

CYCLING EFFICIENCY OF NANOSIZED TiO₂ IN LITHIUM AND SODIUM BATTERIES

Lisnycha T.V., Globa N.I., Shmatok Yu.V., Chykyda T.Yu., Kirillov S.A.

Joint Department of Electrochemical Energy Systems, 38A Vernadsky Ave., 03142

Kyiv, Ukraine

The paper presents the results of studies of nanosized titanium dioxide (TiO₂) samples synthesized by alkaline hydrolysis. The surface properties of the samples were modified using high-temperature annealing. As a result, samples with a specific surface area of 80-174 m²/g were obtained. The values of specific capacity in lithium and sodium cells were determined by galvanostatic cycling method. It is noted that the nature of the curves obtained, the values of specific capacity and its stability during cycling depend on the nature of the alkali metal cation and the surface properties of TiO₂.

Keywords: titanium dioxide, surface properties, lithium cell, sodium cell.

ЕФЕКТИВНІСТЬ ЦИКЛУВАННЯ НАНОРОЗМІРНОГО TiO₂ В ЛІТІЄВИХ ТА НАТРІЄВИХ ДЖЕРЕЛАХ СТРУМУ

Лісничка Т. В., Глоба Н. І., Шматок Ю. В., Чикида Т. Ю., Кириллов С. О.

Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, бульвар

Вернадського 38а

Діоксид титану TiO₂ відноситься до електродних матеріалів, що активно досліджуються в літій- і натрій-іонних джерелах струму, а також в суперконденсаторах [1 – 3]. Серед існуючих структурних модифікацій (рутил, анатаз, брукіт), TiO₂ зі структурою анатазу вважається найбільш перспективним завдяки високій практичній питомій ємності та здатності до зворотного циклування [1, 2].

При розробці синтезу та модифікування поверхневих і структурних властивостей зусилля розробників спрямовані на отримання нанорозмірних кристалів TiO₂. Зменшення розмірів частинок TiO₂ до нанорівня підвищує

величину питомої ємності та сприяє покращенню циклічних та швидкісних характеристик TiO_2 катодів при зарядженні-розрядженні [4 – 9].

В літературних джерелах розглядається декілька можливих механізмів зарядження-розрядження за участю TiO_2 та катіону лужного металу (Li^+ або Na^+). Один, із запропонованих механізмів, пов'язаний з утворенням на першому циклі неупорядкованої шаруватої структури M_xTiO_2 (де M – Li або Na) з наступним зворотнім фазовим перетворенням між аморфним TiO_2 та M_xTiO_2 при подальшому циклуванні [10]. Результатом такого механізму є утворення на другому-третьому циклі структури K_xTiO_2 , здатної до стабільного зворотного циклування.

Другий механізм пов'язаний зі зворотною інтеркаляцією-деінтеркаляцією катіону літію або натрію з мінімальними змінами в параметрах кристалічної ґратки, що відбуваються в результаті фазових перетворень [11, 12].

Результатом третього, із можливих механізмів, що розглядаються, є незворотна аморфізація кристалів TiO_2 на першому циклі розряду з наступним утворенням в якості кінцевих продуктів металічного титану, K_2O та K_2CO_3 [8, 13]. Реалізація одного із представлених механізмів визначає як термодинамічні, так і кінетичні характеристики TiO_2 в літій- і натрій-іонних джерелах струму та залежить як від поверхневих і розмірних властивостей TiO_2 , так і від складу електроліту [14].

Окрім того, на кінетичні та термодинамічні характеристики процесів відновлення-окислення впливають також відмінності в розмірах катіонів літію та натрію. Оскільки розмір катіону натрію суттєво більший ($1,02 \text{ \AA}$), ніж катіон літію ($0,76 \text{ \AA}$), швидкість твердофазної дифузії натрію в структурі TiO_2 є сповільненою порівняно з твердофазною дифузиею літію за аналогічних умов циклування.

Максимальна величина питомої ємності TiO_2 , 335 мАгод/г , досягається при утворенні сполуки M_xTiO_2 , тобто за умови, що $x = 1$. Проте експериментально отримана питома ємність, як правило, є нижчою та залежить

від умов циклування, розмірних та поверхневих властивостей TiO_2 , складу електроліту, в тому числі його питомої електропровідності та електрохімічної стабільності [3, 4, 15 – 17]. Більш детально питому ємність TiO_2 в літійових джерелах струму вивчали в роботах [17 – 25]. Зазначається, що зменшення розміру частинок та збільшення питомої поверхні TiO_2 сприяє підвищенню питомої ємності та її збереженню в умовах циклування струмом високої густини [7, 8].

Аналогічно до літійових джерел струму, властивості частинок TiO_2 визначають його характеристики і в джерелах струму з натрієвим анодом [7, 8]. Зменшення частинок TiO_2 до нанорозмірів дозволяє підвищити оборотну питому ємність від 125 до 135 мАгод/г за густини струму 36,85 мА/г [7, 8].

Збільшення питомої ємності та її збереження при циклуванні також можна досягти шляхом модифікування поверхні TiO_2 сіркою [26] або вуглецевими матеріалами [27, 28]. Так, модифікування поверхні TiO_2 вуглецем дозволяє обмежити агрегацію нанокристалів та компенсувати об'ємні зміни і, як результат, зменшити дифузійні обмеження на поверхні розподілу фаз електрод-електроліт. Окрім того, деякі конфігурації частинок TiO_2 також сприяють підвищенню його питомих та швидкісних характеристик [7, 8, 29].

Для прикладу, нанодропи TiO_2 -В мають питому ємність 150 мАгод/г при 20 мА/г [9]. Нанокуби з анатазу показують ємність 174 мАгод/г при 335 мА/г [30]. Питома ємність нанокристалічного TiO_2 зі структурою анатазу, синтезованого з використанням паперу на основі целюлози та ізопропоксиду титану, в залежності від густини струму, мають ємність 150–50 мАгод/г [7, 8]. При порівнянні питомих характеристик електродів, що складаються з TiO_2 зі структурами анатазу, рутилу, а також аморфного TiO_2 @C, отриманого темплатним методом, було показано, що максимальна питома ємність 295 мАгод/г за густини струму 20 мА/г досягається для TiO_2 зі структурою анатазу [31]. Також високі питомі ємності (до 170 мАгод/г) було отримано з використанням нанотрубок TiO_2 , вкритих вуглецем [32].

Окрім структурних та поверхневих характеристик TiO_2 , важливим є вплив компонентів електроліту на процеси зворотного збереження літію і натрію. Електроліти повинні забезпечувати не тільки необхідний рівень електропровідності, але й бути електрохімічно стабільними в інтервалі напруги циклування. Крім цього, вірний вибір складу електроліту з одночасним поєднанням поверхневих і структурних характеристик TiO_2 , сприяє формуванню стабільної твердоелектролітної плівки (ТЕП) на поверхні електродного матеріалу, здатної захистити її від сторонніх реакцій з компонентами електроліту. Це забезпечить високу питому ємність та її стабільність в умовах циклування [14].

Не дивлячись на значну кількість публікацій, пов'язаних з розробкою методів синтезу та модифікації властивостей TiO_2 , дослідження взаємозв'язку між його поверхневими характеристиками та складом електроліту залишається в полі зору дослідників. Ціль роботи – визначити взаємозв'язок між поверхневими властивостями нанорозмірного TiO_2 , синтезованого методом лужного гідролізу і модифікованого шляхом високотемпературного відпалу, та його питомими характеристиками в літійових та натрієвих джерелах струму, а також розглянути відмінності в механізмах процесів зарядження-розрядження TiO_2 в літійових і натрієвих системах.

1. Методика експерименту

У роботі використовували зразки TiO_2 , отримані методом лужного гідролізу водних розчинів тетрахлориду титану (TiCl_4) гідроксидом літію (LiOH), відповідно до методики, запропонованої у роботі [17]. Одержані осадки промивали дистильованою водою до $\text{pH} = 7$ та сушили за температури 150°C протягом 10 год. Далі зразки піддавали термічній обробці за різних умов: 350°C – 4 год.; 350°C – 26 год.; 350°C – 40 год.; 350°C – 40 год.; 470°C – 6 год. За рахунок зміни режиму відпалу поверхневі характеристики зразків TiO_2 змінювались.

Фазовий склад синтезованих зразків TiO_2 досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА) на рентгенівській установці DRON 4-07 з $\text{Cu-K}\alpha$ випромінюванням. Розміри кристалітів визначали за рівнянням Шеррера по розширенню піку (101).

Морфологію та розміри частинок вивчали методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) з використанням електронного мікроскопу JSM 6700F (JEOL, Японія). Поруватість та розміри пор визначали методом BET по ізотермам адсорбції-десорбції азоту, одержаним за температури 77K на установці Micromeritics ASAP 2000 (США).

Електрохімічні дослідження проводили в дискових елементах габариту 2016 з літєвим або натрієвим анодом. Робочий електрод складався з досліджуваного TiO_2 , електропровідної домішки у вигляді карбонізованої сажі Super P (Timcal, Швейцарія) та сполучника полівінілідендифториду (ПВДФ) Solef 6020 (Solvay, Бельгія), взятих у процентному масовому співвідношенні 85:10:5. Отриману суху суміш порціями додавали до розрахованої кількості 7% розчину ПВДФ в N-метилпіролідоні та перемішували на мішалці за швидкості обертання ~ 2500 об/хв. Утворену однорідну суспензію за допомогою аплікатора наносили на алюмінієву фольгу ($\delta = 50$ мкм) та сушили в сушильній шафі за температури 60–70°C до повного видалення розчинника. Далі покриття ущільнювали на вальцях, після чого вирубували електродні диски з робочою площею 2 cm^2 . Готові електроди безпосередньо перед складанням комірок сушили у вакуумі за температури 120°C впродовж 6 годин. Для дослідження TiO_2 в літєвій системі в якості електролітів використовували 1M розчини LiPF_6 (99.9 %, Gelon, China) в суміші розчинників етиленкарбонату (ЕК, Aldrich, 98 %) та диметилкарбонату (ДМК, Aldrich, 99 %) за їх об'ємного співвідношення 1:1. Для досліджень в натрієвій системі використовували 1M розчини NaBF_4 в диметиловому ефірі тетраетиленгліколю (ТЕГДМЕ, Aldrich, 99 %). В якості сепараторів у випадку літєвих елементів використовували поліпропіленову плівку Celgard 2400, а у випадку натрієвих елементів –

подвійний шар целюлозно-паперового сепаратора TF 4030 (Nippon Kodashi, Japan) та поліпропіленового сепаратора ПОРП-А (Уфим, Росія). Всі операції з виготовлення комірок проводились в сухих рукавичних боксах з атмосферою аргону.

Для гальваностатичних досліджень використовували установку Neware Battery Testing System (Китай). Циклування вели в діапазоні напруги 1–2,75 В відносно Li/Li^+ для комірок з літєвим анодом та 0,2–2,4 В відносно Na/Na^+ в комірках з натрієвим анодом.

2. Результати експерименту та їх обговорення

На рисунку 1 представлені рентгенівські дифрактограми синтезованих зразків TiO_2 . Піки, присутні на дифрактограмах, вказують на утворення TiO_2 з кристалічною структурою анатазу. Зі збільшенням тривалості та температури термообробки кристалічність TiO_2 зростає, на що вказує збільшення інтенсивності відповідних піків. Розміри кристалітів, що були розраховані по розширенню піків (101), представлені в таблиці 1. З приведених даних видно, що зміна режиму термообробки приводить до порівняно невеликого збільшення кристалітів від 7 до ~10 нм.

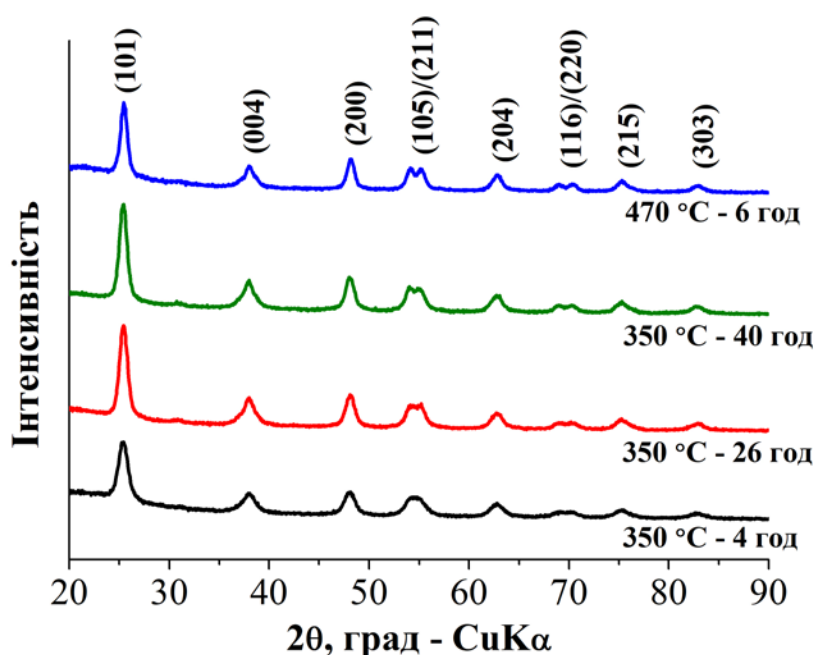


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми зразків TiO_2

Таблиця 1. Розміри кристалітів та властивості поверхні зразків TiO_2

Зразок	$d_{(101)}$, нм	$S_{\text{пит}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$R_{\text{пор}}$, нм
350°C – 4 год.	7,0	174	0,264	2,2
350°C – 26 год.	8,5	125	0,230	2,65
350°C – 40 год.	8,8	113	0,225	2,7
470°C – 6 год.	9,8	80	0,152	2,75

Мікрофотографії, представлені на рисунку 2, показують, що зразки TiO_2 складаються з нанорозмірних частинок з великим ступенем агломерації. В результаті збільшення тривалості та температури термообробки, спостерігається очікуване укрупнення розмірів частинок від ~40 нм до ~80 нм, що є більшим за розраховані розміри кристалітів ($d_{(101)}$, 7-10 нм). Це означає, що кожна окрема частинка TiO_2 складається з декількох (до ~10) кристалітів.

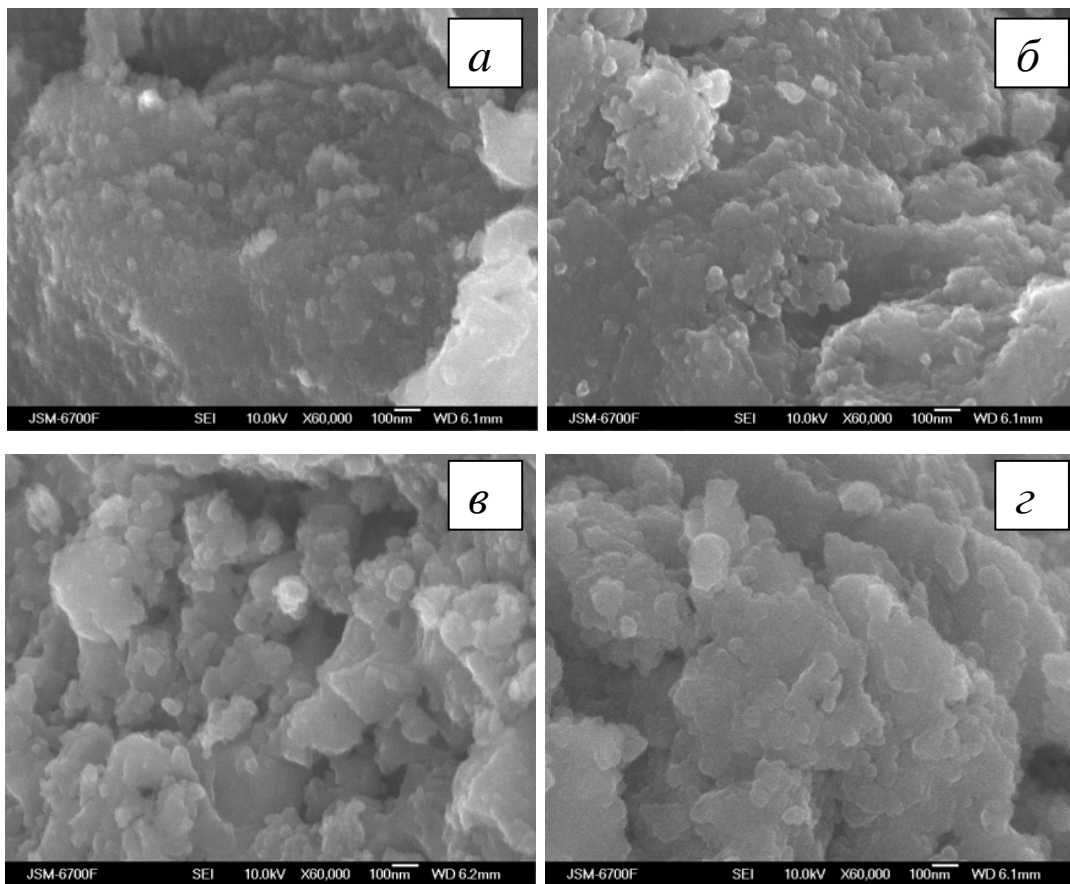


Рис. 2. Мікрофотографії зразків TiO_2 після термообробки (а) 350°C – 4 год., (б) 350°C – 26 год., (в) 350°C – 40 год., (г) 470°C – 6 год.

За даними порометричних досліджень, одержані для порошоків TiO_2 ізотерми адсорбції-десорбції азоту за класифікацією IUPAC можуть бути віднесені до ізотерм IV типу з капілярною конденсацією в мезопорах. Відповідно до кривих розподілення пор за радіусом, їх основні розміри ($R_{\text{пор}}$, нм) майже не залежать від термообробки зразка і знаходяться в межах від 2,2 до 2,75 нм (табл. 1). Питома площа поверхні ($S_{\text{шт}}$, $\text{м}^2/\text{г}$), розрахована за методом БЕТ, і загальний об'єм пор ($V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$) є максимальними за умов термообробки 350°C – 4 год. та складають $174 \text{ м}^2/\text{г}$ і $0,264 \text{ см}^3/\text{г}$ відповідно. Збільшення тривалості термообробки та перехід до більш жорстких умов (470°C – 6 год.) призводить до поступового зменшення питомої поверхні та об'єму пор до $80 \text{ м}^2/\text{г}$ і $0,152 \text{ см}^3/\text{г}$ в результаті укрупнення частинок та їх спікання, таблиця 1.

Грунтуючись на цих даних, в електрохімічних дослідженнях використовували зразки, отримані в умовах термічного відпалу 350°C – 4 год. (далі зр. 350-4), 350°C – 26 год. (далі зр. 350-26, тільки для натрієвої комірки) та 470°C – 6 год. (далі зр. 470-6), для яких структурні і поверхневі властивості найбільш суттєво відмінні.

Характеристики TiO_2 в літієвих джерелах струму.

Розрядно-зарядні криві та криві диференційної ємності, одержані на п'ятому циклі для зразків 350-4 і 470-6 в комірках 2016 з літієвим анодом в інтервалі напруги 1,0–2,75 В, показано на рисунку 3 (А, Б). Характер цих кривих є типовим для процесу інтеркаляції-деінтеркаляції літію з утворенням сполуки Li_xTiO_2 . В заданому інтервалі напруги вони мають три основні ділянки, що відповідають різним стадіям інтеркаляції [19, 22, 33, 34]. Перша ділянка (до початку плато $\sim 1,75$ В) пов'язана з формуванням твердого розчину без утворення нових фаз. Величина x в формулі твердого розчину Li_xTiO_2 за даними [35] не перевищує 0,028. В наших експериментах ця величина складала не більше ніж 0,03, тобто була близькою до відомої з літератури. Розрядне плато за напруги $\sim 1,75$ В відповідає утворенню сполуки Li_xTiO_2 , теоретична питома ємність якої за умов, що $x = 0,5$, складає $167,5 \text{ мАгод/г}$. Однак

практична величина x залежить від морфології поверхні та структури TiO_2 і, як правило, не перевищує $\sim 0,4$ [35]. Вважається [35], що розряд на цій ділянці напруги визначається одночасною присутністю як TiO_2 з тетрагональною структурою, так і орторомбічного Li_xTiO_2 , що утворюється в результаті інтеркаляції літію.

Доступ іонів літію до поверхні TiO_2 є стадією, що обмежує кінетику розряду. Тому зменшення розміру частинок TiO_2 розглядається як основний фактор, що сприяє підвищенню питомої ємності. Вважається, що за товщини шару Li_xTiO_2 більш, ніж 3–4 нм, швидкість розряду суттєво знижується, що призводить до зменшення питомої ємності. Цій області напруги відповідає пік на кривих диференційної ємності, рисунок 3 (Б). На величину питомої ємності в цьому інтервалі напруги впливають розміри кристалітів, питома поверхня TiO_2 , а також властивості ТЕП, сформованої на поверхні електроду. Перші з двох факторів визначаються поверхневими та структурними характеристиками TiO_2 , а третій також залежить від складу електроліту [16, 35, 37 – 39].

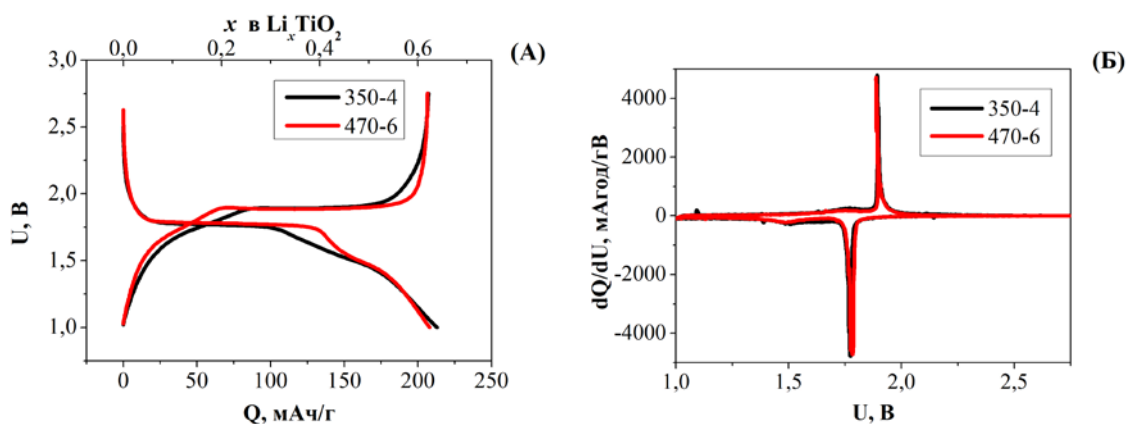


Рис. 3. Заряд-розрядні криві 5-го циклу (А) та криві диференційної ємності (Б), отримані при циклуванні комірок Li-TiO_2 . Густина струму 40 mA/g , електроліт ЕК:ДМК 1М LiPF_6 , $t = 25^\circ\text{C}$

Незважаючи на практично однакові величини розрядної ємності обох зразків TiO_2 , отримані в кінці розряду, питома ємність зразка 470-6 на 10% більша, ніж для зразка 350-4 при розряді до напруги 1,5 В.

Розряд в інтервалі напруги 1,7–1,0 В пов'язаний із заповненням залишків октаедричних позицій та утворенням сполуки $\text{Li}_{0,5+x}\text{TiO}_2$ [36]. Ця ділянка розрядної кривої не має чіткого плато розрядної напруги. На кривій диференційної ємності вона присутня у вигляді слабкого розмитого піку. Кінетика процесу інтеркаляції в цьому інтервалі напруг визначається низьким коефіцієнтом дифузії літію в утвореному поверхневому шарі Li_xTiO_2 ($x > 0,5$) [36]. За малої густини струму розряду-заряду (40 мА/г), рисунок 4 (А), питома ємність зразків 350-4 та 470-6 є практично однаковою як за величиною, так і за динамікою її зниження за циклуванням. Основна відмінність помітна лише на першому циклі, де питома ємність складає 267 та 247 мАгод/г для зразків 350-4 та 470-6 відповідно. Ми пов'язуємо її з особливостями формування ТЕП, властивості якої (товщина та склад) залежать від структури та поверхневих властивостей TiO_2 , що в результаті впливає на величину кулонівської ефективності на першому циклі.

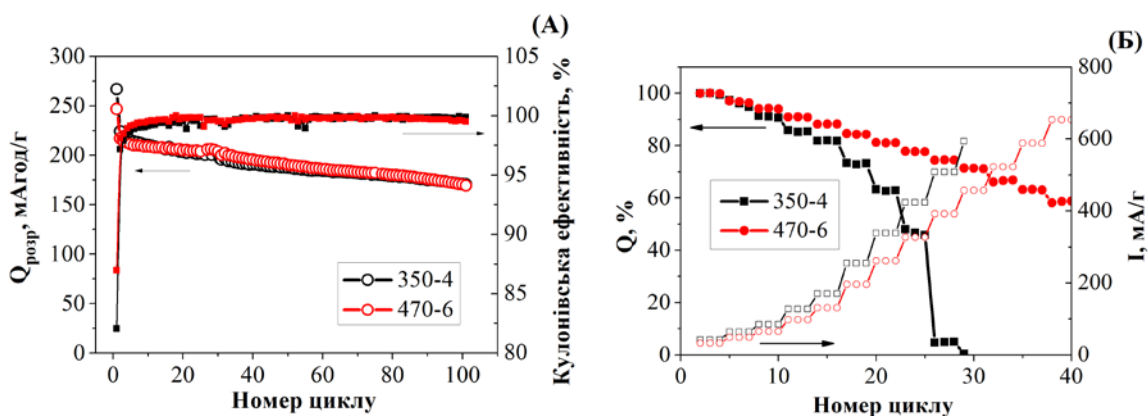


Рис. 4. Залежність питомої ємності TiO_2 (А) від номеру циклу (густина струму 40 мА/г) та густини струму розряду (Б). Інтервал напруги циклування 1,0–2,75 В, електроліт ЕК:ДМК 1М LiPF_6 , $t = 25^\circ\text{C}$

Зі збільшенням густини струму з 40 мА/г до 400 мА/г, рисунок 4 (Б), питома ємність зразка 350-4 зменшується приблизно на 50%, в той же час питома ємність зразка 470-6 знижується тільки на 25%. В цій роботі ми не проводимо аналізу особливостей формування ТЕП, але визначаємо значні відмінності в величині опору матеріалу (IR складової), що на першому циклі

для зразка 350-4 становить 159 Ом, а для зразка 470-6 – 46 Ом. З циклуванням IR складова для обох зразків зростає і за 100 циклів складає 669 Ом і 437 Ом відповідно для зразків 350-4 та 470-6.

Характеристики TiO_2 в натрійових джерелах струму.

В натрійових джерелах струму TiO_2 електроди циклюють зазвичай в інтервалі напруги 0,1–2,7 В відносно електроду порівняння з металічного натрію. Відповідно до літературних джерел, процеси взаємодії іонів натрію з TiO_2 знаходяться в залежності від його структурних та поверхневих характеристик, діапазону напруги розряду та складу електроліту [11, 14].

На рисунку 5 показані криві розрядження-зарядження першого циклу (А) та зміна питомої ємності від номеру циклу (Б), отримані за циклування в інтервалі напруги 0,4–2,4 В в електрохімічних комірках 2016 з анодом із металічного натрію.

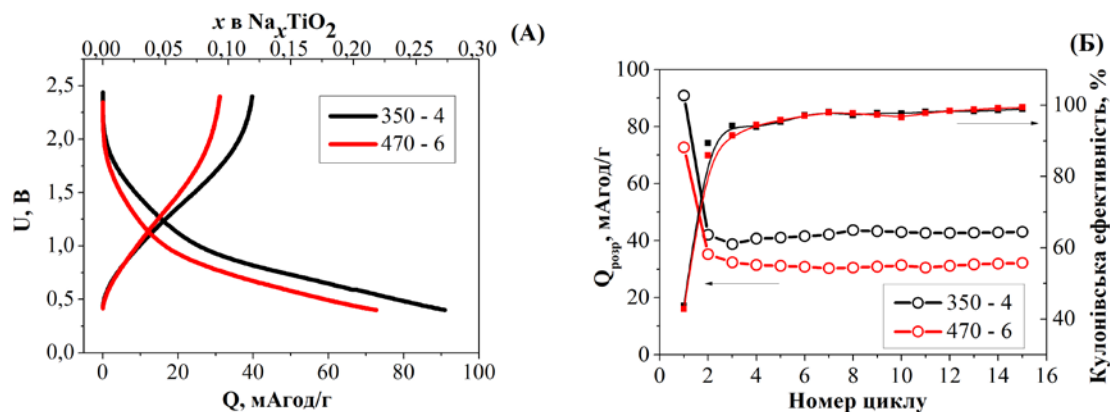


Рис. 5. Розряд-зарядні криві першого циклу (А) та залежність питомої ємності від номеру циклу (Б), отримані за циклування TiO_2 в інтервалі напруги 0,4–2,4 В, густина струму 8 мА/г, електроліт: ТЕГДМЕ 1М $NaBF_4$

Подані криві суттєво відрізняються від аналогічних залежностей, отриманих в літійових комірках. Для них є характерною відсутність плато розрядної напруги. Окрім того, достатньо низька напруга розряду призводить до ускладнення основного процесу побічними реакціями, пов'язаними з розкладанням електроліту. Саме тому отримана на першому циклі величина кулонівської ефективності складає біля 43% за величини питомої ємності

розряду 91 і 73 мАгод/г для зразків 350-4 та 470-6 відповідно. У сполучі Na_xTiO_2 це відповідає величинам $x \sim 0,12$ для зразка 350-4 (~ 40 мАгод/г) та $\sim 0,09$ для зразка 470-6 (~ 30 мАгод/г). Більш висока питома ємність, отримана для TiO_2 – 350-4, зберігається при подальшому циклуванні, рисунок 5 (А).

Відповідно до результатів [14], при розряді TiO_2 до напруги 0,5 В, тетрагональна структура, притаманна TiO_2 зі структурою анатазу, зберігається, і питома ємність зумовлюється формуванням ТЕП та поглинанням катіонів натрію поверхневим шаром частинок TiO_2 [14]. Тому можна припустити, що в інтервалі напруги розряду до 0,4 В величина питомої ємності буде залежати від питомої поверхні TiO_2 , що може пояснювати отримані відмінності.

Криві розрядження-зарядження та криві диференційної ємності, отримані на п'ятому циклі в інтервалі напруги 0,2–2,4 В показано на рисунку 6 (А, Б). Відповідно до [14], розряд до напруги 0,25 В може бути пов'язаний не тільки з отриманням Na_xTiO_2 , а й з одночасною аморфізацією TiO_2 частинок. Ступінь аморфізації залежить від складу ТЕП, що формується на поверхні електродів, і суттєво залежить від складу електроліту. Наведені результати показують, що поверхневі властивості TiO_2 також здатні впливати на величину питомої ємності на перших циклах, але не впливають на динаміку її зміни за умов циклування, яка для обох зразків є подібною, рисунок 7.

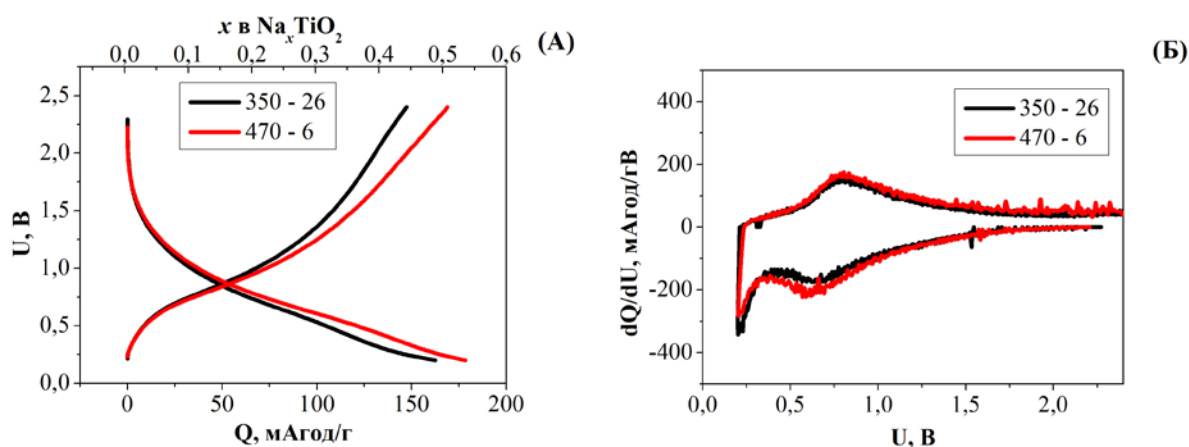


Рис. 6. Розряд-зарядні криві (А) і криві диференційної ємності (Б) для 6-го циклу зразка 350-26 та 5-го циклу зразка 470-6, отримані в комірках з натрієвим анодом за циклування в інтервалі напруги 0,2–2,4 В, густина струму 8 мА/г, електроліт ТЕГДМЕ 1М NaBF_4

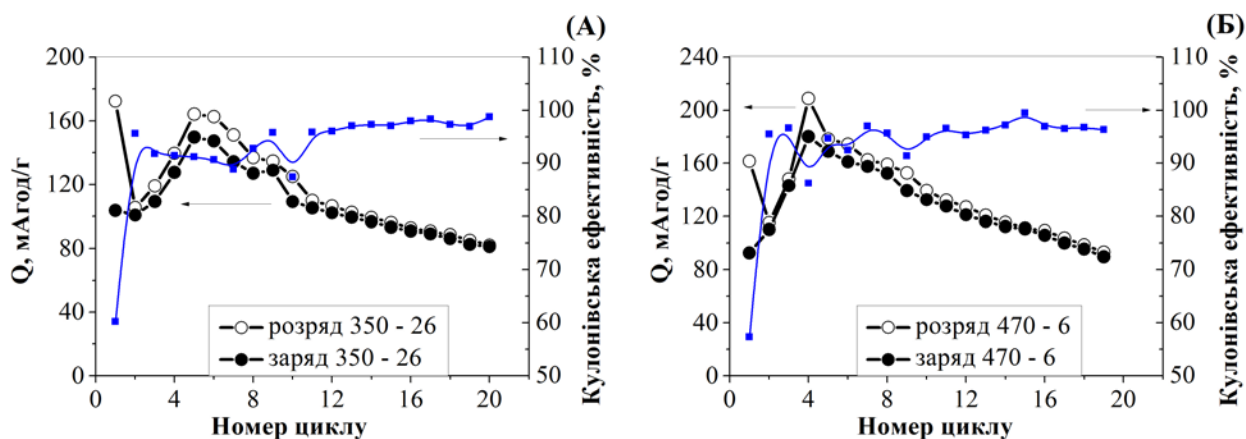


Рис.7. Залежність питомої ємності та кулонівської ефективності від номеру циклу для зразка 350-26 (А) і 470-6 (Б). Інтервал напруги циклування 0,2–2,4 В, густина струму 8 мА/г, електроліт ТЕГДМЕ 1М NaBF₄

Виходячи з рисунка 7, питома ємність, величина якої реалізується в зазначеному інтервалі напруги, суттєво змінюється від номеру циклу, на відміну від результатів, отриманих в комірках з металічним літєм. На першому циклі розряду вона складає 172 та 161 мАгод/г відповідно для зразків 350-26 і 470-6. Але завдяки низькій кулонівській ефективності на другому циклі спостерігається значне її зниження. На наступних 4–5 циклах питома ємність збільшується від 105 мАгод/г до 164 мАгод/г для зразка 350-26 та зі 102 до 209 мА/г для зразка 470-6.

Збільшення питомої ємності на перших циклах в роботах [7, 40] пояснюється низькою адсорбцією іонів натрію, пов'язаною як з особливостями поверхневих властивостей TiO₂, так із питомою електропровідністю електроліту. Після досягнення максимальної величини питомої ємності спостерігається поступове її зниження. Аналіз отриманих результатів показав, що однією із причин такого зниження є зростання IR складової величина якої складає 500 Ом на перших 5 циклах, але зростає до більш ніж 2000 Ом на 20 циклі.

3. Висновки

Зразки діоксиду титану TiO_2 були синтезовані методом лужного гідролізу з їх наступним модифікуванням високотемпературним відпалом при 350°C протягом 4 годин та при температурі 470°C протягом 6 годин. Методом XRD було показано, що отримані зразки мають структуру анатазу. Підвищення температури з 350°C до 470°C приводить до зменшення величини питомої поверхні в 2,2 рази, зменшення розміру пор і незначного збільшення розмірів кристалітів.

Методом гальваностатичного циклування були визначені величини питомої ємності, її залежність від номера циклу і густини струму в комірках з літійєвим та натрієвим анодом. Показано, що характер кривих розряду-заряду в літійєвих і натрієвих комірках значно відрізняється. Отримані відмінності пов'язані з різницею в механізмах процесів, що відбуваються, і залежать від природи катіона.

При циклуванні високими густинами струму, величина питомої ємності в літійєвих комірках суттєво визначається поверхневими властивостями TiO_2 . В натрієвих комірках величина питомої ємності в більшій мірі залежить від номера циклу, ніж від поверхневих характеристик TiO_2 . На перших 4–5 циклах питома ємність підвищується, проте після досягнення максимального значення вона поступово знижується при одночасному збільшенні опору комірки.

Література

- [1] T. Song, U. Paik, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 14–31.
- [2] W. Wang, Y. Liu, X. Wu, J. Wang, L. Fu, Y. Zhu, Y. Wu, X. Liu, *Advanced Materials Technologies*, 3 (2018) 1800004.
- [3] H. Kim, M.Y. Cho, M.H. Kim, K.Y. Park, H. Gwon, Y. Lee, K.C. Roh, K. Kang, *Advanced Energy Materials*, 3 (2013) 1500–1506.
- [4] T. Du, W. Zhang, H. Peng, G. Jain, *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (2018) 6229–6235.
- [5] W. Nachit, S. Touhtouh, Z. Ramzi, K. Benkhouja, R. Yazam, *Lithium-Ion Batteries - Thin Film for Energy Materials and Devices*, (2020).

- [6] X. Shi, Z. Zhang, K. Du, Y. Lai, J. Fang, J. Li, *Journal of Power Sources*, 330 (2016) 1–6.
- [7] L. Wu, D. Buchholz, D. Bresser, L.G. Chagas, S. Passerini, *Journal of Power Sources* 251 (2014) 379–385.
- [8] L. Wu, D. Bresser, D. Buchholz, G.A. Giffin, C.R. Castro, A. Ochel, S. Passerini, *Advanced Energy Materials*, 5 (2014) 1401142.
- [9] J.-Y. Liao, B.D.Luna, A. Manthiram, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2015) 801–806.
- [10] W. Li, M. Fukunishi, B.J. Morgan, O.J. Borkiewicz, K.W. Chapman, W. Pralong, A. Maignan, O.L. Lebedev, J. Ma, H. Groult, S. Komaba, D. Dambournet, *Chemistry of Materials*, 29 (2017) 1836–1844.
- [11] K.-T. Kim, G. Ali, K.Y. Chung, C.S. Yoon, H. Yashiro, Y.-K. Sun, J. Lu, K. Amine, S.-T. Myung, *Nano Letters*, 14 (2014) 416–422.
- [12] L. Kavan, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18 (2014) 2297–2306.
- [13] J. Li, J. Liu, Q. Sun, M.N. Banis, X. Sun, T.-K. Sham, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (2017) 11773–11782.
- [14] Z.-L. Xu, K. Lim, K.-Y. Park, G. Yoon, W.M. Seong, K. Kang, *Advanced Functional Materials*, 28 (2018) 1802099.
- [15] W.J. Macklin, R.J. Neat, *Solid State Ionics*, 53 (1992) 694–700.
- [16] U. Lafont, D. Carta, G. Mountjoy, A.V. Chadwick, E.M. Kelder, *Physical Chemistry C*, 114 (2010) 1372–1378.
- [17] S.A. Kirillov, T.V. Lisnycha, S.I. Chernukhin, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 2221–2226.
- [18] M. Madian, A. Eychmüller, L. Giebeler, *Batteries* 4 (2018) 7.
- [19] M. Wagemaker, W.J. Borghols, F.M. Mulder, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 4323–4327.
- [20] C. Jiang, M. Wei, Z. Qi, T. Kudo, I. Honma, H. Zhou, *Journal of Power Sources*, 166 (2007) 239–243.
- [21] M. Wagemaker, W.J. Borghols, E.R. van Eck, A.P. Kentgens, G.J. Kearley, F.M. Mulder, *Chemistry—A European Journal*, 13 (2007) 2023–2028.
- [22] G. Sudant, E. Baudrin, D. Larcher, J.M. Tarascon, *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005) 1263–1269.
- [23] Y.-S.Hu, L. Kienle, Y.G. Guo, J. Maier, *Advanced Materials*, 18 (2006) 1421–1426.
- [24] L. Kavan, M. Kalbac, M. Zúkalova, I. Exnar, V. Lorenzen, R. Nesper, M. Graetzel, *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 477–485.
- [25] S.S. El-Deen, A.M. Hashem, A.A. Ghany, S. Indris, H. Ehrenberg, A. Mauger, C.M. Julien, *Ionics*, 24 (2018) 2925–2934.
- [26] J. Ni, S. Fu, C. Wu, J. Maier, Y. Yu, L. Li, *Advanced materials*, 28 (2016) 2259–2265.
- [27] B. Li, B. Xi, Z. Feng, Y. Lin, J. Liu, J. Feng, Y. Qian, S. Xiong, *Advanced materials*, 30 (2018) 1705788.

- [28] J.Y. Hwang, S.T. Myung, J.H. Lee, A. Abouimrane, I. Belharouak, Y.K. Sun, *Nano Energy*, 16 (2015) 218–226.
- [29] Y. Xu, E.M. Lotfabad, H. Wang, B. Farbod, Z. Xu, A. Kohandehghan, D. Mitlin, *Chemical Communications*, 49 (2013) 8973–8975.
- [30] X. Yang, W. Chao, Y. Yang, Y. Shang, X. Jia, J. Chen, X. Ji, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 8800–8807.
- [31] D. Su, S. Dou, G. Wang, *Chemistry of Materials*, 27 (2015) 6022–6029.
- [32] D. Bresser, B. Oschmann, M.N. Tahir, F. Mueller, I. Lieberwirth, W. Tremel, R. Zentel, S. Passerini, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (2015) A3013–A3020.
- [33] V. Gentili, S. Brutti, L.J. Hardwick, A.R. Armstrong, S. Panero, P.G. Bruce, *Chemistry of Materials*, 24 (2012) 4468–4476.
- [34] A.K. Rai, L.T. Anh, J. Gim, V. Mathew, J. Kang, B.J. Paul, J. Song, J. Kim, *Electrochimica Acta*, 90 (2013) 112–118.
- [35] K. Shen, H. Chen, F. Klaver, F.M. Mulder, M. Wagemaker, *Chemistry of Materials*, 26 (2014) 1608–1615.
- [36] B.J. Morgan, G.W. Watson, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2 (2011) 1657–1661.
- [37] D.P. Singh, A. George, R.V. Kumar, J.E. ten Elshof, M. Wagemaker, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 19809–19815.
- [38] M. Søndergaard, Y. Shen, A. Mamakhel, M. Marinaro, M. Wohlfahrt-Mehrens, K. Wonsyld, S. Dahl, B.B. Iversen, *Chemistry of Materials*, 27 (2015) 119–126.
- [39] E. Madej, E. Ventosa, S. Klink, W. Schuhmann, F. La Mantia, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 7939–7945.
- [40] A. Auer, E. Portenkirchner, T. Götsch, C. Valero-Vidal, S. Penner, J. Kunze-Liebhäuser, *ACS Applied materials & interfaces*, 9 (2017) 36828–36836.