

## КАТОДНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ ЛЕГОВАНОГО БІНАРНИМИ СПОЛУКАМИ ДІОКСИДУ ТИТАНУ

Л.М. Гуменюк<sup>1</sup>, М.В. Вишиванюк<sup>1</sup>, Б.К. Остафійчук<sup>1</sup>, І.М. Будзуляк<sup>1</sup>,  
Р.В. Ільницький<sup>1</sup>, М.Я. Сегін<sup>1</sup>, А.М. Гамарник<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника (Івано-Франківськ)

Україна

<sup>2</sup>Івано-Франківський національний медичний університет

Україна

Надійшла до редакції 22.11.2011

В роботі досліджені особливості поведінки бінарних сполук  $MnO_2$ ,  $MgF_2$  та  $ZnF_2$  рутильної структури, впроваджених в анатазну форму діоксид титану  $TiO_2$ . За допомогою електрохімічного аналізу показано, що домішки  $MnO_2$ ,  $MgF_2$ , крім  $ZnF_2$  покращують енергетичні характеристики  $TiO_2$  як катодного матеріалу літійових джерел струму.

**Ключові слова:** діоксид титану, анатаз, модифікація, бінарні сполуки.

В работе исследованы особенности поведения бинарных соединений  $MnO_2$ ,  $MgF_2$  и  $ZnF_2$  рутильной структуры, внедренных в анатазную форму диоксида титана  $TiO_2$ . С помощью электрохимического анализа показано, что примеси  $MnO_2$ ,  $MgF_2$  кроме  $ZnF_2$  улучшают энергетические характеристики  $TiO_2$  как катодного материала литиевых источников тока.

**Ключевые слова:** диоксид титану, анатаз, модифікація, бінарні сполуки.

In this article investigations behavior of the binary compounds of rutile crystallization  $MnO_2$ ,  $MgF_2$  and  $ZnF_2$  implemented in the anatase crystalline structure of titanium dioxide  $TiO_2$ . It is shown by electrochemical analysis that admixtures  $MnO_2$ ,  $MgF_2$ , besides  $ZnF_2$  improve energy characteristics of titanium dioxide as cathode material of lithium power sources.

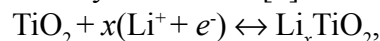
**Keywords:** titanium dioxide, anatase, modification, binary compounds.

### ВСТУП

На даний час для автономного енергоживлення пристроїв електроніки і електротехніки в основному використовують гальванічні елементи з літійовим анодом та літій-іонні акумулятори. Проте, в таких пристроях, поки що не вдається реалізувати струмоутворюючі процеси, які б забезпечували максимальну енергетичну ємність та питому потужність. Вирішення даної проблеми очевидно можливе як шляхом модифікації відомих катодних матеріалів, так і пошуком нових, дешевих, доступних і екологічно безпечних. Одним з таких матеріалів є діоксид титану анатазної і рутильної форми. Експериментально підтверджено, що одним з найкращих електродних матеріалів для літій-іонних джерел струму (ЛДС) є анатазна форма  $TiO_2$ , хоча за розмірами кластерних каналів вона поступається рутилу (розміри каналів структури рутилу є більшими). Для анатазної форми  $TiO_2$  практичне значення питомої енергії досягнуто на рівні 500 – 700 Вт·год/кг [1]. Проте

приведена величина далека від теоретично прогнозованих значень тому, проводяться інтенсивні спроби модифікувати  $TiO_2$  з метою її збільшення. Проведена модифікація кристалічної структури  $TiO_2$  (легування, нагрівання, лазерне опромінювання [2]) дає підстави вважати, що вказані технологічні прийоми можуть істотно підвищити питому енергію відповідних ЛДС.

Струмоутворюючий процес у ЛДС здійснюється шляхом інтеркаляції іонів літію в матеріал катоду за схемою [3]:



де  $x$  – ступінь гостьового впровадження в матеріал  $TiO_2$ .

Добитися підвищення питомої енергії ЛДС можна або за рахунок підвищення потенціалу струмоутворюючих реакцій або шляхом збільшення густини ємності. Для практичного застосування оптимальним рішенням було би об'єднання даних двох зусиль. В даній роботі пропонується покращити електрохімічні властивості  $TiO_2$  анатазної

модифікації шляхом його легування бінарними сполуками  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  та  $\text{ZnF}_2$ . Причиною дослідження і використання саме цих домішок, є те, що їм властива рутильна тетрагональна структура, характерною особливістю якої є те, що їхні октаедричні порожнини є більш вигідними для локалізації інтеркальованих іонів літію [4].

## ЕКСПЕРИМЕНТ

Для дослідження використовувалися зразки діоксиду титану анатазної форми концерну Aldrich (середній розмір частинок 80 нм). Порівнювалися характеристики вихідного  $\text{TiO}_2$  та  $\text{TiO}_2$  легуваного  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{ZnF}_2$  масова концентрація впровадженої домішки становила 1%. Вихідний  $\text{TiO}_2$  та відповідні домішки у співвідношенні 99:1 ретельно змішувалися і нагрівалися у синхронному термічному аналізаторі STA 449 F3 Jupiter NETZSCH в режимі лінійного нагріву зі швидкістю 10 К/хв до температури 450 °С. Протягом нагрівання проводився термічний аналіз суміші для встановлення характеру хімічних та фізичних перетворень. Зміна маси зразків під час нагрівання визначалася з точністю  $10^{-6}$  кг, шум сигналу становив менше 50 нВ.

Електрохімічна інтеркаляція  $\text{Li}^+$  здійснювалася за двохелектродною схемою в герметичних електрохімічних комірках. Полярizaційний електрод розміром 10×5 мм і товщиною 0,5 ÷ 0,8 мм виготовлявся із металічного літію. Робочий електрод для електрохімічних комірок виготовлявся у вигляді прямокутника з нікелевої сітки розмірами 10×5×0,3 мм, на яку наносився тонкий шар отриманої суміші, яка складалася з 88% досліджуваної речовини, 10% ацетиленової сажі (струмопровідна добавка) та 2% зв'язуючої речовини, розчиненої в ацетоні (фторопласт Ф-42Л). В якості електроліту використовувався 1 М розчин  $\text{LiBF}_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоні, який забезпечував одночасно хімічну та електрохімічну стійкість анод-катодної пари в процесі всієї роботи комірки. Вміст води в електроліті не перевищував 0,003 ваг.%. Формування електрохімічної комірки проводились в сухому рукавичному боксі, осушеному  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Після герметизації гальванічні елементи витримувалися при кімнатній температурі протягом 24 год.

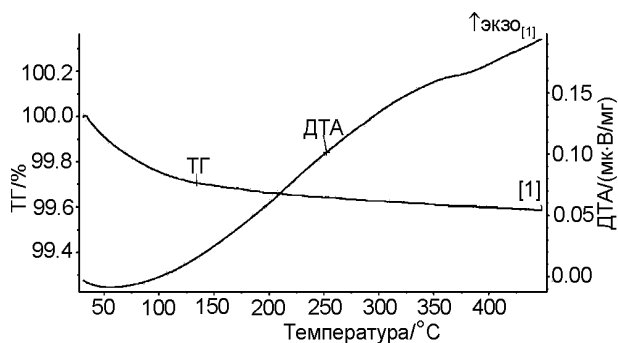
Дослідження електрохімічних параметрів даних катодних матеріалів проводилися на установці TIONiT P2.00-xx (8 канална установка) з використанням програмного забезпечення для керування електрохімічними процесами та обробки даних "Multicycle 2.0x". Електрохімічні комірки розряджались в гальваностатичному режимі густиною струму в  $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  при температурі 27 °С в термостаті.

Методом рентгенофазового аналізу досліджено зміну сталих дифракційної ґратки інтеркальованих матеріалів. Рентгенофазовий аналіз проводився на дифрактометрі ДРОН-3.0 ( $\text{Cu-K}_\alpha$  випромінювання) у прецедентному режимі. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів  $2\theta - 10 - 70^\circ$ . Крок сканування становив  $0,05^\circ$ , час експозиції в точці – 6 с. Обробку даних дифрактометричного експерименту здійснювали з допомогою програми повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних складових Full Proff.

## РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

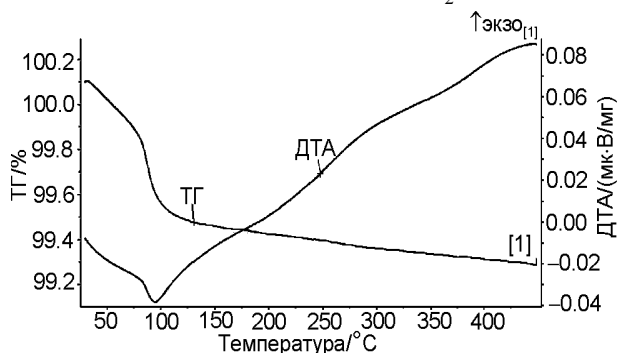
В даній роботі представлені дослідження впливу бінарних домішок  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{ZnF}_2$  на електрохімічні параметри ЛДС сформованих на основі діоксиду титану анатазної форми. Як було зазначено вище, вміст домішки становив 1% загальної маси. Суміш матеріалів ретельно перемішувалася після чого були приготовлені зразки для дослідження на синхронному термічному аналізаторі.

Встановлено, що отриманим термограммам притаманні піки, які властиві чистим бінарним сполукам  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{ZnF}_2$  і  $\text{MnO}_2$ . Форми кривих ТГ (термогравіметрична) і ДТА (диференціалотермічний аналіз) для  $\text{TiO}_2 < \text{MgF}_2 >$  і  $\text{TiO}_2 < \text{MnO}_2 >$  ідентичні, що дає підставу вважати, що й процеси зміни маси і тепла, які відбуваються при їх нагріванні мають однакову природу. Відомо, що  $\text{MnO}_2$  добре розчиняється в  $\text{TiO}_2$  [6]. Тому, можна вважати, що фторид магнію поводить себе в структурі  $\text{TiO}_2$  так само, як і діоксид марганцю. На рис. 1 представлені криві ТГ і ДТА для діоксиду титану із фторидом магнію  $\text{MgF}_2$ . В температурному інтервалі 90 – 100 °С спостерігається зменшення маси, що для даного випадку відповідає випаровуванню води (її

Рис. 1. Термограми для  $\text{TiO}_2 + 0,01\text{MgF}_2$ .

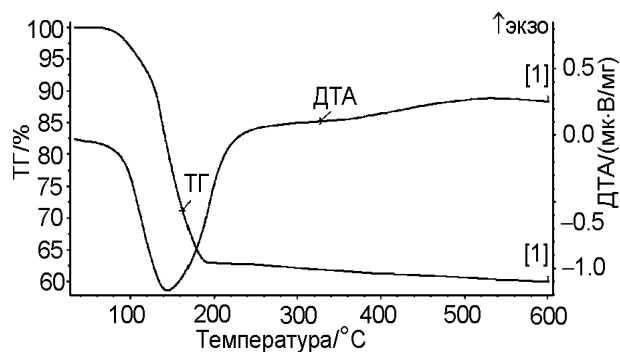
маса становить 0,2% від заг.маси зразка). Для чистого анатазу  $\text{TiO}_2$  втрата маси в зазначеному інтервалі менша [3]. В інтервалі температур 350 – 400 °С у всіх випадках спостерігається незначне відхилення кривої ДТА від початкового напрямку, що ймовірно пояснюється стабілізацією структури суміші порошоків, тим більше, що перетворення структури анатазу в рутил можливе тільки при  $T = 600$  °С. Щодо домішок, то для них до 600 °С не виявлено ніяких хімічних перетворень.

На рис. 2 представлено термограми для суміші діоксиду титану  $\text{TiO}_2$  і фтористого цинку  $\text{ZnF}_2$ . До 100 °С відбувається різке зменшення маси, яке властиве домішці  $\text{ZnF}_2$ .

Рис. 2. Термограми для  $\text{TiO}_2 + 0,01\text{ZnF}_2$ .

У випадку для фтористого цинку вона становить 40% загальної маси (рис. 3), що є прямим доказом того, що дана домішка є тетрагідратованою  $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [5], а для  $\text{TiO}_2 < \text{ZnF}_2 >$  втрата маси становить 0,8%. Диференціально-термічний аналіз так само як і для  $\text{TiO}_2 < \text{MgF}_2 >$  в інтервалі 300 – 400 °С вказує на деяке зміщення кривої ДТА, що є причиною реакції взаємодії  $\text{ZnF}_2$  і  $\text{TiO}_2$ .

Вище описаний метод отримання і термоаналіз був виконаний з метою дослідження суміші порошоків як електродних матеріалів для літієвих джерел струму.

Рис. 3. Термограми для  $\text{ZnF}_2$ .

На рис. 4 представлено залежність напруги ЛДС на основі досліджуваних матеріалів від часу розряду.

Найкраще виражене плато в інтервалі 2 В для  $\text{TiO}_2 < \text{MgF}_2 >$  (крива 4, рис. 4). Для композиту  $\text{TiO}_2 < \text{MgF}_2 >$  нами отримана питома ємність дорівнює 585 А·год/кг (табл. 1), тоді як згідно даних [1] для чистого анатазу теоретичне значення становить 335 А·год/кг, для  $\text{MgF}_2$  відповідно – 470 А·год/кг. В [7] представлено опис розміщення атомів Літію в структурі  $\text{MgF}_2$ , згідно якого атоми Літію маючи такий самий радіус як і атоми Mg можуть розміщуватися як і на місці Магнію, так і в міжвузлових положеннях або в октаедричних порожнинах анатазу. Крім того, інтеркаляція Літію в  $\text{MgF}_2$  призводить до утворення інтерметалідних фаз  $\text{Li}_x\text{Mg}$ , що покращує ступінь інтеркаляції  $x$  суміші загалом.

Щодо  $\text{TiO}_2 < \text{MnO}_2 >$  і  $\text{TiO}_2 < \text{MgF}_2 >$  то їх електрохімічна поведінка практично однакова. Для кривої 3 (рис. 4), яка характеризує  $\text{TiO}_2 < \text{MnO}_2 >$  характерні так звані флуктуації потенціалу електрода в інтервалі 2 – 2,5 В, які пояснюють [2] утворенням на поверхні  $\text{TiO}_2$  щільної плівки нерозчинних продуктів електрохімічного процесу, що блокують його пори і призводять до зменшення вільного об'єму електрода для іонів Літію. Літієві джерела струму на основі діоксиду марганцю на даний час є досить поширеними для живлення портативних пристроїв. Отже, дана домішка є ефективною, оскільки  $\text{MnO}_2$  використовується як основний електродний матеріал для ЛДС.

Значення електрохімічних параметрів для чистого  $\text{TiO}_2$  і  $\text{TiO}_2 < \text{ZnF}_2 >$  поступаються попередньо описаним випадкам, що й показано на рис. 4, крива 2 і в табл. 1, тобто сполука

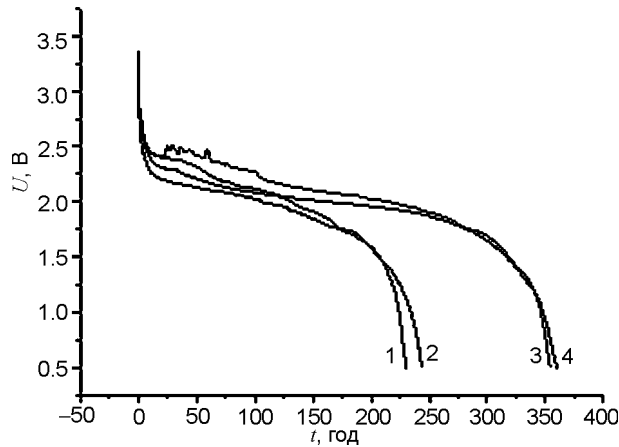


Рис. 4. Розрядні криві для чистого анатазу (1) і легованого відповідно різними домішками: 2 –  $\text{TiO}_2\langle\text{ZnF}_2\rangle$ ; 3 –  $\text{TiO}_2\langle\text{MnO}_2\rangle$ ; 4 –  $\text{TiO}_2\langle\text{MgF}_2\rangle$ .

$\text{ZnF}_2$  виявилася малоефективною домішкою для електродного матеріалу. Теоретична питома ємність фториду цинку менша ніж чистого анатазу на 17%, хоча літій з цинком також утворює інтерметалічну сполуку. Цинк фторид допований літієм проявляє анізотропію в діелектричних властивостях [8].

Таблиця 1

Розрядні характеристики легованих і чистого  $\text{TiO}_2$  (номер зразка відповідає номеру розрядної кривої на рис. 1)

Матеріал	Маса матеріалу, мг	Час розряду, год.	Середнє значення напруги розряду	Питома ємність, А·год/кг	Питома потужність, Вт·год/кг
$\text{TiO}_2$	8,944	244	1,705	546	931
$\text{TiO}_2+\text{ZnF}_2$	11,524	230,5	1,878	400	751
$\text{TiO}_2+\text{MnO}_2$	13,158	354	1,967	538	1058
$\text{TiO}_2+\text{MgF}_2$	12,298	360	1,915	585	1120

Вплив інтеркальованого літію на структуру модифікованого  $\text{TiO}_2$  та встановлення зв'язку між розміром сталої ґратки і ЕХП досліджувалося рентгенофазовим аналізом шляхом порівняння сталих кристалічної ґратки вихідного неінтеркальованого  $\text{TiO}_2$  і інтеркальованого  $\text{TiO}_2$  відповідною домішкою. Отримані результати представлені в табл. 2. В процесі заряду-розряду можливе зменшення або збільшення сталої кристалічної ґратки [9], оскільки, як було зазначено Літій може розміщуватися як у вузлі ґратки заміщуючи атом господаря або у міжвузлі. Щодо  $\text{ZnF}_2$ , то при збільшенні концентрації фтористого цинку, стала кристалічної ґратки зменшуєть-

Таблиця 2

Рентгеноструктурні параметри для нелегованого і легованих інтеркальованих електродних матеріалів на основі  $\text{TiO}_2$

Матеріал	Параметри	
	$a$ , Å	$c$ , Å
$\text{TiO}_2$	3,783	9,513
$\text{TiO}_2\langle\text{ZnF}_2\rangle$ int	3,786	9,513
$\text{TiO}_2\langle\text{MnO}_2\rangle$ int	3,774	9,485
$\text{TiO}_2\langle\text{MgF}_2\rangle$ int	3,772	9,479

ся [10], але згідно з отриманими нами результатами інтеркальовані атоми Літію призводять до її розширення. Для двох інших зразків параметри  $a$  і  $c$  значно менші від вихідного діоксиду титану, але при цьому відбувається збільшення енергетичних характеристик ЛДС. Якщо, менші розміри каналів позитивно впливають на процес інтеркаляції, адже, як зазначалося вище, канали анатазної структури менші ніж рутильної форми  $\text{TiO}_2$ , але згідно експериментальним даним анатаз є кращим за енергетичними характеристиками електродним матеріалом для ЛДС.

## ВИСНОВКИ

Досліджено вплив бінарних сполук  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{ZnF}_2$  у  $\text{TiO}_2$  на властивості  $\text{TiO}_2$  як катодного матеріалу. Показано, що концентрація домішок  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  в кількості 1% збільшує питому ємність  $\text{TiO}_2$  на 20%, тоді як фторид цинку  $\text{ZnF}_2$  є неефективною домішкою для електродного матеріалу порівняно з вихідним  $\text{TiO}_2$ .

Рентгеноструктурним аналізом встановлено незначне зменшення сталих ґратки інтеркальованих матеріалів у випадку з ефективними домішками, що спричинене атомами літію впровадженими в структуру катодного матеріалу.

Робота виконана в рамках проекту CRDF/USA ID (UKX2-9200-IF-08) і Міністерства освіти і науки України (М/130-2009).

## ЛІТЕРАТУРА

1. Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Челядин В.Л. та ін. Оксидні електродні матеріали літєвих джерел струму//Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 2. – С.484-492.

2. Сегін М.Я., Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М. Кінетичні характеристики процесу електрохімічної інтеркаляції Лі в лазерно опромінений  $\text{TiO}_2$ //Східно-європейський журнал передових технологій. – 2010. – Т. 5, № 5 – С. 4-8.
3. Будзуляк І.М., Гуменюк Л.М., Соловко Я.Т., Ільницький Р.В. Особливості сорбції води рутильною та анатазною формою нанодисперсного  $\text{TiO}_2$ //Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 2. – С. 42.
4. Миронюк І.Ф., Челядин В.Л. Електродні матеріали сучасних літєвих та літійонних джерел електричної енергії (огляд)//Електрохімія. – 2010. – № 5. – С. 9-21.
5. Srivastava K., Secco Ea. Studies on metal hydroxy compounds. I. Thermal analyses of zinc derivatives  $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{C}_{12}\cdot\text{H}_{20}$ ,  $\beta\text{-ZnOHCl}$ , and  $\text{ZnOHF}$ //Canadian Journal of Chemistry. – 1967. – P. 579-583.
6. Кернажицький Л., Шимановська В., Гаврилко Т. та ін. Титано-марганцеві оксиди. Оптичні та фото каталітичні властивості//Журн. наноелектрон. фізики. – 2010. – Т. 2, № 2. – С. 35-69.
7. Toulouse J., Cox D.E. Diffusivity and neutron scattering study of the Li-defect conversion in  $\text{MgF}_2$ //Physical review B – 1987. – P. 6657-6663.
8. Levy Mark R., Atkinson K.J.W., H. Odili Onyeka, Grimes W. Robin. Dielectric relaxation of lithium doped  $\text{ZnF}_2$ //Physica B. – 2005. – P. 147-154.
9. Masaki Yoshio, Hideyuki Noguchi. A review of positive electrode materials for lithium-ion batteries//Lithium-Ion Batteries. – 2009. – P. 13.
10. Devi Comathi L., Murthy Narasimha B., Kumar Girish S. Photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  doped with  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{V}^{5+}$  transition metal ions: Influence of crystalline size and dopant electronic configuration on photocatalytic activity//Mater. Scien. and Engineering B. – 2010. – № 166. – P. 1-6.

## LITERATURA

1. Kotsyubinskiy V.O., Moklyak V.V., Chelyadin V.L. ta in. Oksidni yelektrodni materialy litievikh dzherel strumu//Fizika i khimiya tverdogo tila. – 2010. – Т. 11, № 2. – S.484-492.
2. Segin M.Ya., Ostafiychuk B.K., Budzulyak I.M. Kinetichni kharakteristiki protsesu yeletrokhimichnoї interkalyatsii Li v lazerno opromineniy  $\text{TiO}_2$ //Skhidno-evropeyskiy zhurnal peredovikh tekhnologiy. – 2010. – Т. 5, № 5 – S. 4-8.
3. Budzulyak I.M., Gumenyuk L.M., Solovko Ya.T., Ilnitskiy R.V. Osoblivosti sorbtsii vodi rutilnoyu ta anataznoyu formoyu nanodisper-snogo  $\text{TiO}_2$ //Fizika i khimiya tverdogo tila. – 2011. – Т. 12, № 2. – S. 42.
4. Mironyuk I.F., Chelyadin V.L. Yelektrodni materialy suchasnikh litievikh ta litiyonnikh dzherel yeletktrichnoї yenergii (oglyad)//Elektrokhi-miya. – 2010. – № 5. – S. 9-21.
5. Srivastava K., Secco Ea. Studies on metal hydroxy compounds. I. Thermal analyses of zinc derivatives  $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{C}_{12}\cdot\text{H}_{20}$ ,  $\beta\text{-ZnOHCl}$ , and  $\text{ZnOHF}$ //Canadian Journal of Chemistry. – 1967. – P. 579-583.
6. Kernazhitskiy L., Shimanovska V., Gavrillko T. ta in. Titano-margantsevi oksidi. Optich-ni ta foto katalitichni vlastivost//Zhurn. nanoyelektron. fiziki. – 2010. – Т. 2, № 2. – S. 35-69.
7. Toulouse J., Cox D.E. Diffusivity and neutron scattering study of the Li-defect conversion in  $\text{MgF}_2$ //Physical review B – 1987. – P. 6657-6663.
8. Levy Mark R., Atkinson K.J.W., H. Odili Onyeka, Grimes W. Robin. Dielectric relaxation of lithium doped  $\text{ZnF}_2$ //Physica B. – 2005. – P. 147-154.
9. Masaki Yoshio, Hideyuki Noguchi. A review of positive electrode materials for lithium-ion batteries//Lithium-Ion Batteries. – 2009. – P. 13.
10. Devi Comathi L., Murthy Narasimha B., Kumar Girish S. Photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  doped with  $\text{Zn}_2^+$  and  $\text{V}_5^+$  transition metal ions: Influence of crystalline size and dopant electronic configuration on photocatalytic activity//Mater. Scien. and Engineering B. – 2010. – № 166. – P. 1-6.