

І.М. Будзуляк, Л.М. Гуменюк, Р.В. Ільницький, Я.Т. Соловко

## Особливості сорбції води рутильною та анатазною формою нанодисперсного $\text{TiO}_2$

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: gmlml@i.ua*

Методами термічного аналізу досліджено сорбційні властивості кристалічних модифікацій  $\text{TiO}_2$  рутилу і анатазу. Виявлено, що зменшення маси  $\text{H}_2\text{O}$  для рутилу становить 0,4%, а для анатазу < 0,1% при нагріванні зразків до 450 °С, 200 °С відповідно. В роботі досліджено, вплив сорбованої води на електрохімічні параметри ЛДС. Для рутилу питома ємність при нагріванні зменшується і становить 77 А • год / кг при 200 °С, а для анатазу збільшується до 584 А • год / кг.

**Ключові слова:** діоксид титану, адсорбція, кристалізаційна вода, літєві джерела струму.

*Стаття поступила до редакції 15.01.2011; прийнята до друку 15.03.2011.*

### Вступ

Проблема пошуку ефективних катодних матеріалів для літєвих джерел струму (ЛДС) в основному вирішується як шляхом синтезу нових, так і відповідно, модифікацією уже досліджених речовин. Серед добре відомих матеріалів катоду ЛДС особливе місце займає  $\text{TiO}_2$ , який із-за наявності каналів у структурі дозволяє розмістити в ньому шляхом інтеркаляції значну кількість невеликих за розміром іонів  $\text{Li}^+$  [1].

Експериментально показано, що анатаз має вищу здатність до інтеркаляції літію порівняно з рутилом, а на підставі розрахованої енергії адсорбції встановлено, що одноелектронні привнесені літєм енергетичні рівні розташовуються у щілині між валентною і зоною провідності (стані  $\text{Ti}_3^+$ ) [2].

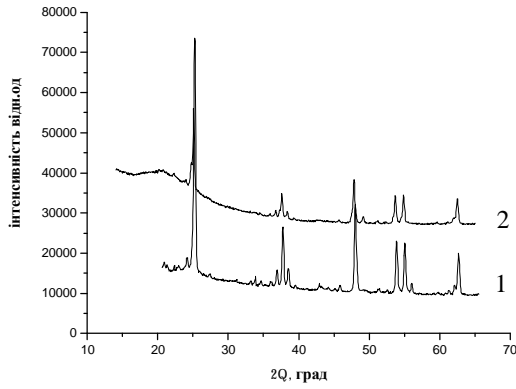
Однак, через невисокий потенціал  $\text{TiO}_2$  відносно електроду порівняння та високий питомий опір, його піддають різноманітним впливам (термічний, лазерний, легування різними елементами) [3,4] для усунення вказаних перешкод. Крім того,  $\text{TiO}_2$  зручний як модельний матеріал для досліджень властивостей електродів оксидів перехідних матеріалів, оскільки він дозволяє зрозуміти механізми, які відбуваються при інтеркаляції  $\text{Li}^+$ , в результаті чого спостерігається ефективне використання сполук цього класу.

Однією із основних проблем при інтеркаляції  $\text{Li}^+$  в  $\text{TiO}_2$  є наявність у структурі наночастинок рутилу та анатазу сорбованої води. Існує багато різноманітних моделей розміщення молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхні  $\text{TiO}_2$  отриманих за допомогою комп'ютерних програм [5,6], а також зображень

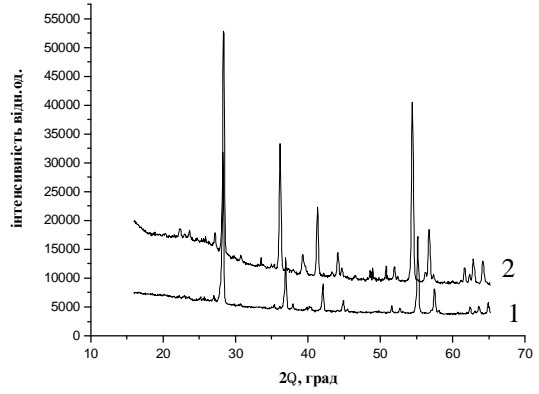
тунельного скануючого мікроскопа [7], які підтверджують присутність води на поверхні кристалічної структури у вигляді мономерів, димерів або у дисоціативній формі. Проблема сорбованої води є важливим фактором для ЛДС через те, що сорбована вода погіршує інтеркаляцію іонів Літію в канали  $\text{TiO}_2$ . Крім того, органічні електроліти, які використовують у ЛДС надзвичайно чутливі до наявності в них води (допустима кількість води в електроліті не повинна перевищувати 0,003 мас %). У водних розчинах домінуючим фактором являються напівпровідникові властивості  $\text{TiO}_2$ , але у розчинах для літєвих батарей основний електродний процес проявляється впровадженням і подальшою дифузійною літію в структуру, а властивості  $\text{TiO}_2$  як напівпровідника практично не проявляються [8]. Таким чином, вода впливає на ширину забороненої зони  $\text{TiO}_2$ , який як відомо, є широкозонним напівпровідником, і на властивості цього наноматеріалу як катоду.

Наявність вільних зв'язків атомів на поверхні  $\text{TiO}_2$ , сприяє адсорбції молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Поверхня релаксує, відбувається насичення поверхневих зв'язків, що призводить до збільшення опору системи ЛДС, тобто утворюється так званий поверхневий бар'єр, який перешкоджає інтеркаляції літію в структуру матеріалу.

Метою даної роботи є дослідження сорбційної здатності рутилу та анатазу відносно води і встановлення можливих причин, які перешкоджають інтеркаляції  $\text{Li}^+$  в поліморфи  $\text{TiO}_2$  із-за наявності сорбованої води.



**Рис. 1.** Порівняльні рентгенограми для анатазу фірми Aldrich (1 - вихідний, 2 – нагрітий до 200 °С).

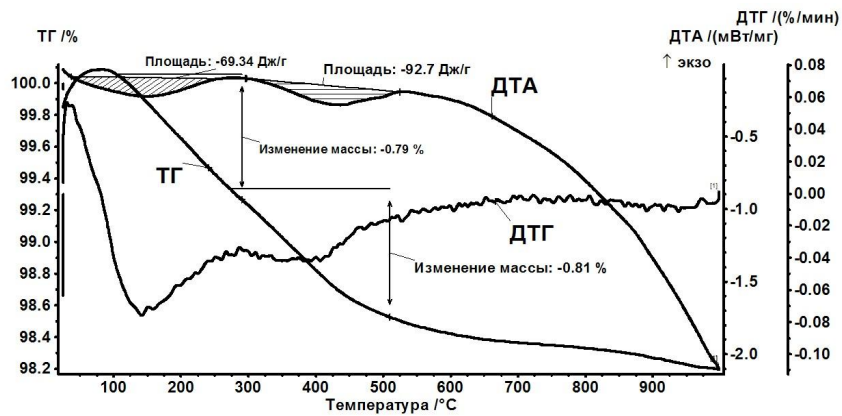


**Рис. 2.** Порівняльні рентгенограми для рутилу фірми Duro (1 - вихідний, 2 – нагрітий до 1000 °С).

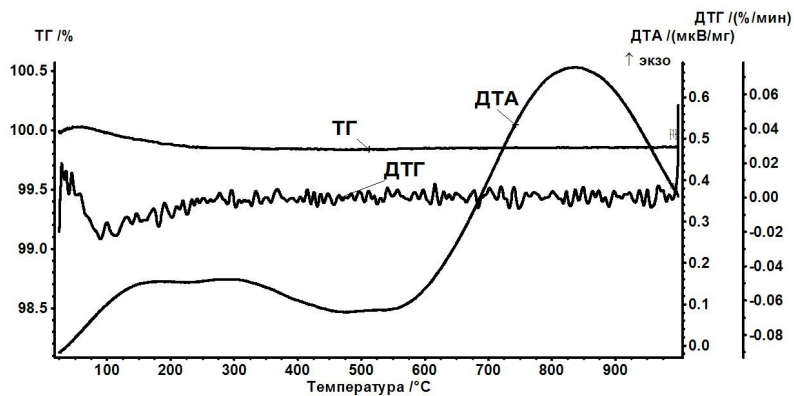
**Таблиця 1**

Рентгеноструктурні параметри (сталі ґраток, півширини для різних кристалографічних напрямів) діоксиду титану визначені при кімнатній температурі.

Параметри	Зразки			
	Рутил (вихідний)	Рутил (нагрітий до 1000°С)	Анаказ (вихідний)	Анаказ (нагрітий до 200°С)
a, Å	4,596	4,588	3,783	3,788
c, Å	2,960	2,954	9,513	9,522
β (110), град	0,278	0,164	-	-
β (101), град	-	-	0,319	0,342



а



б

**Рис. 3.** Термограми рутилу (а) та анатазу (б): ТГ – термогравіметричні криві, ДТГ – криві диференціальної зміни маси, ДТА – криві диференціальної зміни ентальпії.

## I. Об'єкти і методи дослідження

Для реалізації поставленої мети були вибрані хімічно чисті нанопорошки  $\text{TiO}_2$  зі структурою рутилу фірми Dupon R-706 (середній розмір частинок 270 нм) та анатазу концерну Aldrich (розмір частинок 80 нм). Різний розмір частинок обумовлений способом їх отримання. Фізико-хімічні процеси в  $\text{TiO}_2$  досліджувалися за допомогою синхронного термічного аналізатора STA 449 F3 Jupiter фірми NETZSCH у режимі лінійного нагріву з швидкістю  $10^\circ\text{C}\cdot\text{хв}^{-1}$  в інтервалі температур 25-1000 °С. Всі процеси, які відбуваються із досліджуваними зразками оцінювали за термогравіметричними (ТГ), диференціально термогравіметричними (ДТГ) кривими і диференціалотермічним аналізом (ДТА). Зміна маси зразків під час нагрівання визначалася з точністю  $10^{-6}$  кг, шум ДТА сигналу становив менше 50 нВ.

Рентгенофазовий аналіз проводився за допомогою дифрактометра ДРОН-3.0 (Cu-K $\alpha$  випромінювання) у прецезійному режимі.

Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів  $2\theta$  – 10-70°. Крок сканування становив  $0,05^\circ$ , час експозиції в точці – 6 с. Обробку даних дифрактометричного експерименту здійснювали з використанням програми повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних складових Full Proff.

Електрохімічна інтеркаляція  $\text{Li}^+$  здійснювалася за двохелектродною схемою в герметичних електрохімічних комірках. Поляризаційний електрод розміром 10x5 мм і товщиною  $0,5\pm 0,8$  мм виготовлявся із металічного літію. Робочий електрод для електрохімічних комірок формувалася з нікелевої сітки у вигляді прямокутника розмірами 10x5x0.3 мм, на яку наносився тонкий шар суміші, яка складалася із 86 % досліджуваної речовини, 10 % ацетиленової сажі (струмопровідна добавка) та 4 % зв'язуючого агента, розчиненого в ацетоні (фторопласт). В якості електроліту використовувалася 1М розчин  $\text{LiBF}_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоні, який забезпечував одночасно хімічну та електрохімічну стійкість анод/катодної пари в процесі всієї роботи комірки. Формування електрохімічної комірки проводилося у сухому рукавичному боксі в атмосфері аргону, осушеному  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Після герметизації гальванічні елементи витримувалися при кімнатній температурі протягом 24 год.

Для дослідження електрохімічних параметрів даних катодних матеріалів використовувалася система TIONiT P2.00-xx (8 канална установка) із програмним забезпеченням для керування електрохімічними процесами та обробкою даних - "Multicycle 2.0x". Електрохімічні комірки розряджалися в гальваностатичному режимі густиною струму  $20\text{ мА}\cdot\text{г}^{-1}$  при температурі 27 °С.

## II. Результати та обговорення

За допомогою рентгеноструктурного аналізу визначалася зміна параметрів кристалічних ґраток  $\text{TiO}_2$  в результаті їх нагрівання. Отримані дані не показали значних змін сталих кристалічних тетрагональних ґраток модифікацій рутилу та анатазу, про що свідчить табл. 1. та рис. 1, 2. Для рутилу спостерігається незначне зменшення параметрів  $a$  і  $c$  у процесі нагрівання до 1000 °С, що ймовірно, спричинено спіканням наночастинок, а для анатазу – їх збільшенням, але при витримці до 200 °С, відповідно така зміна відбувається і для підвищених досліджуваних матеріалів. Нагрівання анатазу до невисоких температур обумовлено перекристалізацією структури при 600 °С в рутильну форму [9].

Найбільш інформативним методом для встановлення наявності води в зразках  $\text{TiO}_2$  виявився метод термічного аналізу за допомогою якого можна визначити особливості поглинання зразками води. Як видно з рис. 3, зміна маси обумовлена водою в анатазі становить  $< 0,1\%$  (діапазон температур до 200 °С). Така ж зміна в рутилі становить  $> 1,5\%$  і відбувається в діапазоні до 500 °С.

З кривої ТГ рис. 1б видно, що анатаз містить тільки адсорбовану поверхнею воду. В той же час, в рутилі є також і внутрішня кристалізаційна вода, яка виділяється при температурі 250-500 °С і становить  $\sim 0,8\%$ . Розрізняють два типи кристалізаційної води: 1) типова кристалізаційна вода, яка виділяється у вузькому інтервалі температур із повним руйнуванням і перебудовою структури матеріалу та зміною його фізичних властивостей; 2) цеолітна вода, яка може виділятися в широкому температурному діапазоні без руйнування матеріалу і знову поглинатися при зміні умов [10]. В нашому випадку рутит поводить себе як цеоліт, оскільки структурних змін та очевидних змін фізичних властивостей не відбувається у вказаному інтервалі температур. Тому вода може знаходитися в кластерних каналах рутилу або каналах сформованих на поверхні внаслідок злипання наночастинок. Теоретично розраховані розміри кластерних каналів 2,85-3,30 Å, а розміри молекули води 2,5-3,0 Å [4]. Молекула води співрозмірна з кластерним каналом.

Було проведено додаткове дослідження, яке полягало у висушуванні рутилу, спресовуванні порошку, витримці у вологому середовищі і перевірці наявності кристалізаційної води за допомогою термоаналізу. Експеримент показує зменшення маси в діапазоні 200-450 °С, яка становить  $\sim 0,7\%$ . Це свідчить про входження води в канали рутилу.

Встановлено також зв'язок між адсорбованою і кристалізаційною водою в рутилі. В одних випадках адсорбованої води було менше, в інших – їхнє співвідношення сягало максимального значення як 1:1. Явного зв'язку між цими типами поглинутої води не встановлено, необхідні ще додаткові дослідження для встановлення зв'язку у

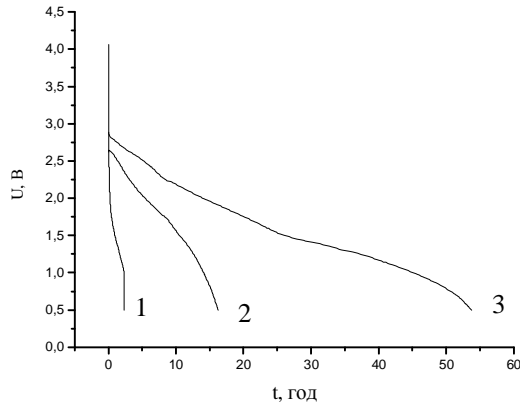


Рис. 4. Розрядні криві діоксиду титану рутильної модифікації фірми Дурон. Позначення відповідно до таблиці 2.

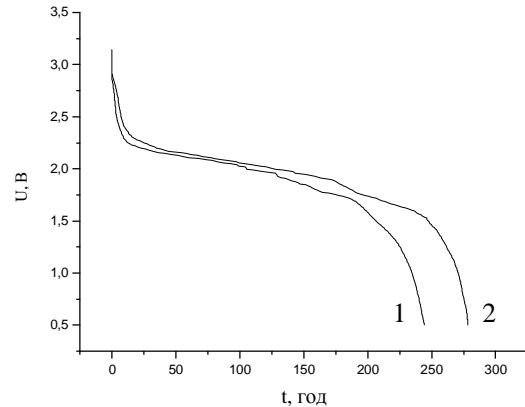


Рис. 5. Розрядні криві діоксиду титану анатазної форми концерну Aldrich. Позначення відповідно до таблиці 3.

Таблиця 2

Розрядні характеристики  $TiO_2$  рутильної модифікації

№, п/п	Матеріал	Струм розряду, мкА	Маса катодного матеріалу, мг	Час розряду, год	Питома ємність, А·год/кг	Питома потужність, Вт·год/кг
1	$TiO_2$ (рутил), 1000 °С	20	9,9	2,3	5	11
2	$TiO_2$ (рутил), 200 °С	20	6,9	16	77	104
3	$TiO_2$ (рутил)	20	11,6	54	92	156

Таблиця 3

Розрядні характеристики  $TiO_2$  анатазної модифікації

№, з/п	Матеріал	Струм розряду, мкА	Маса катодного матеріалу, мг	Час розряду, год	Питома ємність, А·год/кг	Питома потужність, Вт·год/кг
1	$TiO_2$ (анатаз)	20	8,9	244	546	931
2	$TiO_2$ (анатаз), 200 °С	20	9,5	279	584	1055

перерозподілі між адсорбованою поверхневою водою та поглинутою об'ємом структурною водою. Досліджувані зразки є нанодисперсними і являються сильними адсорбентами вологи з повітря. Рутил, крім того, буде добре поглинати вологу, навіть, з органічних електролітів завдяки цеолітним властивостям. Ентальпія  $\Delta H$  для адсорбованої і кристалізаційної води, відповідно, становить – 69,34 Дж/г та – 92,7 Дж/г.

Як для анатазу, так і для рутилу центрами адсорбції є атоми титану, які знаходяться на нерелаксованих поверхнях нанодисперсних частинок. Для рутилу це будуть адсорбційні центри утворені із пентакоординованих атомів титану, тоді як для анатазу – із тетракоординованих ( $Ti^{+4}$ ) [5].

Оскільки, основна мета роботи – дослідження сорбційних властивостей  $TiO_2$  як електродного матеріалу, то було проведено порівняльний електрохімічний аналіз між вихідними і термічно модифікованими зразками. На рис. 4, 5 і табл. 2, 3 представлені дані отримані при розряді електрохімічних комірок, струм розряду 20 мАг<sup>-1</sup>. Термічна обробка, як видно з рис. 4, 5 призводить до значного погіршення розрядних характеристик рутильної модифікації  $TiO_2$

Нагрів анатазу до 200 °С призводить до зростання параметрів елементарної ґратки (табл. 1). При цьому питома ємність відповідних ЛДС зростає від 546 до 584 А·год/кг. Розрядні криві анатазної форми представлені на рис. 5. Нагрівання  $TiO_2$  анатазної модифікації вище 200 °С недоцільне, оскільки, як було зазначено на ТГ при вищих температурах за 200 °С (рис. 3б) не спостерігається змін в його структурі.

## Висновки

Було встановлено, що:

- у структурі рутилу та анатазу присутня адсорбована вода, яка повністю втрачається при їх нагріванні до 200 °С. Причому, зменшення маси  $H_2O$  для рутилу становить більше 0,4 %, а для анатазу – < 0,1 %. Анатаз містить тільки адсорбовану поверхневу воду;
- для рутилу характерним є наявність кристалізаційної води, маса якої складає ~ 0,8 % від загальної маси матеріалу. За кривою ДТА змін фізичних властивостей і перебудови структури матеріалу в температурному діапазоні

200-450 °С внаслідок виділення кристалізаційної води не виявлено;

- 3) ентальпія  $\Delta H$  для адсорбованої і кристалізаційної води, відповідно, становить – 69,34 Дж/г та – 92,7 Дж/г, тобто, сорбція кристалізаційної води відбувається краще, а отже в рутилі адсорбованої води менше, ніж кристалізаційної;
- 4) нагрівання рутилу призводить до погіршення розрядних характеристик  $\text{TiO}_2$ , при цьому питома ємність спадає до 92, 77, 5 А·год/кг. В анатазі, навпаки, питома ємність зростає від 546 до 584 А·год/кг.

*Робота виконана за фінансової підтримки CRDF/USAID (UKX2-9200-IF-08) і Міністерства освіти і науки України (М/130-2009).*

**Будзуляк І.М.** – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, директор НОЦ;  
**Гуменюк Л.М.** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
**Ільницький Р.В.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент;  
**Соловко Я.Т.** – кандидат фізико-математичних наук.

- [1] І.Ф. Миронюк, В.В. Лобанов, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак, Р.В. Ільницький. Електронна структура та властивості діоксиду титану, інтеркальованих металевим літієм // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(3), сс.443-449 (2001).
- [2] A. Stashans, S. Lunell, R. Bergström. Theoretical study of lithium intercalation in rutile and anatase // *Phys. Rev. B*, **53**, pp. 159-170 ((1996).
- [3] A.F. Cabrera, L. Eurico, C. E. Rodrigues Torres. Influence of thermal treatments on phase formation and magnetic behavior in metal transition doped  $\text{TiO}_2$  // *PHYSICAB*, **389**, pp. 103-106 (2007).
- [4] G. Glaspell, A. Manivannan. Sol gel synthesis and magnetic studied of titanium dioxide doped with 10% M (M=Fe, Mn and Ni) // *Journal of Cluster Science*, **16**(4), pp. 501-513 (2005).
- [5] Р.А. Эварестов, А.В. Бандура. Компьютерное моделирование адсорбции молекул воды на поверхности кристаллических оксидов титана, олова, циркония и гафния // *Российский химический журнал*, **LI**(5), сс. 149-158 (2007).
- [6] Isik Onal, Sezen Soyer, Selim Senkan. Adsorption of water and ammonia on  $\text{TiO}_2$  – anatase cluster models // *Surf Science*, **600**, pp. 2457-2469 (2006).
- [7] V. Hammer, S. Wendt, F. Besenbacher // *Top Catal*, **53**, pp. 423-439 (2001).
- [8] В.А. Зобенкова, А.В. Чуриков. Интеркаляция лития в диоксид титана: исследование электрохимическими и фотоэлектрохимическими методами // *Электрохимическая энергетик*, **4**(1), сс. 29-35 (2004).
- [9] І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук. Структурні перетворення в пірогенному  $\text{TiO}_2$  при електрохімічній інтеркаляції літію // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **5**(2), 579 с. (2007).
- [10] *Геологический словарь*: – в 2-х томах // М. Недра. Под ред. К.Н. Паффенгольца и др. (1978).

I.M. Budzulyak, L.M. Gumenyuk, R.V. Ilnytskyy, Y.T. Solovko

## The Sorption Water Features of Rutile and Anatase Form of Nanodispersed $\text{TiO}_2$

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
Ivano-Frankivsk, Ukraine. E-mail: glml1@i.ua

We used thermal analysis method to determine sorption properties of  $\text{TiO}_2$  crystalline modification of rutile and anatase. Thus decreasing of  $\text{H}_2\text{O}$  mass is more than 0,4 % for rutile and is about 0,1 % for anatase to 450 °C, 200 °C respectively. Besides, we researched influence of sorption water on electrochemical properties of lithium power sources (LPS). The specific capacitance of rutile during the heating is decreasing to 77 A · h / kg, and for anatase it is increasing to 584 A · h / kg at 200 °C.