

В.Л. Челядин, І.Ф. Миронюк

## Одержання, будова та електрохімічні властивості наночастинок оксидів титану, магнію та їх гідратованих форм

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Здійснено цілісне експериментальне вивчення взаємозв'язку між умовами одержання та структурно-морфологічними характеристиками ультрадисперсних оксидів титану, магнію та їх гідратованих форм. Досліджено вплив зазначених характеристик на процеси струмоутворення в літєвих джерелах струму (ЛДС) з катодами на основі синтезованих наноматеріалів. Показано, що під час рідкофазного синтезу  $\text{TiO}_2$  корегування величини ступеня гідроксильованості ( $0 \leq n \leq 6$ ) комплексного прекурсора  $[\text{Ti}(\text{OH})_n(\text{OH}_2)_{6-n}]^{(4-n)}$  шляхом зміни рН середовища дозволяє впливати на геометричні параметри його октаедрів  $\text{TiO}_6$  і в такий спосіб забезпечує одержання поліморфних модифікацій титан діоксиду з наперед заданою кристалічною структурою. Вивчені процеси струмоутворення в літєвих джерелах струму з катодом на основі гідратного анатазу, рутилу та аморфних політитанатних кислот  $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  і  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ . Основний вклад у питому енергетичну ємність зазначених матеріалів вносить не електрохімічна інтеркаляція йонів  $\text{Li}^+$  в об'єм частинок, а побічні реакції за участю продуктів дисоціації молекул води та літійвмісної солі електроліту, результатом яких є утворення на їх поверхні літій фториду. Дослідження електрохімічної інтеркаляції йонів літію у мезопористий наноаморфний анатаз дозволило з'ясувати, що із збільшенням об'єму пор матеріалу зростає питома електрична ємність ЛДС, де його використано в якості основи катодної композиції. Експериментально доведено, що основний вклад у питому ємність катодів на основі дегідратованих оксидних матеріалів вносять електрохімічні реакції утворення літійвмісних фаз в об'ємі частинок, тоді як за умови використання гідратованих оксидних матеріалів домінують процеси формування літєвих сполук на їх поверхні. Вивчені умови формування наночастинок  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  шляхом хімічного осадження  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і з'ясовано, що їх морфологія визначається температурою реакційного середовища синтезу та набутим хімічним станом поверхні. Струмоутворення ЛДС з катодами на основі магній гідроксиду реалізується завдяки утворенню гідрокарбонатів літію та вкоріненню йонів  $\text{Li}^+$  у канали шаруватої структури  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

**Ключові слова:** солянокислотний гідроліз, рутил, анатаз, пірогенний титан діоксид, магній гідроксид, електрохімічна інтеркаляція, імпедансна спектроскопія, літій фторид, карбонатні групування, літєве джерело струму, катодний матеріал, питома електрична ємність.

V.L. Chelyadyn, I.F. Myronyuk

## Obtaining, Structure and Electrochemistry Nanoparticles of Titania, Magnesia and its Hydrated Forms

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

It was found out that the phase state of titania, obtained by hydrolysis of  $\text{TiCl}_4$  by hydrochloric acid, is determined by the type and spatial organization of formed titanium-containing hydrocomplexes. Crystallization of a certain phase of  $\text{TiO}_2$  is possible in case of equality or proximity of the average values of the distances  $\text{Ti}-\text{O}$  for precursor molecules and in  $\text{TiO}_6$  octahedron of a certain polymorphic modification. Specific capacity of lithium current source (LCS) with cathodes based on  $\text{TiO}_2$  is determined by phase material, morphology, surface state and its hydration degree. Discharge process includes the following stages: passivation of the electrode surface by products of the electrolyte destruct, intercalation of Li-ion into the cathode, the formation in the surface layer of  $\text{LiHCO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiOH}$  and  $\text{Li}_2\text{O}$ . Isomorphic intercalation of iron ions in the structure of titania ( $\text{TiO}_2 <\text{Fe}>$ ) is proved and the dependence of the phase composition of dispersion on the doping degree is fixed. Specific capacity of LCS with cathode ( $975-2700 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ) based of polytitanic acid  $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  is the result of the electrolyte resistance against decomposition, which ensured by the presence of adsorbed carbonates. Specific capacity of LCS based on fumed  $\text{TiO}_2$  (to  $1550 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ) is the result of increasing the amount of absorption centers for  $\text{Li}^+$  as a

result of cracks generation in the material particles surface layers at the relaxation of mechanical tensions arising around nucleus of the phases  $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$  and  $\text{LiF}$ . Morphology of magnesium hydroxide nanoparticles obtained by sedimentation is defined by sintering temperature and the surface. Current formation of LCS with cathodes based on  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  based on the intercalation of lithium ions in the structure channel to hydroxyl protons.

**Key words:** hydrochloric-acid hydrolysis, anatase, rutile, fumed titania, magnesium hydroxide, electrochemical intercalation, impedance spectroscopy, lithium fluoride, carbonate groups, lithium current source, cathode material, specific capacity.

*Стаття поступила до редакції 20.05.2013; прийнята до друку 30.09.2013.*

## Вступ

Сучасні досягнення в галузі неорганічної хімії, які стосуються одержання матеріалів із частинками нанометричного розміру, дають надію на те, що у найближчий час на їх основі будуть створені нові електродні матеріали для літєвих та літій-йонних електрохімічних джерел струму із високою енергетичною спроможністю, які задовольнять запити на розробку потужних батарейних систем генерування та збереження електричної енергії для відновлювальної енергетики, електромобілебудування та інших електротехнічних пристроїв.

За структурними ознаками, найбільш придатними для інтеркаляційних процесів струмоутворення в літєвих джерелах струму (ЛДС) є матеріали шаруватої або каналної будови. Крім того, електродні матеріали повинні бути електропровідними, мати велику сорбційну ємність щодо йонів літію, забезпечувати швидкий транспорт йонів літію структурними каналами до місця їх локалізації, не змінювати атомну будову та координатне оточення катіонів під час їх вкорінення і не брати участь у побічних хімічних реакціях з електролітом.

Серед шаруватих сполук відомими катодними матеріалами є графітований карбон, ферум (II) сульфід, ванадій (V) та манган (IV) оксиди. Каркасну будову мають наступні електродні матеріали: ферум (III) фторид, купрум (II) оксид, літійовані кобальт (III) або ферум (III) оксиди тощо. Проте зазначені матеріали мають низьку енергетичну спроможність – їх питома електрична ємність не перевищує  $200\text{--}250 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ , а їх структура деградує в циклах інтеркаляції-деінтеркаляції йонів літію.

Поміж інших матеріалів, а саме оксидів та гідроксидів металів, особливий інтерес представляють доступні і екологічно безпечні поліморфні модифікації ультрадисперсного  $\text{TiO}_2$  – анатаз та рутил, а також лусковидні нанокристали  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Незважаючи на те, що на даний час публікації щодо їх ефективності як електродних матеріалів носять фрагментарний характер, вони свідчать про перспективність їх використання в ЛДС.

Аналізуючи літературні джерела інформації, сформульовано актуальність досліджень, а саме:

1) розглянуто особливості атомної будови поліморфних модифікацій титан діоксиду, політитанатних кислот, оксиду та гідроксиду магнію; 2) здійснено критичний аналіз методів одержання  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  та  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , які можуть забезпечити контрольований хід синтезу з метою отримання ультрадисперсних частинок із заданими фізико-хімічними властивостями; 3) охарактеризована енергетична спроможність електродних матеріалів новітніх літєвих та літій-йонних джерел струму; 4) зроблена спроба узагальнити відомі наукові дані про зв'язок функціональної активності частинок оксидів та гідроксидів металів у реакціях струмоутворення ЛДС з їх атомною будовою; 5) наголошено на необхідності створення нових катодних матеріалів з більшою питомою електричною ємністю, стабільних щодо структурної деградації під час електрохімічного вкорінення йонів  $\text{Li}^+$ ; 6) сформульовані актуальні питання майбутнього вдосконалення ЛДС, де у ролі катодного матеріалу доцільно використовувати оксиди та гідроксиди металів із частинками нанометричного масштабу.

Проведення комплексних досліджень, які передбачають з'ясування впливу атомної будови, ступеня дисперсності, морфології та хімічного стану поверхні частинок, отриманих за умов рідкофазного ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) або газозфазного (вискодисперсний матеріал у вигляді монокристалічних анатазу і рутилу) синтезу, на перебіг струмоутворюючих процесів у катодах, сформованих із зазначених матеріалів, є актуальним завданням, яке і складає предмет дослідження.

**Об'єкт дослідження:** морфологічні та структурні властивості оксидів титану, магнію і їх гідратованих форм; електрохімічні характеристики літєвих джерел струму з катодами на їх основі.

**Предмет дослідження:** процеси утворення кристалічних фаз під час рідкофазного синтезу оксидних, гідроксидних матеріалів за участю базових прекурсорів –  $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{4+}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та струмоутворюючі реакції в літєвих джерелах струму з катодами на основі нанокристалітів рутилу, анатазу та  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

**Мета дослідження:** з'ясувати вплив кристалохімічних, морфологічних характеристик ультрадисперсних оксидів титану, магнію та їх гідратованих форм на електрохімічні властивості катодів ЛДС на їх основі.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання:

- виявити умови утворення нанокристалів анатазу, брукіту або рутилу та аморфних політитанатних кислот під час їх синтезу з використанням розчину  $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{4+}$ ;
- дослідити структурний та морфологічний стан нанокристалів  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , осаджених з розчину  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а також їх термічну конверсію в  $\text{MgO}$ ;
- встановити закономірності інтеркаляції (деінтеркаляції) йонів літію в катодні матеріали на основі оксидів титану, магнію та їх гідратованих форм;
- з'ясувати вплив гідратованості оксидних матеріалів на перебіг струмоутворюючих реакцій;
- отримати складний оксидний матеріал  $\text{TiO}_2 <\text{Fe}>$ , в якому частина йонів титану ізоморфно заміщена на ферум (III) та дослідити його фазовий стан і структурні характеристики.

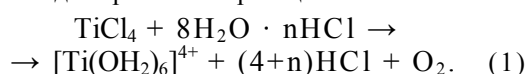
## I. Експериментальна частина

Для вирішення поставлених завдань використано низку взаємодоповнюючих та взаємоконтролюючих методів і методик: рН-метрія, X-променевоструктурний аналіз, низькотемпературна адсорбція азоту, спектроскопія хімічного потенціалу, ІЧ-спектроскопія, імпедансна та мессабаурівська спектроскопія, дериватографія, спектроскопія комбінаційного розсіювання світла, трансмісійна електронна мікроскопія, енергодисперсійна спектроскопія, X-променевоелектронна спектроскопія. Обробку експериментальних даних, одержаних під час дослідження структурних параметрів та спектральних характеристик матеріалів, здійснювали за допомогою математичного апарату пакетів програм Statistica 6.0.

## II. Результати та обговорення

**2.1. Технологічні аспекти одержання вискодисперсних частинок  $\text{TiO}_2$  та дослідження їх електрохімічних властивостей у процесах інтеркаляції (деінтеркаляції) йонів  $\text{Li}^+$ .**

1. Показано, що розчин титановмісного гідрокомплексу  $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{4+}$ , отриманий у результаті взаємодії  $\text{TiCl}_4$  із хлоридною кислотою, є зручним прекурсором для синтезу як кристалічних модифікацій  $\text{TiO}_2$ , так і аморфних політитанатних кислот. Під час одержання гідрокомплексного прекурсора хлоридну кислоту (34 %  $\text{HCl}$ ) по краплинці вводили у  $\text{TiCl}_4$  (99,9 мас.% основної речовини). Масове співвідношення між реагентами становило 1,4:1,0. Їх взаємодія супроводжується вилученням із реакційного середовища молекул  $\text{HCl}$  та кисню, яке можна подати рівнянням реакції:



Для активації конденсаційних процесів розчин прекурсора розкисляли водою,  $\text{NaHCO}_3$ , розчинами  $\text{H}_2\text{O}_2$  або  $\text{NaOH}$ . Умови одержання дослідних зразків  $\text{TiO}_2$  та їх фізико-хімічні властивості приведено в табл. 1.

2. Кристалізацію кожної із поліморфних фаз анатазу, брукіту або рутилу, за умов рідкофазного синтезу  $\text{TiO}_2$ , здійснювали в певних межах рН реакційного середовища. Концентрація катіонів  $\text{H}^+$  у реакційному середовищі обумовлює відповідну ступінь гідроксильованості ( $0 \leq n \leq 6$ ) прекурсора  $[\text{Ti}(\text{OH})_n(\text{OH})_{6-n}]^{(4-n)+}$ , що приводить до зміни в октаедрах  $\text{TiO}_6$  довжини зв'язків  $\text{Ti}-\text{O}$ . Виявлено, що утворення певної кристалічної фази забезпечується тільки при рівності середніх значень відстаней  $\text{Ti}-\text{O}$  в октаедрах прекурсора та відповідних поліморфних модифікацій  $\text{TiO}_2$ .

Таблиця 1

Умови одержання дослідних зразків  $\text{TiO}_2$  та їх фізико-хімічні властивості

№ зразка	Розкислювач	рН реакційного середовища	Хімічний стан прекурсора	Фазовий склад, %	Форма та розміри кристалітів, нм	Узагальнена формула матеріалу
1	$\text{H}_2\text{O}$	0,5	$[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH})_4]^{2+}$	рутил – 100	стрижень; 12×6	$\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$
2	$\text{H}_2\text{O}_2$	1,5		рутил – 100	стрижень; 13×4	$\text{TiO}_2 \cdot 0,24\text{H}_2\text{O}$
3	$\text{H}_2\text{O}$	2,0		рутил – 100	голка; 8×3	$\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$
4	$\text{NaOH}$	3,7	$[\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{OH})_3]^+$	анатаз – 97 брукіт – 3	еліпсоїд; 5×3 еліпсоїд; 7×4	$\text{TiO}_2 \cdot 0,15\text{H}_2\text{O}$
5	$\text{NaHCO}_3$	4,4		анатаз – 43 брукіт – 57	еліпсоїд; 6×3 еліпсоїд; 4×3	$\text{TiO}_2 \cdot 0,21\text{H}_2\text{O}$
6*	$\text{NaHCO}_3$	11,0 / 5,0	$[\text{Ti}(\text{OH})_5(\text{OH})]^-$	анатаз – 100	еліпсоїд; 20×15	$\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$
7**	–	–		анатаз – 100	призма; 130	$\text{TiO}_2 \cdot 0,02\text{H}_2\text{O}$

\* – на початковому етапі синтезу проточастинки  $\text{TiO}_2$  відділяли від реакційного середовища з рН ~ 11,0 – 11,5 і подальшу їх кристалізацію вели у середовищі за рН ~ 5,0.

\*\* – дослідний зразок № 6 термооброблювали впродовж 3 год. за температури 673 К.

**3. Для кислого реакційного середовища** (рН=0,5-2,5) у розчині домінують гідрокомплекси  $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ , які забезпечують утворення частинок рутилу у вигляді стрижнів діаметром 3-6 нм та довжиною 6-13 нм (табл. 1). На стадії сушки гідрогелю вони об'єднуються в асоціати розмірами 100-500 нм (рис. 1, а, б). У середовищі з рН~3,0-4,8 конденсація прекурсора  $[\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3]^+$  приводить до утворення продукту, що містить фази анатазу та брукіту зі сферичними або еліпсоїдними нанокристалітами діаметром 3-7 нм (рис. 1, в, г).

**4. Слабокисле та слаболужне середовище** (рН=5,5-8,5) є сприятливим для формування еліпсоїдних нанокристалітів анатазу. Їх розмір становить 10×30 нм.

Термообробка частинок дослідного зразка № 6 за температури 673-773 К супроводжується їх спіканням та утворенням призматичних частинок розміром ~ 130 нм.

**5. Методом ІЧ-спектроскопії на поверхні** дослідних зразків рутилу, отриманого у кислому реакційному середовищі, зафіксовані хемосорбовані бідентатні групи  $>\text{Ti}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ . Поява цих груп є наслідком хімічного зв'язування карбонатних йо-

нів титановмісними гідрокомплексами. Оскільки карбонати мають пласку форму і несумісні з  $\text{TiO}_2$  групи в об'ємі оксидного матеріалу, ймовірно вони у процесі синтезу започатковують формування поверхні частинок. Присутність карбонатних груп підтверджується також дериватографічними дослідженнями (рис. 2). Деструкція зазначених груп та вилучення молекул  $\text{CO}_2$  під час нагрівання рутильного  $\text{TiO}_2$  здійснюється в температурному інтервалі 643-793 К.

**6. На основі ультрадисперсного  $\text{TiO}_2$**  формували катоди ЛДС та досліджували їх ефективність у струмоутворюючих електрохімічних реакціях. Під час виготовлення катоду суміш досліджуваного матеріалу (90 мас.%) , ацетиленової згури (сажі) (8 мас.%) та політетрафторетиленового зв'язуючого (2 мас.%) впресовували у нікелеву сітку (струмознімач). Як електроліт використовували 1М розчин  $\text{LiBF}_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоні. Розряд гальванічних чарунок здійснювали у гальваностатичному режимі за густини струму 20-100  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Електрохімічне вкорінення йонів  $\text{Li}^+$  у кристалічну ґратку катодного матеріалу здійснювали згідно рівняння:

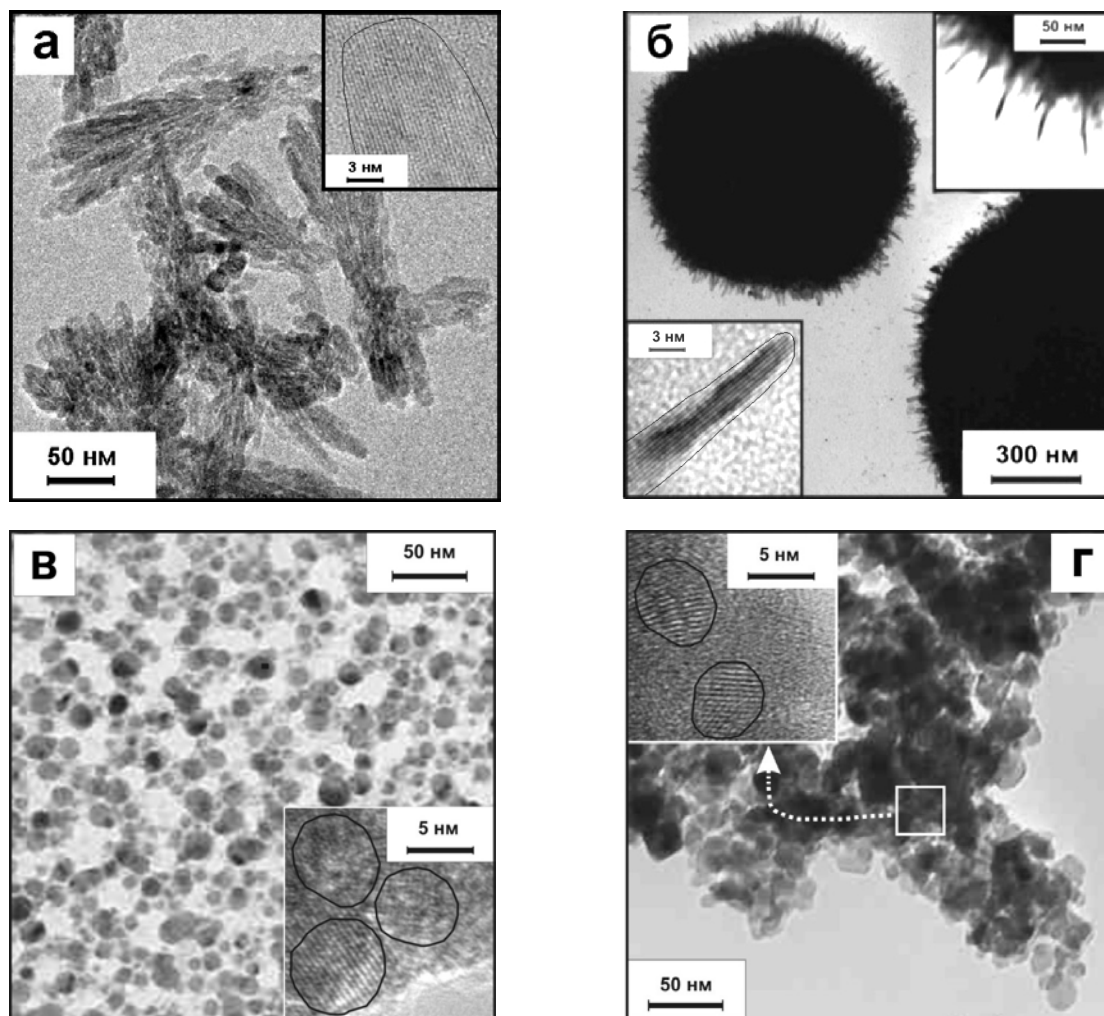
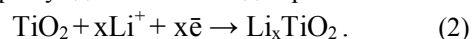


Рис. 1. Зображення частинок дослідних зразків  $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$  (а),  $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$  (б),  $\text{TiO}_2 \cdot 0,21\text{H}_2\text{O}$  (в) та  $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$  (г).

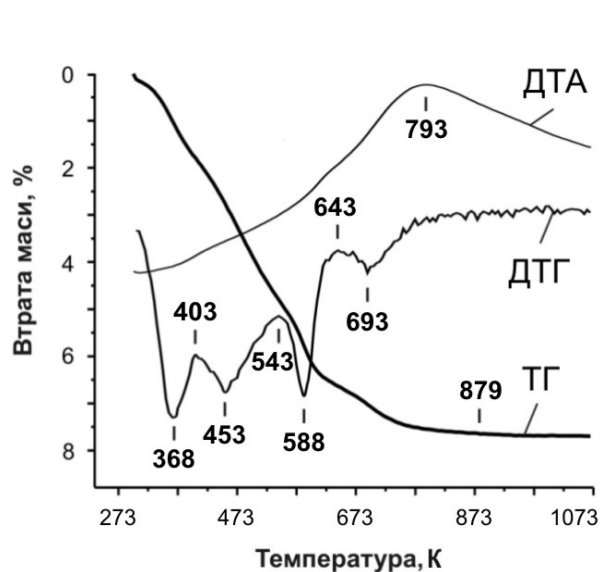


Рис. 2. Термогравіметрична (ТГ), диференціально-термогравіметрична (ДТГ) і диференціально-термічна (ДТА) залежності рутильного зразка  $\text{TiO}_2 \cdot 0,24\text{H}_2\text{O}$ .

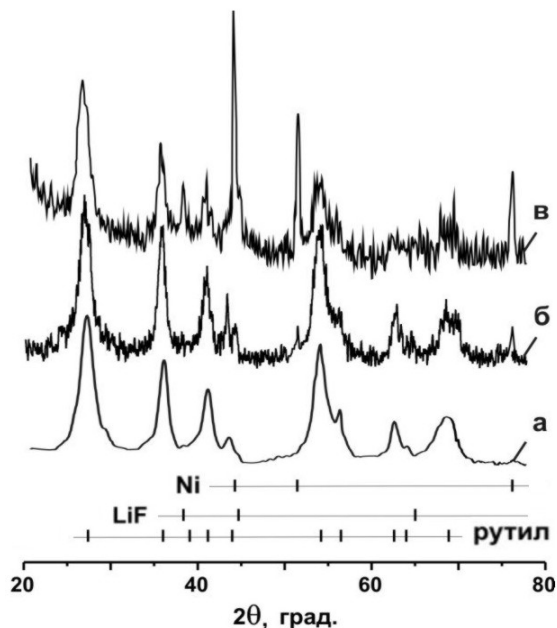


Рис. 4. Дифрактограми рутильного зразка  $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$  (а) та катодних матеріалів на його основі після розрядження джерела струму до  $x = 0,25$  (б) та  $x = 0,65$  (в).

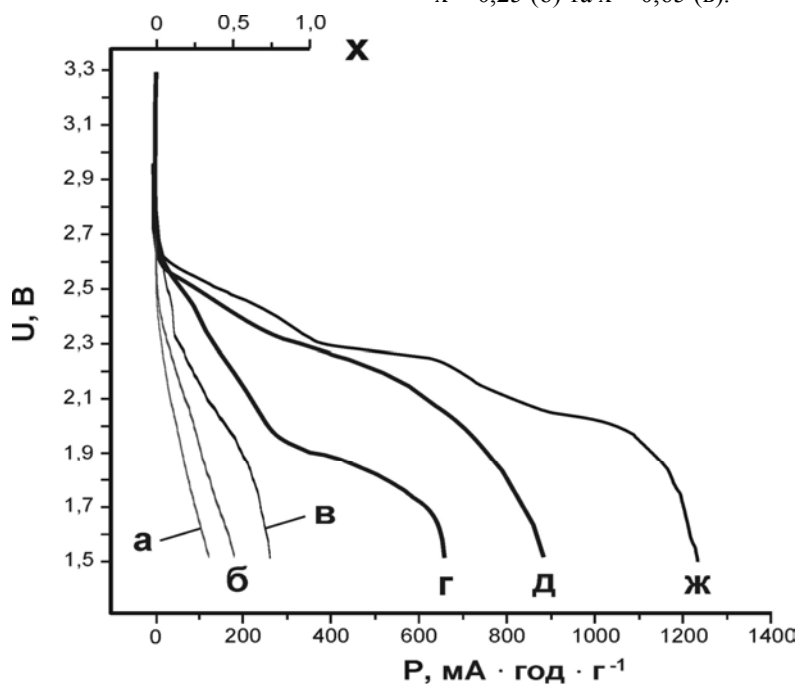


Рис. 3. Розрядження джерел струму з катодами на основі рутильних зразків  $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$  (а,г),  $\text{TiO}_2 \cdot 0,24\text{H}_2\text{O}$  (б,д),  $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$  (в,ж) густинами струму  $10 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$  (г,д,ж) та  $100 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$  (а,б,в).

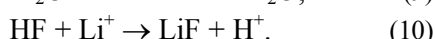
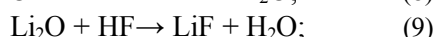
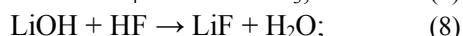
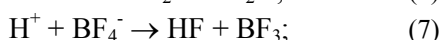
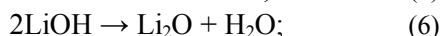
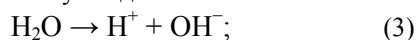
**6. Комплексні дослідження електрохімічних процесів у гальванічних чарунках з катодом на основі титан діоксиду виявили, що струмоутворення здійснюється не тільки за рахунок вкорінення йонів  $\text{Li}^+$  у «гостьові» позиції структури нанокристалітів  $\text{TiO}_2$ , але й в результаті утворення на їх поверхні літійвмісних фаз. Приведені на рис. 3 розрядні криві засвідчують залежність їх енергетичних параметрів від ступеня гідратованості частинок інтеркаляційної матриці та величини розрядного струму. Із зростанням вмісту структурної**

води як в рутильному, так і в анатазному  $\text{TiO}_2$  збільшується питома електрична ємність ЛДС.

Різка зменшення напруги відкритого кола (НВК) на початковому етапі розрядження гальванічної чарунки пов'язане із локалізацією йонів літію на вході у структурні канали кристалітів  $\text{TiO}_2$ , а також внаслідок утворення на поверхні літійового аноду пасивуючої плівки LiF.

**8. X-променевофазний аналіз катодних матеріалів на різних етапах розрядження ЛДС однозначно виявляє присутність у їх складі фази LiF (рис. 4).**

Збільшення енергетичної ємності катоду ЛДС у 2-6 разів під час зменшення струму розрядження гальванічного елемента з 100 мкА до 10 мкА (рис. 3) зумовлене перебігом на поверхні частинок  $\text{TiO}_2$  побічних хімічних реакцій за участю продуктів дисоціації молекул води:



Встановлено, що незначний вклад у процес струмоутворення вносять реакції синтезу літій-вмісних солей:



Зазначені солі взаємодіють із гідроген фторидом і теж забезпечують формування фази  $\text{LiF}$ :



Привертає увагу те, що відтворення молекул води у реакціях (6), (8) та (9) забезпечує постійну

присутність на поверхні частинок  $\text{TiO}_2$  йонів  $\text{OH}^-$  та  $\text{H}^+$ .

**9. Здійснені численні електрохімічні дослідження** електродного матеріалу за допомогою вимірювання імпедансного відгуку літєвих джерел струму з катодом на основі стрижневидних частинок рутильного  $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$  (рис. 5) засвідчують, що ланка  $R_1 - \text{CPE}_2$  в його еквівалентній електричній схемі на рис. 6 моделює дифузійне проникнення йонів літію через межу розділу фаз: оксидний матеріал / електроліт. Значення параметру  $\text{CPE}_2P$  знаходиться у межах 0,66-0,68 для  $0 < x < 0,45$  та 0,60-0,64 для  $x \geq 0,45$ . За фізичним змістом елемент  $\text{CPE}_2$  є дифузійним імпедансом Варбурга. Одночасно з вкоріненням йонів літію в катодний матеріал адсорбовані йони формують подвійний електричний шар (ПЕШ). Ці процеси моделює ланка  $(R_2 - \text{CPE}_1) - \text{CPE}_3$  (рис. 6, г). Величини  $\text{CPE}_2P$  і  $\text{CPE}_3P$  лежать в інтервалі 0,96-1,00. Тому можна однозначно стверджувати про них як про адсорбційну ємність і ємність ПЕШ. Значення  $\text{CPE}_3T$  в інтервалі  $0 < x \leq 0,12$  зменшується з 900 до 460 мкФ. Дане явище пояснюється зменшенням питомої поверхні частинок катодного матеріалу внаслідок формування плівки  $\text{LiF}$ . Елемент  $R_2$  у ланці є опором перенесенню йонів  $\text{Li}^+$  із адсорбційного шару в об'єм частинки  $\text{TiO}_2$ .

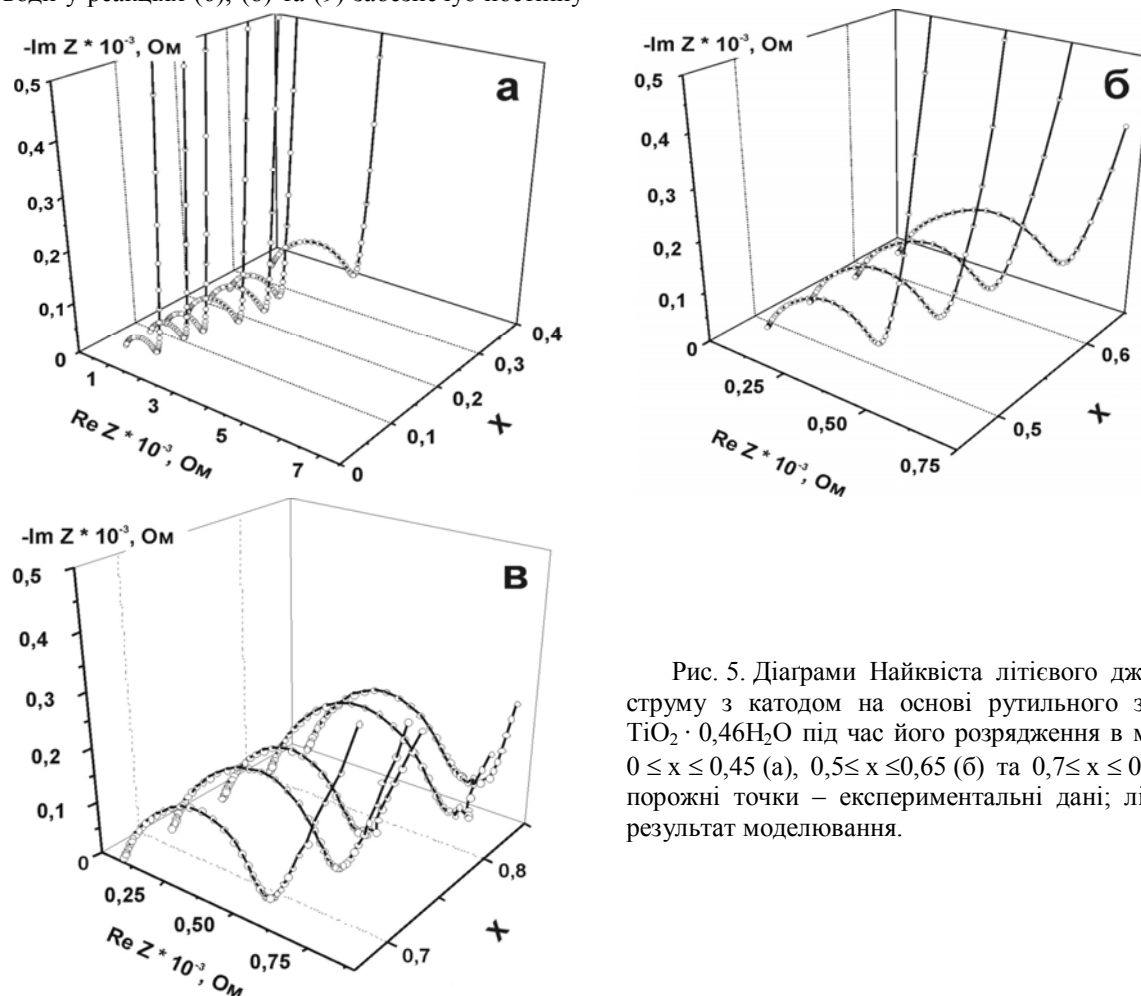


Рис. 5. Діаграми Найквіста літєвого джерела струму з катодом на основі рутильного зразка  $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$  під час його розрядження в межах  $0 \leq x \leq 0,45$  (а),  $0,5 \leq x \leq 0,65$  (б) та  $0,7 \leq x \leq 0,9$  (в): порожні точки – експериментальні дані; лінія – результат моделювання.

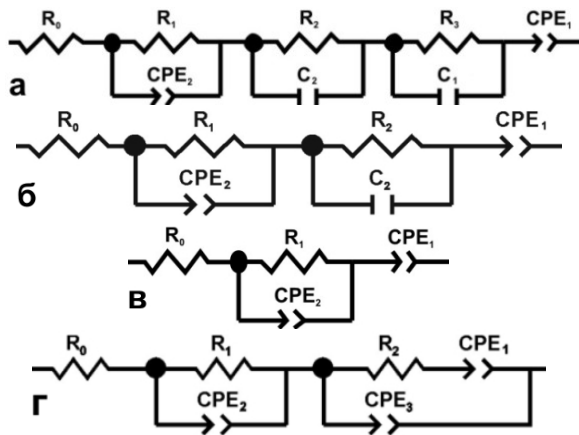


Рис. 6. Еквівалентні електричні схеми, що моделюють процеси перенесення йонів  $\text{Li}^+$  у джерелі з катодом на основі рутильного зразка  $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$  за різних витрат літію:  $0 < x < 0,2$  (а);  $x=0,2$  (б);  $0,25 \leq x \leq 0,45$  (в) та  $0,5 < x \leq 0,85$  (г).

Годографи, що відображають етап розрядження ЛДС у межах  $0,5 \leq x \leq 0,85$  добре моделюються еквівалентною електричною схемою, показаною на рис. 6 (г).

Імпедансні дослідження показують, що формування острівків фази  $\text{LiF}$  на поверхні катодного матеріалу здійснюється вже на початковому етапі розрядження джерела струму. Опір електроліту  $R_0$  в інтервалі  $0 \leq x \leq 0,9$  збільшується від 65 до 750 Ом і це явище пов'язано з поступовим зменшенням концентрації йонів  $\text{Li}^+$  в електроліті.

**10. Формування адсорбційного покриття з йонів літію на поверхні частинок катодного матеріалу й утворення ПЕШ є характерним і для інших дослідних зразків анатазу чи рутилу.**

Розрахований за нахилом лінійної частини залежності  $\text{Re}Z = f(\omega^{-0,5})$  початковий коефіцієнт дифузії йонів  $\text{Li}^+$  у голковидний рутил становить  $0,1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . Із зростанням концентрації вкорінених йонів  $\text{Li}^+$  у «гостьові» позиції кристалічної ґратки  $\text{TiO}_2$  він зменшується до  $0,5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

**11. Під час розрядження ЛДС із катодом на основі титан діоксиду анатазної модифікації максимальне значення питомої ємності  $500 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$  серед дослідних зразків анатазу демонструє катодний матеріал  $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$  (рис. 7).**

**12. Для дослідження впливу катіонів  $\text{Fe}^{3+}$  на формування кристалічних фаз  $\text{TiO}_2$  до суміші  $\text{TiCl}_4$  та  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  добавляли хлоридну кислоту.** Розчин складного комплексного прекурсора  $[\text{Ti}(\text{OH})_{6-k}(\text{OFeCl}_2)_k]^{(4-k)+}$  розкисляли натрій гідроксидом до  $\text{pH} \sim 1,5-3,1$ . Утворену дисперсію складного оксидного матеріалу  $\text{TiO}_2 < \text{Fe} >$  відмивали від йонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$  та висушували за температури 393 К. У синтезованих зразках  $\text{TiO}_2$  по мірі зростання вмісту феруму від 0,5 до 20,0 мас. %, крім основної рутильної фази, спостерігається пропорційне збільшення вмісту кристалітів анатазу. Під час цього процесу питома поверхня та дисперсність ксерегелевидного матеріалу теж збільшується.

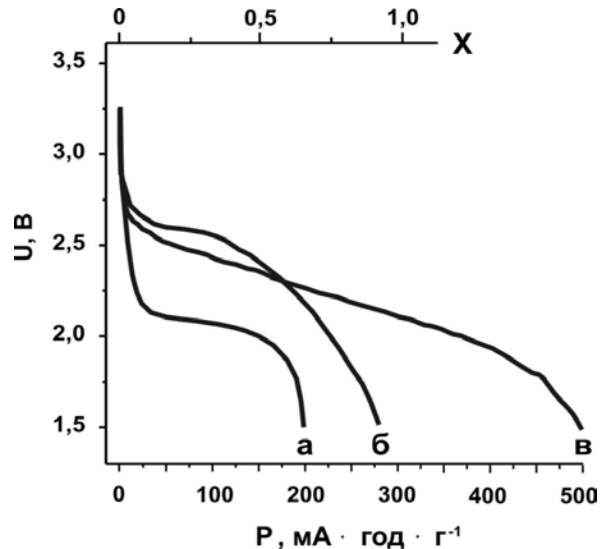


Рис. 7. Розрядження джерел з катодом, сформованих на основі анатазних зразків  $\text{TiO}_2 \cdot x$   $0,32\text{H}_2\text{O}$  (а, в);  $\text{TiO}_2 \cdot 0,02\text{H}_2\text{O}$  (б); густинами струму  $100 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$  (а) та  $10 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$  (б, в).

Стан йонів феруму в  $\text{TiO}_2 < \text{Fe} >$  досліджували методом месбауерівської спектроскопії. Йони  $\text{Fe}^{3+}$  під час синтезу ізоморфно заміщують  $\text{Ti}^{4+}$  у вузлах катіонних підґраток анатазу та рутилу. Тільки у дослідному зразку із вмістом 20 мас. % феруму реєструється окрема фаза –  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (її вміст становить 9 мас. %). Відпал синтезованих оксидних матеріалів, що містять  $\geq 5$  мас. % феруму, за температур  $673 \div 973 \text{ К}$  приводить до сегрегації йонів  $\text{Fe}^{3+}$  та утворення  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . У матеріалі при цьому зникає прояв суперпарамагнетизму. За температури 1173 К формується фаза псевдобрукіту  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ , в якій спінові магнітні моменти катіонів  $\text{Fe}^{3+}$  є розупорядкованими.

У месбауерівських спектрах реєструється зниження симетрії ближнього оточення ядер йонів  $\text{Fe}^{3+}$  (прояв ефекту Гольданського-Карягіна) за контакту катоду ЛДС на основі складного оксидного матеріалу  $\text{TiO}_2 < \text{Fe} >$  із електролітом внаслідок адсорбції на поверхні частинок йонів  $\text{Li}^+$  та утворення ПЕШ (рис. 8, а). Прояв цього ефекту швидко зникає вже на початковій стадії розрядження джерела струму внаслідок інтеркаляції йонів  $\text{Li}^+$  в об'єм нанокристалітів (рис. 8, б). Інтеркаляція йонів  $\text{Li}^+$  у нанокомпозит спричиняє появу в месбауерівських спектрах додаткової дублетної компоненти, параметри якої засвідчують наявність у матеріалі йонів  $\text{Fe}^{2+}$  (рис. 8, в). Концентрація зазначених йонів зростає зі збільшенням ступеня вкорінення йонів  $\text{Li}^+$ . При  $x = 1,75$  частка йонів  $\text{Fe}^{2+}$  становить 75 % від загального вмісту йонів феруму.

**13. Мезопористий  $\text{TiO}_2$  отримували** темплатним методом шляхом гідролізу  $\text{Ti}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_4$  або  $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$  у середовищі спиртів або неорганічних кислот. Як темплату-пороутворювач використовували поліетиленгліколь та хлорид це-

тилтриметиламонію (СТМА-Cl). Питома поверхня синтезованих мезопористих зразків  $\text{TiO}_2$  складала  $112\text{--}348 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , а об'єм пор –  $0,56\text{--}1,68 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ . Під час видалення темплати термообробкою за даними малокутової дифрактометрії гексагональна впорядкованість мезопор порушувалася і відбувалася кристалізація матеріалу з утворенням мікропористого анатазу. Структура осаду після екстракції СТМА-Cl етанолом, за даними адсорбційних вимірювань, характеризувалася однорідним розподілом мезопор за розмірами. Даний спосіб детемплатування забезпечував збереження гексагональної структури пор. Зафіксовано лінійний характер залежності інтегральної інтенсивності розрядної кривої ЛДС з катодом на основі мезопористого  $\text{TiO}_2$  від питомого об'єму мезопор.

Струмоутворення в ЛДС із катодом на основі мезопористого анатазу забезпечується як інтеркаляцією йонів літію в об'єм частинок оксидного матеріалу, так і внаслідок перебігу побічних реакцій утворення фаз  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiOH}$  та  $\text{Li}_2\text{O}$ .

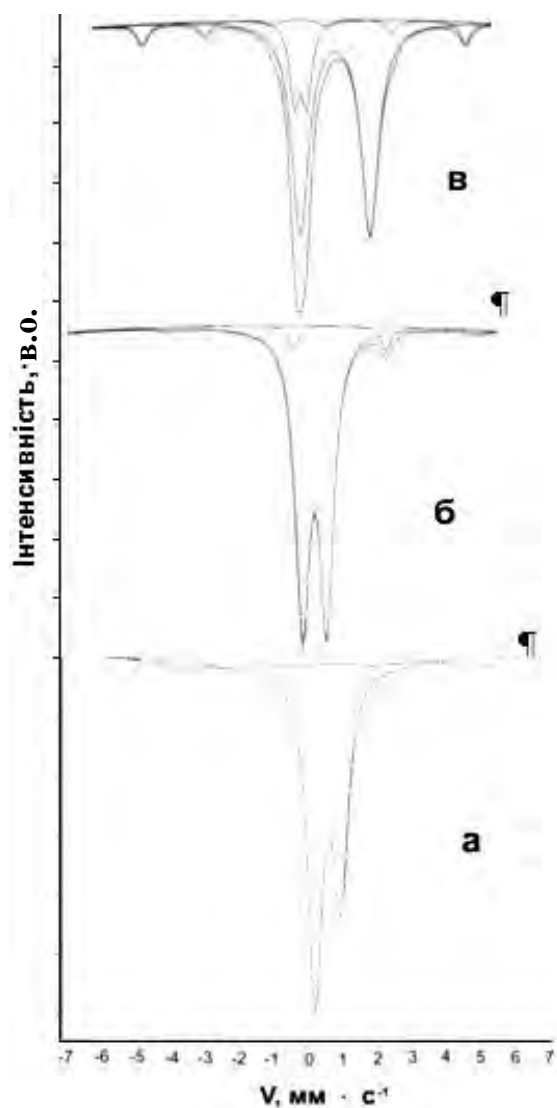
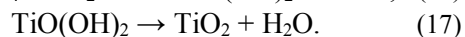


Рис. 8. Гамма-резонансні спектри поглинання катодного матеріалу на основі  $\text{TiO}_2 < 20\% \text{ Fe} >$  при  $x = 0$  (а);  $x = 0,17$  (б);  $x = 1,75$  (в).

Оскільки рідкофазні методи дозволяють синтезувати переважно пористі ксерогелевидні частинки, то для одержання неагрегованого вискодисперсного  $\text{TiO}_2$ , використали промислову установку газозфазного синтезу оксидних матеріалів Калуського дослідно-експериментального заводу ІХП НАН України. У даному методі реакції гідролізу  $\text{TiCl}_4$  і конденсації політитанатних груп здійснювали безпосередньо у воднево-повітряному полум'ї за температур  $1423\text{--}1623 \text{ К}$ :



**14. Титан діоксид з питомою поверхнею  $73 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$**  (рис. 9) утворюється за стехіометричного співвідношення реагентів. У порошковому продукті глобули рутилу (73 мас. %) та анатазу (27 мас. %) мають розмір  $40\text{--}60 \text{ нм}$  і вони є монокристалічними. Пірогенний  $\text{TiO}_2$  є слабогідратованим матеріалом. Втрата маси під час його нагрівання до температури  $1173 \text{ К}$  становить  $3,0\%$ . Розміри частинок, термооброблених за температур  $773$  та  $1173 \text{ К}$ , зростають внаслідок спікання і складають відповідно  $110 \pm 20$  та  $170 \pm 30 \text{ нм}$ . За даними спектроскопії комбінаційного розсіювання світла співвідношення  $\text{O}/\text{Ti}$  у вихідному  $\text{TiO}_2$  рівне  $1,97$ . Після його нагрівання за температури  $773 \text{ К}$  це співвідношення зменшується до  $1,96$ .

Католи ЛДС на основі пірогенного  $\text{TiO}_2$  демонструють аномально високу питому енергетичну ємність. Приведені на рис. 10 залежності зміни напруги гальванічного елемента від кількості хімічних еквівалентів літію, витрачених на струмоутворюючі реакції, за розрядження ЛДС від напруги  $3,2 \text{ В}$  до  $1,5 \text{ В}$  струмом  $10 \text{ мкА}$ , показують, що значення питомої ємності всіх дослідних зразків  $\text{TiO}_2$  перевищують  $900 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ , а для матеріалу, термообробленого за температури  $773 \text{ К}$ , ця величина рівна  $1550 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ .

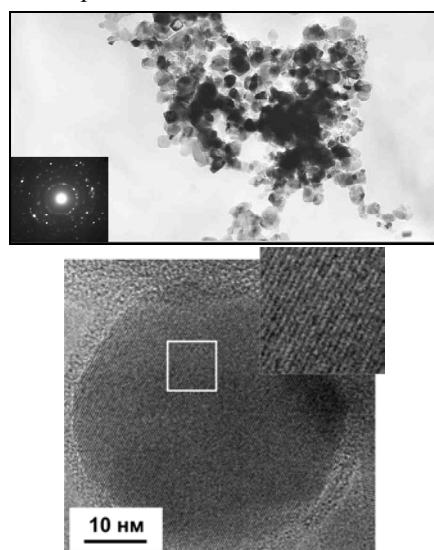


Рис. 9. Зображення частинок пірогенного  $\text{TiO}_2$ . У лівому куті верхнього рисунку приведена електроннограма матеріалу.



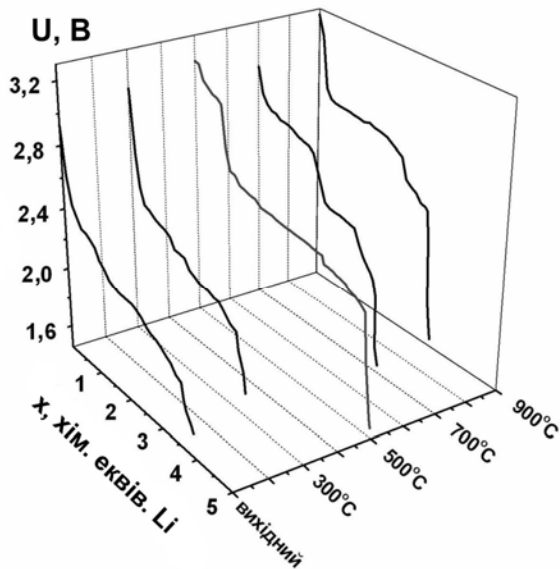


Рис. 10. Залежність напруги ЛДС з катодом на основі пірогенного титан діоксиду та пірогенного  $\text{TiO}_2$ , термообробленого за різних температур, від кількості йонів  $\text{Li}^+$ , задіяних в електрохімічних реакціях.

Високі показники енергоспроможності катодів пов'язані, в першу чергу, із відкритістю поверхні частинок  $\text{TiO}_2$  для контакту з карбоновою добавкою, призначеною підвищувати електропровідність оксидного матеріалу. Інтеркаляція йонів  $\text{Li}^+$  в об'єм частинок  $\text{TiO}_2$  приводить до формування в їх приповерхневих шарах надструктурних фаз  $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$  та  $\text{LiTiO}_2$ . Релаксація згенерованих при цьому механічних напруг супроводжується розтріскуванням частинок. Атоми кисню з порушеними хімічними зв'язками на утвореній поверхні стають новими центрами адсорбції та зв'язування йонів  $\text{Li}^+$ .

## 2.2. Умови одержання аморфних політитанатних кислот, результати дослідження їх структурно-морфологічних та електрохімічних властивостей.

1. Показано, що розчин титановмісного гідрокомплексу  $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH})_4]^{2+}$  є зручним прекурсором для одержання політитанатних кислот із відтворюваними фізико-хімічними властивостями. За температури 263 – 288 К і рН ~ 1,5 – 2,5 утворюється макропористий матеріал  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  із порами розміром 15-30 нм і питомою поверхнею  $110 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Первинні частинки даного матеріалу розміром 5-10 нм об'єднуються у сферичні агрегати діаметром 60-100 нм, які у свою чергу формують асоціати величиною 600-1500 нм (рис. 11, а). У слабкокислому середовищі з рН ~ 4,5 – 7,0 утворюється мікропористий продукт  $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  із порами ~ 1,2 нм та питомою поверхнею  $160-453 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Частинки  $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  мають стрижневидну форму (рис. 11, б). Їх діаметр становить 25-50 нм, а довжина – 400-1000 нм. Стрижневидні частинки у свою чергу сформовані із дуже тонких стрічок шириною ~ 1 нм.

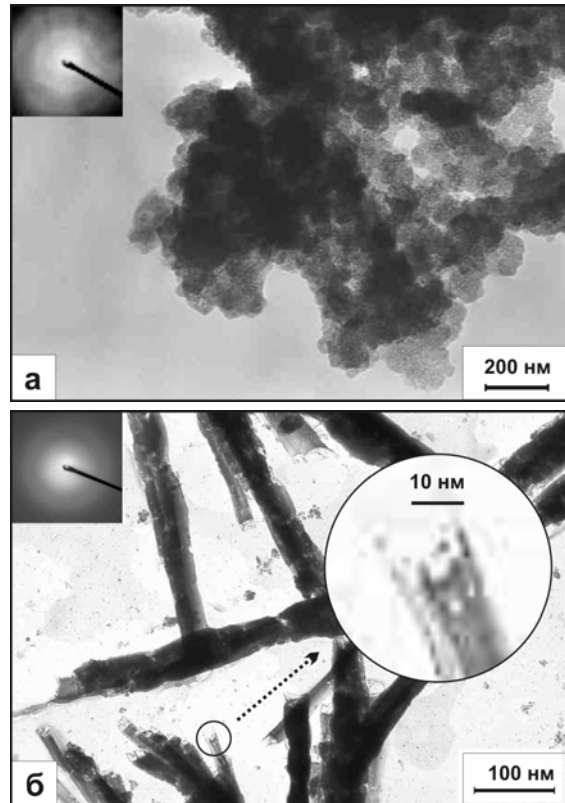
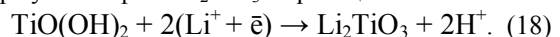


Рис. 11. Зображення частинок  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  (а) та  $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (б).

2. У процесі тривалого старіння (більше року) за 293 К суспензій політитанатних кислот частинки макропористого продукту кристалізуються з утворенням гідроксидоксидного матеріалу  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , в якому містяться нанокристали рутилу, а мікропористий продукт трансформується в матеріал  $\text{TiO}_2 \cdot 0,7 \text{TiO}(\text{OH})_2$  із нанокристалітами анатазу.

Католи ЛДС, виготовлені на основі дослідних зразків аморфних політитанатних кислот, демонструють значно більшу питому енергетичну ємність, ніж з кристалічними модифікаціями  $\text{TiO}_2$ . Під час розрядження гальванічних чарунок густиною струму  $10 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$  до напруги 1,5 В джерела із катодним матеріалом  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  та  $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  відповідно мають питому ємність  $2700$  та  $975 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ . Перший етап струмоутворюючого процесу (рис. 12) передбачає вкорінення йонів  $\text{Li}^+$  у структурні канали політитанатної кислоти та формування фази  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  за реакцією:



3. На другому етапі розрядження джерела струму молекули  $\text{H}_2\text{O}$  структуруються і дисоціюють з виникненням йонів  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^-$ . Подальший перебіг реакцій за їх участю та молекул літійвмісної солі електроліту приводить до утворення струмопровідної фази  $\text{LiF}$ .

Відтворення молекул води і їх участь у циклі реакцій згідно рівнянь (3-10) дозволяє залучити до формування фази  $\text{LiF}$  9,9 хімічних еквівалентів літію.

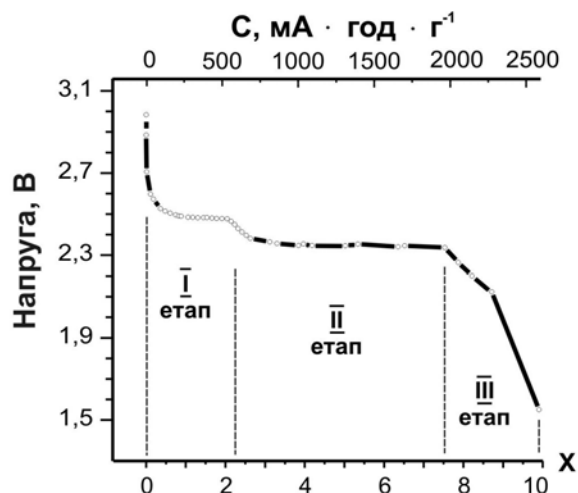


Рис. 12. Розрядна крива ЛДС з катодом на основі  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ .

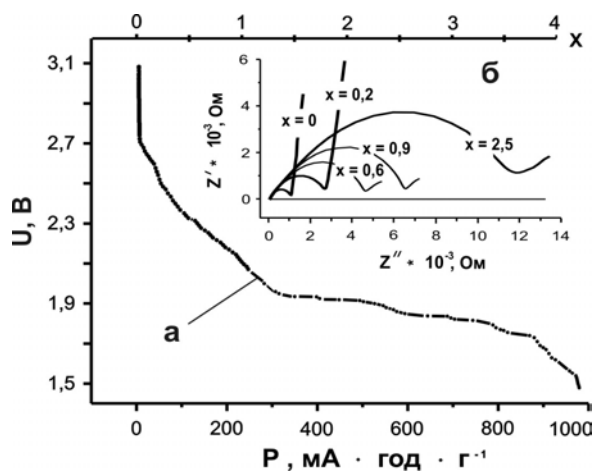


Рис. 13. Розрядна крива ЛДС з катодом на основі  $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (а) і вигляд характерних діаграм Найквіста (б).

**4. На третьому етапі розрядження** ЛДС водночас йде нашароване утворення  $\text{LiF}$  із сформованої фази  $\text{Li}_2\text{O}$  і відбувається дезактивація катодного матеріалу.

Приведені на рис. 13 розрядна крива та імпедансні годографи ЛДС з катодом на основі  $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  показують, що інтенсивне утворення пасивуючого покриття  $\text{Li}_2\text{O}$  здійснюється вже на етапі утворення фаз  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  та  $\text{LiF}$ .

**2.3. Вивчення будови та морфології синтезованих частинок магній гідроксиду, температурної конверсії  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  у  $\text{MgO}$  та струмоутворюючих процесів у катодах ЛДС, виготовлених на основі гідроксиду та оксиду магнію.**

**1. Магній гідроксид отримували,** змішуючи розчини  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{NaOH}$  за температури 293 К шляхом хімічного осадження частинок в середовищі з  $\text{pH} = 8,5-11,0$ . Одержаний продукт промивали і висушували за температури 353-383 К.

**2. Як видно з рис. 14,** деякі частинки  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  мають форму нанотрубок довжиною 100-200 нм та

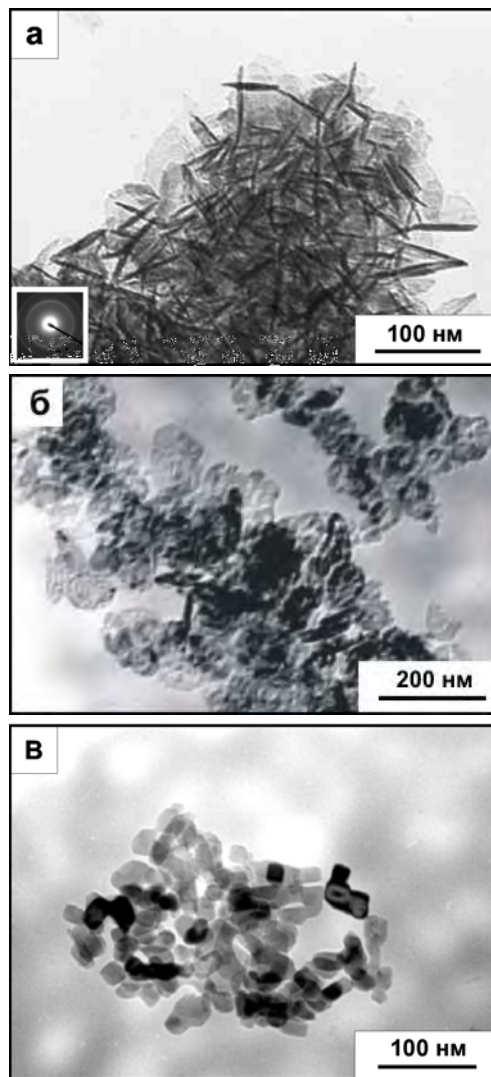


Рис. 14. Зображення частинок  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (а), композиційної суміші  $\text{MgO} \cdot \text{Mg}_4\text{O}_3$  (б) та  $\text{MgO}$  (в).

діаметром 5-15 нм (рис. 14, а). Вони утворюються внаслідок скручування пластинчастих частинок магній гідроксиду. Процес скручування відбувається під дією трансформації на поверхні кристалу карбоксильного групування у карбонатне впродовж атмосферного висушування суспензії  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  у порошок матеріал.

**3. Основний етап дегідратації  $\text{Mg}(\text{OH})_2$**  відбувається в температурному інтервалі 598-743 К. Під час дегідратації матеріал втрачає 28,4 мас.% води і кристалічна структура  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  трансформується в  $\text{MgO}$  та оксид  $\text{Mg}_4\text{O}_3$ . Характерно, що, набуваючи нову атомну будову, оксидний матеріал у зазначеному температурному інтервалі зберігає пластинчасту форму частинок. Їх розміри складають 40-90 нм (рис. 14, б). Із зростанням температури до 1173 К матеріал стає однофазним і форма його частинок стає призматичною або кубічною (рис. 14, в).

**4. За даними ІЧ-спектроскопії** частота коливань зв'язку  $\text{O}-\text{H}$  гідроксильних груп поверхні  $\text{Mg}_4\text{O}_3$  ( $3720 \text{ cm}^{-1}$ ) є вищою у порівнянні з їх

частотою для  $\text{MgO}$  ( $3700 \text{ см}^{-1}$ ), що вказує на більш основні властивості оксиду  $\text{Mg}_4\text{O}_3$ .

**5. З'ясовано, що струмоутворюючий процес** у ЛДС з катодом на основі  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  базується на вкоріненні йонів літію у структурні канали та їх локалізації в оточенні гідроксильних груп. Виявлено вплив морфології частинок  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  на струмоутворюючий процес. Під час розрядження джерела струму до напруги 1,5 В номінальну питому ємність, рівну  $872 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ , має катодний матеріал на основі призматичних частинок магній гідроксиду (рис. 15, а). Прекурсором під час одержання цього матеріалу використано  $\text{NaMgF}_3$ . Питома ємність ЛДС з катодом на основі пластинчастих частинок  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  значно нижча і становить відповідно  $344 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$  та  $229 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$  (рис. 15, б, в). Низька енергетика даних катодів пов'язана з формою частинок магній гідроксиду, яка обумовлює невідповідну їх орієнтацію по відношенню до аноду.

**6. Зв'язування йонів  $\text{Li}^+$  хемосорбованими** карбоксильними групами на поверхні пластинчастих частинок  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  приводить до утворення на їх поверхні пасивуючої плівки  $\text{LiHCO}_3$ , яка зумовлює різкий спад ЕРС.

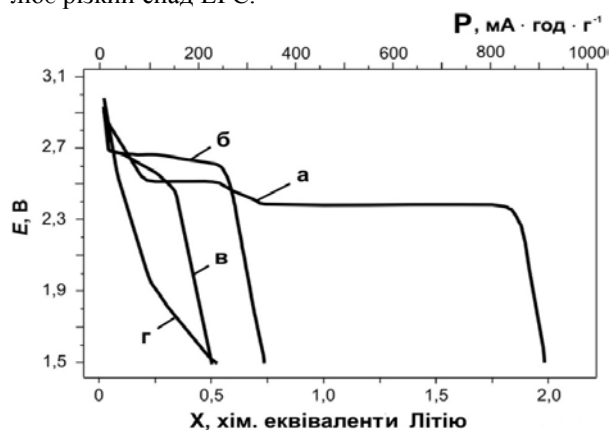


Рис. 15. Розрядження ЛДС з катодом на основі  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  призматичних (а) та різних пластинчастих (б) і (в) частинок  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (а,б,в) та  $\text{MgO}$  (г).

## Висновки

**1. Розчин титановмісного гідрокомплексу**  $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{4+}$ , що одержується під час взаємодії  $\text{TiCl}_4$  з хлоридною кислотою, може бути використаний як прекурсор під час рідкофазного синтезу анатазного або рутильного  $\text{TiO}_2$  із частинками нанометричного розміру. У кислому реакційному середовищі ( $\text{pH} \sim 1,5-2,0$ ) формуються переважно стрижневидні частинки рутилу, в слабкокислому ( $\text{pH} \sim 2,5-6,0$ ) – еліпсоїдні частинки анатазу та брукіту, а в лужному ( $\text{pH} > 8,0$ ) – тільки еліпсоїди анатазу. Корегування ступеня гідроксильованості прекурсора шляхом зміни  $\text{pH}$  дозволяє впливати на його структурні характеристики і в такий спосіб забезпечує одержання оксидного матеріалу з наперед заданою кристалічною будовою.

**2. Вивчені процеси струмоутворення в ЛДС** з катодом, виготовленим на основі гідратного  $\text{TiO}_2$  та аморфних політитанатних кислот  $\text{TiO}(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$  і  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ . З'ясовано, що основний вклад у питому енергетичну ємність зазначених матеріалів вносить не електрохімічна інтеркаляція йонів  $\text{Li}^+$  в об'єм частинок, а побічні реакції за участю продуктів дисоціації молекул води та солі електроліту ( $\text{LiBF}_4$ ), які забезпечують утворення на їх поверхні електропровідної фази  $\text{LiF}$ . Виявлено, що інтегральна інтенсивність розрядних кривих ЛДС з катодом на основі мезопористого анатазу є лінійною функцією питомого об'єму мезопор.

**3. З'ясовано, що аномально високі енергетичні параметри** ( $P = 900 \div 1550 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ ) літійового джерела струму з катодом на основі пірогенного  $\text{TiO}_2$  пов'язана з формуванням в об'ємі частинок локальних надструктурних фаз  $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$  та  $\text{LiTiO}_2$ , які спричиняють їх розтріскування і утворення поверхні з новими центрами зв'язування йонів  $\text{Li}^+$ .

**4. Експериментально підтверджено, що** інтеркаляція йонів  $\text{Li}^+$  у катод на основі складного оксидного матеріалу  $\text{TiO}_2 < \text{Fe} >$  супроводжується зміною зарядового стану катіонів, а саме:  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ .

**5. Досліджені електрохімічні властивості** пластинчастих та призматичних частинок  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Встановлено, що найбільшу питому енергетичну спроможність ( $872 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ ) мають катодні матеріали, частинки яких мають форму призми розміром  $40-50 \times 13-18 \text{ нм}$ .

## Наукова новизна отриманих результатів

**1. Вперше встановлено, що утворення** нанокристалічних фаз анатазу або рутилу під час синтезу  $\text{TiO}_2$  залежить від ступеня гідроксильованості ( $0 \leq n \leq 6$ ) прекурсора  $[\text{Ti}(\text{OH})_n(\text{OH})_{6-n}]^{(4-n)}$  у реакційному середовищі, що обумовлює зміну довжини зв'язків  $\text{Ti}-\text{O}$  в його октаедрах  $\text{TiO}_6$  і забезпечує утворення відповідних кристалічних фаз.

**2. Встановлений зв'язок структурних і** морфологічних характеристик титан діоксиду, політитанатних кислот та магній гідроксиду із енергетичними параметрами катодів ЛДС, виготовлених на їх основі.

**3. Експериментально доведено, що основний** вклад у питому ємність катодів на основі дегідратованих оксидних матеріалів вносять електрохімічні реакції утворення літійвмісних фаз в об'ємі частинок, тоді як під час використання гідратованих форм оксидів домінують процеси формування літійвмісних фаз на їх поверхні.

**4. Вперше виявлені побічні струмоутворюючі** реакції за участю адсорбованих на  $\text{TiO}_2$  молекул

кул води, карбонатних груп та літійвмісної солі електроліту.

**5. Експериментально підтверджено, що ін-теркаляція йонів літію в катод на основі складного оксидного матеріалу  $\text{TiO}_2\langle\text{Fe}\rangle$  супроводжується зміною зарядового стану катyonів:  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ .**

**6. Вперше обґрунтована зміна коефіцієнту дифузії йонів  $\text{Li}^+$  в оксидних катодних матеріалах на різних стадіях розрядження літійового джерела струму.**

**7. Вперше апробовано  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  як катодний матеріал ЛДС і виявлено, що його питома енергетична спроможність залежить від форми частинок та їх дисперсності.**

## Практичне значення отриманих результатів

**1. Нові знання щодо перебігу струмоутворюючих реакцій у катодах на основі поліморфних модифікацій  $\text{TiO}_2$  з різним ступенем їх гідратації дозволили створити композиційні катодні матеріали, які можуть бути використані для одержання промислових партій ЛДС.**

**2. Встановлені технологічні умови синтезу рутильного та анатазного  $\text{TiO}_2$  дозволили розробити новий спосіб одержання порошкового титан діоксиду з наперед заданими фізико-хімічними властивостями.**

## Література

1. І.Ф. Миронюк, М.О. Поважняк, В.Л. Челядин, Фізика і хімія твердого тіла, 5 (3), 533 (2004).
2. І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Б.К. Остафійчук [та ін.], Фізика і хімія твердого тіла, 6(3), 434 (2005).
3. I.F. Mironyuk, V.M. Gun'ko, V.L. Chelyadyn [and others], Applied Surface Science, 252 (12), 4071 (2006).
4. І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, В.Л. Челядин [та ін.], Фізика і хімія твердого тіла, (7) 4, 687 (2006).
5. І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, В.Л. Челядин [та ін.], Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 5 (2), 1001 (2007).
6. І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, В.Л. Челядин [та ін.], Фізика і хімія твердого тіла, (8) 1, 109 (2007).
7. В.М. Гунько, І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин [та ін.], Фізика і хімія твердого тіла, 8 (2), 321 (2007).
8. І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Р.В. Ільницький [та ін.], Фізика і хімія твердого тіла, 9 (1), 36 (2008).
9. І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський [та ін.], Вісник Національного університету «Львівська Політехніка», 609, 404 (2008).
10. І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський [та ін.], Фізика і хімія твердого тіла, 9 (4), 784 (2008).
11. Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин [та ін.], Металлофізика и новейшие технологии, 31 (8), 1083 (2009).
12. І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія, 9, 8 (2010).
13. В.Л. Челядин, О.С. Коваленко, В.О. Коцюбинський [та ін.], Фізика і хімія твердого тіла, 11 (4), 868 (2010).
14. В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, І.Ф. Миронюк, Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія, 12, 4 (2011).
15. І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, Л.І. Миронюк, Фізика і хімія твердого тіла, 12 (2), 416 (2011).
16. Л.І. Миронюк, В.Л. Челядин, І.Ф. Миронюк, Фізика і хімія твердого тіла, 13(1), 156 (2012).
17. Спосіб одержання діоксиду титану анатазної модифікації з високою питомою поверхнею: Деклараційний патент 6353, Україна. МКІ С01G23/04 / І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Б.М. Яремчук, Б.В. Середюк. – № 20040604896; Заявл. 21.06.04; Опубл. 16.05.05; Бюл. № 5. – 8 с.
18. Гальванічний елемент та спосіб одержання для нього катодного матеріалу: Патент на винахід 85677, Україна. МКІ Н01М 4/06 / І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, В.Л. Челядин, Б.М. Яремчук, І.М. Будзуляк, Р.В. Ільницький. – № а200512239; Заявлено 19.12.05; Опубл. 25.02.09; Бюл. № 4. – 8 с.
19. Джерело електричного струму: Патент на винахід 80761, Україна. МКІ Н01М 4/10 – 4/36 / І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, В.І. Мандзюк, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак, В.Л. Челядин. – № u200511901; Заявлено 12.12.05; Опубл. 25.10.09; Бюл. № 17. – 4 с.
20. Гальванічний елемент: Патент на корисну модель 28090, Україна. Н01М 4/06 / І.Ф. Миронюк, Р.В. Ільницький, В.Л. Челядин. – № u200707843; Заявлено 11.07.07; Опубл. 26.11.07; Бюл. № 19. – 4 с.
21. Електродний матеріал для літійового електрохімічного джерела струму та спосіб його одержання. Патент на корисну модель 34215, Україна. МКІ Н01М 4/02 / І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак, Р.В. Ільницький, В.Л. Челядин. – № u200707842; Заявлено 11.07.07; Опубл. 11.08.08; Бюл. № 15. – 6 с.
22. В.Л. Челядин, Р.В. Ільницький, І.Ф. Миронюк, XVI Української конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених (Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», Київ, 2004), с. 189.

23. В.Л. Челядин, Р.В. Ільницький, II Всеукраїнська конференція молодих вчених з актуальних питань хімії (Друкарня ДНУ, Дніпропетровськ, 2004), с. 148.
24. Р.В. Ільницький, В.І. Мандзюк, В.Л. Челядин, III Міжнародна науково-технічна конференція «Композиційні матеріали (Політехніка, Київ, 2004), с. 30.
25. В.І. Мандзюк, Б.К. Остафійчук, В.Л. Челядин [та ін.], II українська наукова конференція з фізики напівпровідників (за участю зарубіжних науковців) УНКФН-2 (Рута, Чернівці, 2004), с. 183.
26. І.Ф. Миронюк, А.О. Стецьків, В.Л. Челядин, Ювілейна X Міжнародна конференція «Фізика і технологія тонких плівок» МКФТТП-Х (Івано-Франківськ, 2005), с. 33.
27. V.L. Chelyadyn, I.P. Petryk, International Conference “Nanomaterials in Chemistry, Biology and Medicine (Kyiv, 2005), p. 136.
28. В.Л. Челядын, І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, IV International Conference “New Electric and Electronic Technologies and Their Industrial Implementation” NEET’2005 (PWZN “Print-6”, Lublin, 2005), p. 33.
29. В.Л. Челядын, Р.В. Ільницький, І.Ф. Миронюк, VI Международная конференция «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики (Изд-во Саратовского университета, Саратов, 2005), с. 416.
30. В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, О.С. Коваленко, Всеукраїнська конференція молодих вчених «Наноматеріали в хімії, біології та медицині» (Київ, 2006), с. 57.
31. І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Р.В. Ільницький, І.І. Григорчак, XXII научная конференция стран СНГ «Дисперсные системы» (Изд-во «АСТРОПРИНТ», Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, Одесса, 2006), с. 236.
32. В.Л. Челядын, IX международная конференция «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» МКФППЭЛЭС (Реактив, Уфа, 2006), с. 99.
33. V.L. Chelyadyn, B.K. Ostafiychuk, V.O. Kotsyubynsky [et al.], 5th International Conference “New Electric and Electronic Technologies and Their Industrial Implementation” NEET’2007 (Zakopane, 2007), p. 15.
34. V.L. Chelyadyn, O.S. Kovalenko, I.F. Myronyuk [et al.], 8th International Conference “Advanced Batteries and Accumulators - ABA 2007” (Brno University of technology, Brno, 2007), p. 44.
35. B.K. Ostafiychuk, I.F. Myronyuk, V.L. Chelyadyn [et al.] 5th International Conference “New Electric and Electronic Technologies and Their Industrial Implementation” NEET’2007, (Zakopane, 2007), p. 57.
36. O.S. Kovalenko, V.L. Chelyadyn, I.F. Myronyuk, V.G. Ilyin, XI Polish-Ukrainian Symposium “Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications” (Krasnobrod, Zamosc, 2007), p. 65.
37. І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, В.Л. Челядин [та ін.], XI Міжнародна конференція «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» МКФТТПН-ХІ (Видавничо-дизайнерський відділ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, 2007), с. 37.
38. Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, II Міжнародна конференції ”Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології” НАНСИС-2007 (Київ, 2007), с. 574.
39. І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, В.Л. Челядин [та ін.], II Міжнародна конференція ”Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології” НАНСИС-2007(Київ, 2007), с. 620.
40. І.І. Григорчак, М.В. Никипанчук, А.Ю. Підлужна, В.Л. Челядин, Одинадцята наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2007» (Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, Львів, 2007), с. Ф59.
41. І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, Р.В. Ільницький, Всеукраїнська конференція з міжнародною участю, присвяченої 90-річчю Національної академії наук України «Хімія, фізика та технологія поверхні наноматеріалів (Ін-т хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, Київ, 2008), с. 43.
42. І.Ф. Миронюк, Р.В. Ільницький, В.Л. Челядын [и др.], X Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (Изд-во Саратов. ун-та, Саратов, 2008), с. 135.
43. Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин [та ін.], Міжнародна конференція «СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ФІЗИКИ МЕТАЛІВ» (РВВ ІМФ, Київ, 2008), с. 138.
44. В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, Всеукраїнська конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство : матеріали та технології» СММТ-2008 (РВВ ІМФ, Київ, 2008), с. 147.
45. У.Я. Джура, І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, X Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2009), с. 11.
46. I.F. Myronyuk, V.O. Kotsyubynsky, V.L. Chelyadyn [et al.] 8-th International Conference on Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials ICEPOM-8 (NAUKOVIY SVIT, Ivano-Frankivsk, 2010), p. 62.
47. В.О. Коцюбинський, В.Л. Челядын, В.І. Мандзюк [и др.], II Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь–Россия–Украина» НАНО-2010 (Киев, 2010), с. 103.

48. И.Ф. Миронюк, В.О. Коцюбинский, В.Л. Челядын [и др.], XI международная конференция «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (ЮРГТУ (НПИ), Новочеркасск, 2010), с. 32.
49. V.L. Chelyadyn, V.O. Kotsyubynsky, XIII Міжнародна конференція «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» МКФТТПН-ХІІІ (Вид-во Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ 2011), с. 91.
50. V.O. Kotsyubynsky, V.L. Chelyadyn, R.V. Ilnytskyu [et al.], XIII Міжнародна конференція «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» МКФТТПН-ХІІІ (Вид-во Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ 2011), с. 144.
51. V.L. Chelyadyn, I.F. Myronyuk, V.O. Kotsyubynsky, V.V. Dmytruk], Mediterranean-East-Europe Meeting “Multifunctional Nanomaterials (NanoEuroMed 2011)” (Uzhgorod, 2011), p. 180.
52. V.L. Chelyadyn, V.O. Kotsyubynsky, R.V. Ilnytskyu [et al.] Mediterranean-East-Europe Meeting “Multifunctional Nanomaterials (NanoEuroMed 2011)” (Uzhgorod, 2011), p. 186.
53. V.O. Kotsyubynsky, V.L. Chelyadyn, I.F. Myronyuk, V.V. Moklyak, 7th International Conference “New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation – NEET’2011” (Zakopane, 2011), p. 37.
54. V. Kotsyubynsky, I. Myronyuk, V. Chelyadyn, V. Moklyak, 2nd International Conference on Nanotechnology: Fundamentals and Applications (Ottawa, 2011), p. 343-1.
55. В.О. Коцюбинский, В.Л. Челядын, И.Ф. Миронюк [и др.], VI Международный симпозиум «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» ФНС-2011 (Издательский центр БГУ, Минск, 2011), с. 222.
56. В.Л. Челядын. Шляхи одержання розчинів титановмісних аква- та гідроксо(аква)комплексів – прекурсорів синтезу  $TiO_2$  кристалічної або рентгеноаморфної структури, VIII Международной научно-практической конференции «Научная индустрия европейского континента – 2012» (Sp. z o.o. “Nauka I studia”, Przemysł, 2012), p. 34.

**Челядин Володимир Любомирович** – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

**Миронюк Іван Федорович** – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач кафедри органічної та аналітичної хімії.