гальванічному елементі з катодом на основі метатитанової кислоти при різних витратах літію: $0 \leq x \leq 0,61$ (а); $0,66 < x < 1,06$ (б); $1,11 < x < 1,46$ (в); $1,51 < x < 1,66$ (г); $1,71 < x < 1,76$ (д); $1,81 < x < 2,11$ (е).

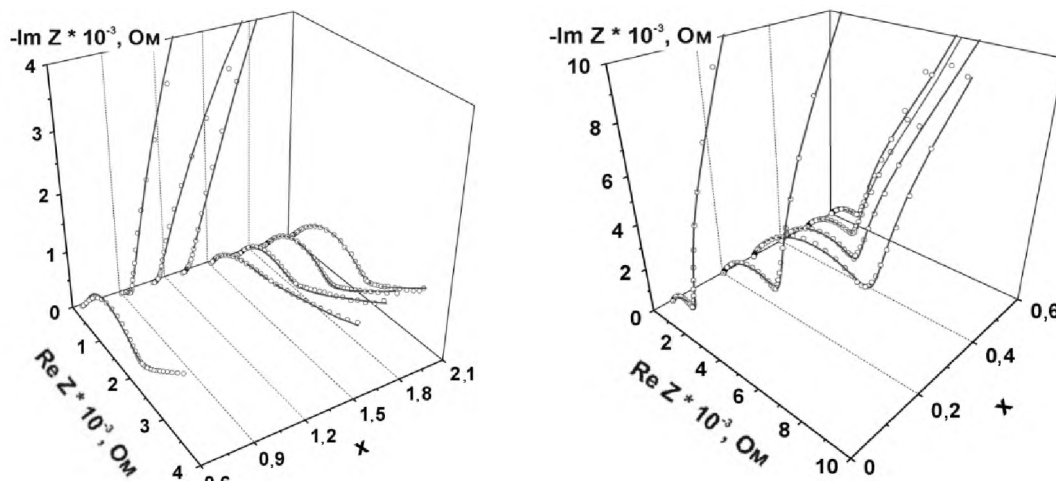


Рис. 46. Діаграми Найквіста літійового джерела струму з катодом на основі H_2TiO_3 для різних значень величини x : порожні точки – експериментальні дані; лінія – результат моделювання.

31. Якісна аналіза вигляду годографів імпедансу дозволяє зауважити, що вже при $x = 0,4$ зростання півкола у високочастотній ділянці діаграми Найквіста припиняється, після чого радіус півкола, що пропорційний опорі стадії перенесення (R_1), поступово зменшується. Кутівий коефіцієнт нахилу прямолінійної ділянки у низькочастотній ділянці ледь зменшується також до $x = 0,4$. У подальшому до $x = 0,66$ він мало змінюється, приймаючи в усіх випадках годографів імпедансу значення більші одиниці.

Побудована електрична еквівалентна схема, яка відображає модель I стадії струмоутворення (рис. 45, а), включає крім опорі електроліту та підвідних контактів (R_0) дві ланки R_1-C_1 і R_3-C_3 та ланка R_2-CPE_1 , що моделюють присутність у системі двох негомогенних локальних об'ємів свіжосформованих літійвмісних фаз (фторид і карбонат літію), кожному з яких притаманна власна провідність і характерна часова стала та електрохімічний процес утворення ПЕШ на поверхні метатитанової кислоти як процес подолання енергетичних бар'єрів при перенесенні маси і заряду літію у структуру матеріалу.

32. Для оптимізації процедури фітінгу у ЕЕС наступної II стадії було введено послідовну ємність C_2 , що моделює процеси накопичення йонів літію на поверхні катода ЛДС (рис. 45, б). Виділення III стадії зумовлене переходом до діапазону вкорінення $1,11 < x < 1,46$, у якому струмоутворення можна змодельовати ЕЕС, де опір R_3 , який відноситься до ПЕШ, зникає вказуючи про зникнення бар'єру переносу йонів літію через нього. Наступна IV стадія ($1,51 < x < 1,66$) характеризується різкою зміною вигляду годографа імпедансу (рис. 46) при значенні $x = 1,51$, що пов'язано з появою нових меж розділу в системі, які відображаються на ЕЕС появою додаткових ланок та зникненням ємності C_2 (рис. 45, г). Ймовірно, накопичена на поверхні катода відповідна кількість Li^+ стала використовуватися на формування як гідроксиду літію (ланка R_4-C_4) так і титанату літію Li_2TiO_3 , який є результатом реакції йонного обміну у шаруватій метатитановій кислоті (ланка R_5-C_5). Опір R_4 , який виникає від утвореного $LiOH$ є набагато більший від опорі R_5 свіжосинтезованого титанату літію, ймовірно через те, що шарувата структура Li_2TiO_3 може інтеркалювати ще додатково йони літію. Величина R_4 знаходиться у межах 1,5–7 кОм, у той час як для R_5 це 500–1100 Ом. Про відкритість структури титанату літію до вкорінення йонів літію описано у статтях [46–49].

33. На V стадії при $1,71 < x < 1,76$ ЕЕС включає тільки три R–C ланки та послідовно з'єднаний з ними елемент CPE_1 (рис. 45, д). Ланка R_3-C_3 , яка відображала процес формування карбонату літію зникає, ймовірно через

використання усього карбонату на утворення Li_2CO_3 , що був адсорбований H_2TiO_3 на стадії синтезу. Оскільки сіль електроліту ЛДС у процесі деструкції шляхом гідролізу слідами води спричинила утворення фтористої кислоти, то сформований карбонат літію на поверхні катода розчинився під дією HF.

Карбонати, які вивільнилися в електроліт електрохімічного джерела, забезпечили його додатковими носіями літію та стабілізували розчинник γ -бутиролактон від руйнування фтористою кислотою. Про позитивний вплив на електроліт карбонатів описано авторами [50–52]. Їх спеціально вводять в електроліт з метою забезпечення формування пасиваційного твердотілого шару на анодному матеріалі у вигляді переважно карбонату літію.

Компоновка ЕЕС від V етапу зберігається і на останній VI стадії струмоутворення ЛДС ($1,81 < x < 2,11$), проте для зменшення відхилення експеримент-розрахунок під час фітінгу діаграм Найквіста елемент C_1 було замінено на CPE_2 , що дозволило гнучкіше підійти до аналізу даних та отримати фізично обґрунтований результат (рис. 45, е). Ймовірно, електрохімічне утворення фториду літію, яке відображає ланка R_1-C_1 , на даному етапі стало відбуватись нерівномірно та у набагато більших скалях. Це можна пояснити остаточним припиненням вкорінення йонів літію у структуру титанату літію за рахунок йонного обміну, що спричинило завершення вивільнення протонів у електроліт. При цьому реакція (10) формування гідроксиду літію почала інтенсивно продовжуватися шляхом коагуляції до утворення слабопровідної фази Li_2O (див. реакція 11). Частково оксид літію ще міг перетворюватися на фторид літію згідно реакції (14), проте стрімке утворення пасиваційного шару по всьому об'єму катода заблокувало подальше струмоутворення літійового джерела струму. На розрядній кривій ЛДС на основі метитанової кислоти (рис. 36) можна спостерігати різкий спад напруги елемента.

34. Слід відзначити, що якщо на IV стадії електрохімічних реакцій у ЛДС елемент CPE_1 описує кінетику вкорінення йонів літію як інтеркаляційний процес, то на V стадії інтерпретація величини цього показника у вигляді CPE_1P втрачає однозначність (ймовірно через появу додаткових кінетичних обмежень процесу).

Елемент CPE_2 у ЕЕС на VI стадії також відображає струмоутворення ЛДС як електрохімічний процес дифузійного імпедансу, тобто перенесення йонів літію через твердотіле пасиваційне покриття, проте опори електричних еквівалентних схем, які відповідають за формування фториду та титанату літію (R_1 та R_5) поступово починають зростати, а опір R_4 гідроксиду літію набуває різкого збільшення, ймовірно, завдяки перетворенню $LiOH$ у Li_2O .

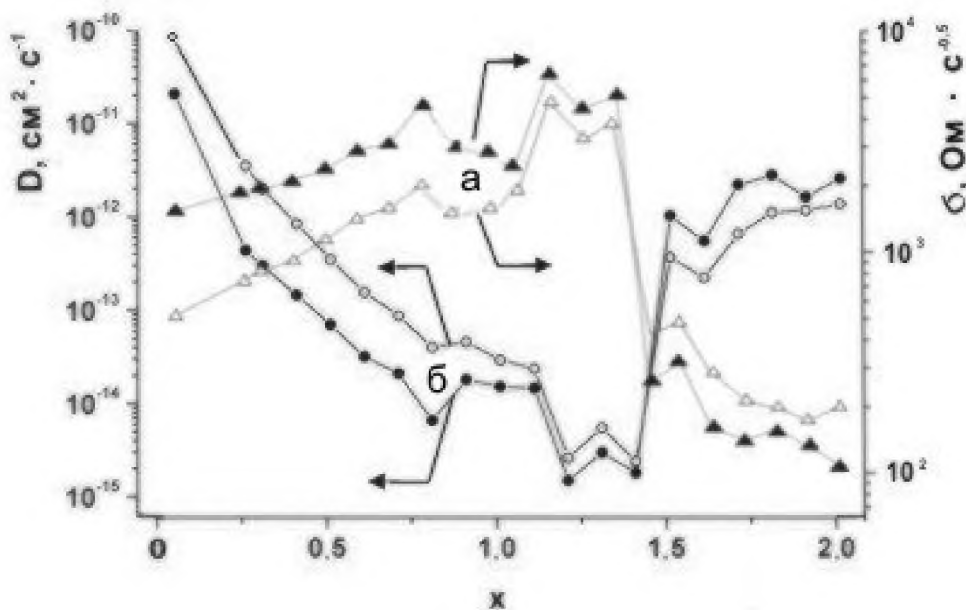


Рис. 47. Зміни коефіцієнтів Варбурга (а) та дифузії йонів літію (б) при їх вкоріненні в електропровідній фазі катодного матеріалу (LiF, Li₂CO₃ чи LiOH) літійового джерела струму з катодом на основі H₂TiO₃ (прозорі маркери) і при інтеркаляції у структуру метатитанової кислоти (забарвлені маркери).

35. Одночасний перебіг декількох електрохімічних процесів у літійовій гальванічній системі зумовлює труднощі розділення їх кінетичних вкладів і в аналіз характеристик струмоутворення. Виявлено, що для всього досліджуваного діапазону низькочастотну частину ($\omega \geq 0,25$ Гц) залежності $\text{Re}Z(\omega^{-0,5})$ можна представити як суперпозицію двох лінійних ділянок, у яких кутовий коефіцієнт нахилу чисельно рівний коефіцієнту Варбурга [53]. На залежності $\sigma(x)$ чітко фіксується зазначена вище стадійність (рис. 47), яка майже повністю обернена до залежностей $D(x)$. Початкові значення коефіцієнту дифузії йонів літію спадають від $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ до значень приблизно $10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ при значенні $x \sim 1,25$ (рис. 47). При збільшенні вкорінення до $x \sim 2,05$ значення D для двох паралельних процесів інтеркаляції йонів літію починають зростати до величини $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ймовірно, зростання коефіцієнтів дифузії Li⁺ забезпечений йонним обміном протонів H₂TiO₃ на йони літію та їх інтенсивною інтеркаляцією через збіднілий на вміст літію твердотільний пасиваційний шар.

36. Варто відмітити, що під час вкорінення Li⁺ в катод ЛДС на основі метатитанової кислоти, формування фториду літію є в набагато меншій кількості у порівнянні з електрохімічним процесом у літійовому гальванічному елементі з катодом на основі каркасного гідратованого анатазу із загальною хемічною формулою TiO₂ · 1,25H₂O.

Підтвердженням утворення LiF на катоді ЛДС після розряду до напруги 1,5 В є дифрактограми та зображення енергодисперсійної спектроскопії катодних матеріалів на основі H₂TiO₃ чи H₄TiO₄.

Висновки

1. Дослідження кінетики процесів струмоутворення у літійових джерелах струму з катодом на основі гідратованого діоксиду титану дозволили виявити, що експериментальні макети гальванічних елементів при розрядженні до напруги 1,5 В у гальваностатичних умовах проявляють аномально високу енергетичну спроможність, яка у 3–4 рази перевищує енергетичну ємність електрохімічних джерел з катодом на основі безводного TiO₂.

2. З'ясовано, що струмоутворення у експериментальних ЛДС здійснюється не тільки за рахунок вкорінення йонів літію у «гостьові» позиції кристалічного оксидного матеріалу, але й у результаті перебігу бічних хемічних реакцій за участю катіонів літію, продуктів дисоціації води, йонів електроліту BF₄⁻ та [Li-ГБЛ]⁺.

3. Зафіксовано, що йони CO₃²⁻, які вивільняються з поверхні катодного матеріалу після формування карбонату літію, забезпечують електроліту літійового джерела струму стійкість до деградації від гідролізу солі під час його розрядження на протязі тривалого часу.

4. Виявлено, що із зростанням вмісту капсульованої води у структурі анатазу або рутилу енергетична спроможність катоду ЛДС суттєво збільшується за рахунок утворення фториду літію.

5. Встановлено, що при збільшенні питомої поверхні TiO₂ за рахунок гідроксильованості спостерігається зменшення коефіцієнта дифузії Li⁺ (від $10^{-9} - 10^{-11}$ до $10^{-14} - 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), завдяки формуванню багатшарового пасивуючого плівкового покриття, яке містить в основному слабопровідну фазу Li₂O.

6. Виявлено корисним для літійового джерела струму є використання дегідратованого TiO_2 або його гідратованих форм у вигляді наноаморфної метатитанової кислоти з шаруватою структурою або ортотитанової кислоти з каркасною будовою. Незначний вміст адсорбованої води на їх поверхні забезпечує формування літійпровідної пасивуючої плівки як на аноді, так і на катоді ЛДС за рахунок фториду літію.

7. Розраховані коефіцієнти дифузії Li^+ для метатитанової кислоти є найвищими серед

досліджуваних гідратованих форм діоксиду титану (в межах 10^{-10} – 10^{-11} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Ймовірно, позитивний вплив на електрохімічні процеси здійснюють карбонати, які адсорбуються H_2TiO_3 у найбільшій кількості (~6%) у порівнянні з кристалічними формами діоксиду титану, а саме анатаза та рутила.

8. Вміст LiF зафіксовано на поверхні катоду ЛДС за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії та X-променевою дифракцією катодних матеріалів після електрохімічного вкорінення.

Література

1. **Hombo H., Kono K., Okumura T. and Yuasa T.** Materials Technology for Large Lithium-ion Batteries // Hitachi Review. – 2011. – V. 60(1), – P. 33.
2. **Report** “Nano-Enabled Batteries for Portable and Rechargeable Applications – Types, Applications, New Developments, Industry Structure and Global Markets”. Innovative Research and Products, Inc., USA. – 2009. – Febr. – 165 p.
3. **Serrano E., Rus G., Garcí’a-Martí’nez J.** Nanotechnology for sustainable energy // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2009. – V. 13. – P. 2373.
4. **Pitchai R. and Mack M.** Batteries 2010 // The BIG Batteries Industry Guide. – 2010. – January. – P. 4.
5. **Tarascon J.-M. and Armand M.** Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // Nature. – 2001. – V. 414(15). – P. 359.
6. **Нижниковский Е.** Перспективы использования химических источников тока для электропитания автономной радиоэлектронной аппаратуры // Современная Электроника. – 2010. – Т. 2. – С. 12.
7. **Manthiram A.** Materials challenges and opportunities of lithium ion batteries // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2011. – V. 2. – P. 176.
8. **Ольшанская Л.Н.** Положительные электроды для литиевых аккумуляторов: проблемы, направления выбора // Электрохимическая энергетика. – 2002. – Т. 2(2). – С. 66.
9. **Мелихов И.В.** Физикохимия наносистем: успехи и проблемы // Вестник Российской академии наук. – 2002. – Т. 72(10). – С. 900.
10. **Exnar I., Kavan L., Huang S.Y., Grätzel M.** Novel 2 V rocking-chair lithium battery based on nanocrystalline titanium dioxide // J. Power. Sources. – 1997. – V. 68. – P. 720.
11. **Stashans A., Lunell S., Bergström R., Hagfeldt A., and Lindquist S.-E.** Theoretical study of lithium intercalation in rutile and anatase // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 53(1). – P. 159.
12. **Миронюк І.Ф., Остафійчук Б.К., Григорчак І.І., Гльницький Р.В., Челядин В.Л., Коцюбинський В.О.** Структурні перетворення в пірогенному TiO_2 при електрохімічній інтеркаляції літію // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2007. – Т.5(2). – С. 1001.
13. **Chelyadyn V.L., Kotsyubynsky V.O.** The influence of nanodispersed titanium dioxide hydratation degree on specific capacity of lithium power sources with cathodes on its base // Матеріали XIII Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем». Івано-Франківськ, 16–21 травня, 2011. – Т. 2. – С. 91.
14. **Коцюбинський В.О., Челядын В.Л., Мандзюк В.И., Дмитрук В.В., Дудидра М.М.** Интеркаляции ионов лития в ультрадисперсный рутил: структурные и электрохимические исследования // Тезисы II Международной научной конференции Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина, Киев, 19–22 октября. – 2010 года. – С. 103.
15. **Миронюк І.Ф., Челядин В.Л., Гльницький Р.В., Коцюбинський В.О., Джура У.Я.** Синтез, будова та електрохімічні властивості рентгеноаморфного H_2TiO_3 // Фізика і хемія твердого тіла. – 2008. – Т. 9(1). – С. 36.
16. **Rodriguez-Carvajal J.** FULLPROF: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis // Abstracts of the satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr, Toulouse, France. – 1990. – 127 p.
17. **Järvinen M.** Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect // J. Appl. Cryst. – 1993. – V. 26. – P. 525.
18. **Thompson P., Cox D.E. and Hastings J.B.** Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 // J. Appl. Cryst. – 1987. – V. 20. – P. 79.
19. **Иванищев А.В., Чуриков А.В., Иванищева И.А., Запис К.В., Гамаюнова И.М.** Импедансная спектроскопия литий-углеродных электродов // Электрохимия. – 2008. – Т. 44(5). – С. 553.
20. **Demidov A.I., Domanskii V.K. and Morachevskii A.G.** Electrochemical behavior of lithium in aqueous

- solutions of alkali metal hydroxides // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2001. – V. 74(7). – P. 1118.
21. **Wietelmann U.** "Lithium and Lithium Compounds" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / U. Wietelmann and R.J. Bauer. – I Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim. – 2005.
 22. **Aurbach D.** The Electrochemical behavior of lithium salt solutions of γ -butyrolactone with noble metal electrodes // J. Electrochem. Soc. – 1989. – V. 136(4). – P. 906.
 23. **Takechi K., Shiga T. and Asaoka T.** A Li-O₂ / CO₂ battery // Chem Commun (Camb). – 2011. – V. 47(12). – P. 3463.
 24. **Kesselman-Truttman J.M., Hug S.J., Rotzinger F.P., Gratzel M.** ATR-FTIR investigation of adsorption and photodegradation reactions on titanium dioxide and iron oxide surfaces // Preprints of Extended Abstracts presented at the ACS National Meeting, American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry. – 2001. – V. 41(1). – P. 1025.
 25. **Стойнов З.Б.** Электрохимический импеданс / З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В. Елкин. – Москва: Наука, 1991. – 331 с.
 26. **Sluysters-Rehbach M.** Impedances of electrochemical systems: terminology, nomenclature and representation. Part I: cells with metal electrodes and liquid solutions // Pure & Appl. Chem. – 1994. – V. 66(9). – P. 1831.
 27. **Fukushima T., Matsuda Y., Hashimoto H., Arakawa R.** Solvation of lithium ions in organic electrolytes of primary lithium batteries by electrospray ionization-mass spectroscopy // Journal of Power Sources. – 2002. – V. 110(1). – P. 34.
 28. **Фатеев С.А., Рудаков В.М.** Электрохимическая и химическая стабильность электролитов на основе гамма-бутиролактона // Электрохимическая Энергетика. – 2005. – Т. 5(4). – С. 256.
 29. **Adler H.H. and Kerr P.F.** Infrared spectra, symmetry and structure relations of some carbonate minerals // The American Mineralogist. – 1963. – V. 48. – P. 839.
 30. **Юхневич Г.В.** Инфракрасная спектроскопия воды. – Москва: Наука, 1973. – 208 с.
 31. **Peng G.-W., Chen S.-K., Liu H.-S.** Infrared Absorption Spectra and Their Correlation with the Ti-O Bond Length Variations for TiO₂ (Rutile), Na-Titanates, and Na-Titanosilicate (Natisite, Na₂TiOSiO₄) // Appl. Spectrosc., 49, pp. 1646–1651 (1995).
 32. **Balbuena P.B.** Lithium-ion batteries: solid-electrolyte interphase / P.B. Balbuena, Y. Wang. – Imperial College Press. – 2004. – 407 p.
 33. **Koudriachova M.V., Harrison N.M., de Leeuw S.W.** Density-functional simulations of lithium intercalation in rutile // Physical Review B. – 2002. – V. 65. – P. 235423–1.
 34. **Bacha S., Pereira-Ramosa J.P., Willman P.** Investigation of lithium diffusion in nano-sized rutile TiO₂ by impedance spectroscopy // Electrochimica Acta. – 2010. – V. 55. – P. 4952.
 35. **Pfanzelt M., Kubiak P. and Wohlfahrt-Mehrens M.** Nanosized TiO₂ Rutile with High Capacity and Excellent Rate Capability // Electrochem. Solid-State Lett. – 2010. – V.13(7). – P. A91.
 36. **Dolata M., Kedzierzawski P. and Augustynski J.** Comparative impedance spectroscopy study of rutile and anatase TiO₂ film electrodes // Electrochimica Acta. – 1996. – V. 41(7-8). – P. 1287.
 37. **Zhang H., Chen B. and Banfield J.F.** Atomic structure of nanometer-sized amorphous TiO₂ // Phys. Rev. B. – 2008. – V. 78(21). – P. 214106(12p.).
 38. **Kerisit S., Rosso K.M., Yang Z. and Liu J.** Computer Simulation of the Phase Stabilities of Lithiated TiO₂ Polymorphs // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114(44). – P. 19096.
 39. **Li G.L., Wang G.H., and Hong J.M.** Synthesis and characterization of rutile TiO₂ nanowhiskers // J. Mater. Res. – 1999. – V. 14(8). – P. 3346.
 40. **Yoshida K., Kawai T., Nambara T., et al.** Direct observation of oxygen atoms in rutile titanium dioxide by spherical aberration corrected high-resolution transmission electron microscopy // Nanotechnology. – 2010. – V. 17(15). – P. 3944.
 41. **Barnard A.S. and Zapol P.** Effects of particle morphology and surface hydrogenation on the phase stability of TiO₂ // Physical Review B. – 2004. – V. 70. – P. 235403(13).
 42. **Liu S.-Q., Zhang J.-F., Huang K.-L., Yu J.-G.** Improvement of electrochemical performance of LiMn₂O₄ composite cathode by ox-MWCNT addition for Li-ion battery // J. Braz. Chem. Soc. – 2008. – V. 19(6). – P. 1078.
 43. **Barsoukov E. and Macdonald J.R.** Impedance spectroscopy: theory, experiment and application. N.Y.: Wiley. – 2005. – 595 p.
 44. **Gabrielli C.** Identification of electrochemical processes by frequency response analysis. Farmborough: Solartron. – 1984. – 120 p.
 45. **Raistrick I.D.** Application of Impedance Spectroscopy to Materials Science // Annual Review of Materials Science. – 1986. – V. 16(1). – P. 343.
 46. **Vijayakumar M., Kerisit S., Yang Z. et al.** Combined ^{6,7}Li NMR and molecular dynamics study of Li diffusion in Li₂TiO₃ // J. Phys. Chem. – 2009. – V. 113. – P. 20108.
 47. **Zhang L.-F., Chen B.-Z., Shi X.-C., et al.** Synthesis and adsorption property of H₂TiO₃ type adsorbent

- // The Chinese Journal of Nonferrous Metals. – 2010. – V. 20(9). – P. 1849.
48. **Денисова Т.А., Максимова Л.Г., Поляков Е.В. и др.** Синтез и физико-химические свойства метатитановой кислоты // Журн. неорган. химии. – 2006. – Т.51(5). – С. 757.
 49. **Онорин С.А., Вольхин В.В., Ходяшев М.Б. и др.** О строении рентгеноаморфного гидратированного диоксида титана // Журн. неорган. химии. – 1992. – Т. 37(6). – С. 1228.
 50. **Li W. and Lucht B.L.** Inhibition of solid electrolyte interface formation on cathode particles for lithium-ion batteries // Journal of Power Sources. – 2007. – V.168. – P. 258.
 51. **Chung K.I., Lee J.-D., Kim E.-J.** Studies on the effects of coated Li_2CO_3 on lithium electrode // Microchemical Journal. – 2003. – V. 75. – P. 71.
 52. **Kong W., Li H., Huang X., Chen L.** Gas evolution behaviors for several cathode materials in lithium-ion batteries // Journal of Power Sources. – 2005. – V. 142. – P. 285.
 53. **Bisquert J.** Analysis of the kinetics of ion intercalation. Ion trapping approach to solid-state relaxation processes // Electrochimica Acta. – 2002. – V. 47. – P. 2435.

Челядин В.Л. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.
Коцюбинський В.О. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

Миронюк І.Ф. – доктор хемічних наук, проректор з наукової роботи.

Рецензент

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