

УДК 541.136.2

І.Ф. Миронюк¹, В.В. Лобанов¹, Б.К. Остафійчук², І.І. Григорчак³,
Р.В. Ільницький²

Електронна структура та властивості діоксиду титану, інтеркальованого металевим літієм

¹Інститут хімії поверхні НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

²Прикарпатський університет ім.Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна

³Львівське відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України,
вул. Патона, 1, Львів, 79000, Україна

Методом СУП МО ЛКАО у валентному наближенні НДДП розглянута електронна будова кластерів, що моделюють інтеркальований літієм стан рутилу й анатазу. На підставі розгляду локальних густин станів зроблено висновок про незмінність структури енергетичних зон рутилу й анатазу при проникненні в них невеликих кількостей атомів літію.

Ключові слова: інтеркаляція, діоксид титану, рутил, анатаз, густина станів, кластерне наближення, електронна будова, квантово-хімічні розрахунки.

Стаття постуила до редакції 25.05.2001; прийнята до друку 25.06.2001

Інтеркаляція, як фізико-хімічне явище, вперше виявлена при розгляді взаємодії металевого літію з графітом [1]. Згодом після цього було встановлено, що речовини із шаруватою структурою добре поглинають лужні метали [2]. Дослідження властивостей оборотних катодів із TiS_2 , MnO_2 , MoS_2 показали, що при зарядці батарей, в яких вони застосовуються, відбувається проникнення літію у вакансії структури речовини негативно зарядженого електрода [3-5]. Надалі була виявлена електрохімічна деінтеркаляція літію з $LiCoO_2$ [6]. Результати згаданих робіт дозволили створити й впровадити в масове виробництво літій-іонні акумулятори. Прагнення до їхнього удосконалення актуалізували дослідження, спрямовані на пошук нових матеріалів, здатних оборотно поглинати й віддавати іони лужних металів, а, головним чином, літію. Такі матеріали повинні мати шарувату, каналну, тунельну чи іншу структуру, здатну забезпечити

зв'язування частинок "гостьових" об'єктів. На практиці найбільш широко застосовується електрохімічна інтеркаляція, що має ряд особливостей, які визначають виділення її в окремий клас електрохімічних процесів [7]. Серед них найважливішими варто вважати: а) твердофазний, а не поверхневий характер процесу; б) протікання окислювально-відновної реакції в об'ємній фазі речовини "господаря", що сприяє проникненню атомів чи молекул у різних зарядових станах; в) можлива зміна кристалічної структури речовини "господаря", що залежить від співвідношення розмірів проникаючих частинок і відповідних порожнин матриці (М), що інтеркалюється. Коротко прокоментуємо положення а-в.

а) У загальному випадку процес твердофазного інтеркалювання являє собою гетерофазну оборотну реакцію, при якій матриця зберігає свою структуру й склад [8]. Вона може бути описана [2] рівнянням:

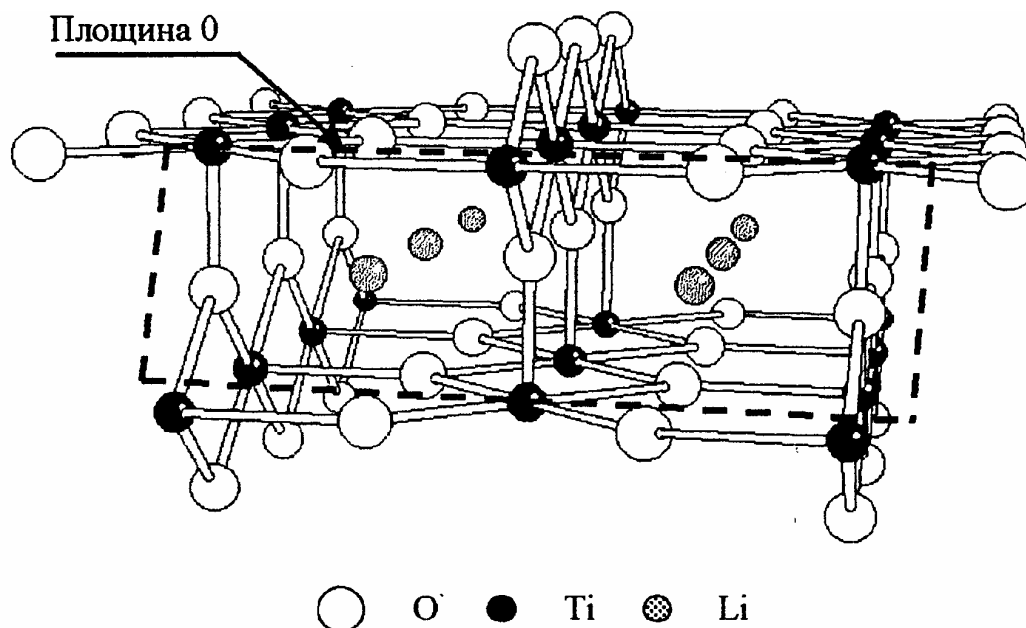
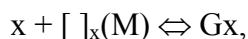


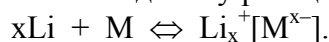
Рис. 1. Кластер (P+6Li), що моделює два суміжних канали, паралельних до площини кристалографічної грані (110) рутилу.



де G – проникаюча частинка (атом, молекула, іон), $[]_x$ – деяка система взаємозалежних доступних місць (порожнин) у структурі M . Топологічні властивості порожнин і їхніх розмірів повинні забезпечувати локалізацію максимально можливої кількості проникаючих частинок і відповідати їх розмірам. Необхідною умовою твердофазної реакції є також можливість дифузії гостей-об'єктів по всьому об'ємі матриці, а електронна будова G і M повинна бути

взаємно узгоджувана з точки зору можливості утворення хімічного зв'язку.

б) Завдяки донорним властивостям G (у нашому випадку літію) відбувається перенос заряду, який можна розглядати як окислювально-відновну реакцію



Ефективність переносу заряду залежить від співвідношення потенціалу іонізації атома літію (5,39 eV [9]) і спорідненості до електрона M .

в) Априорі можна припустити, що електрони, що поставляються літієм, будуть

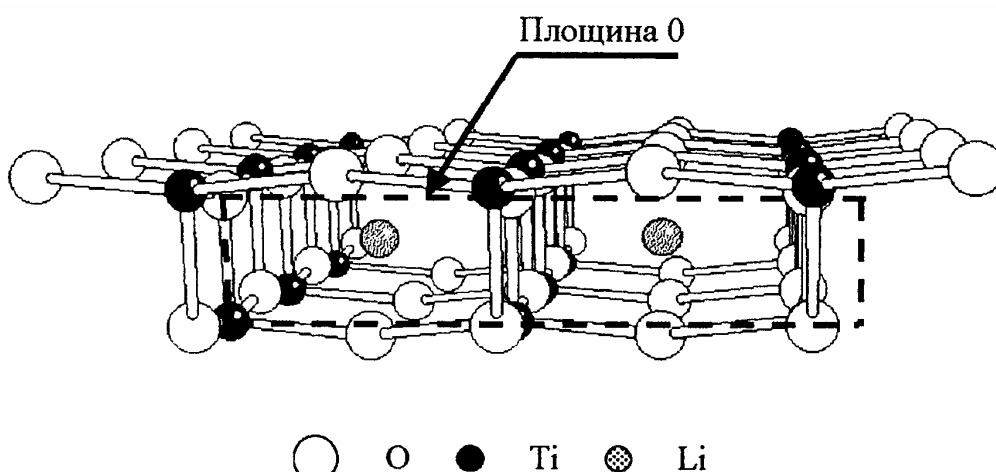


Рис. 2. Кластер (A+2Li), що моделює два суміжних канали, паралельних до площини кристалографічної грані (001) анатазу

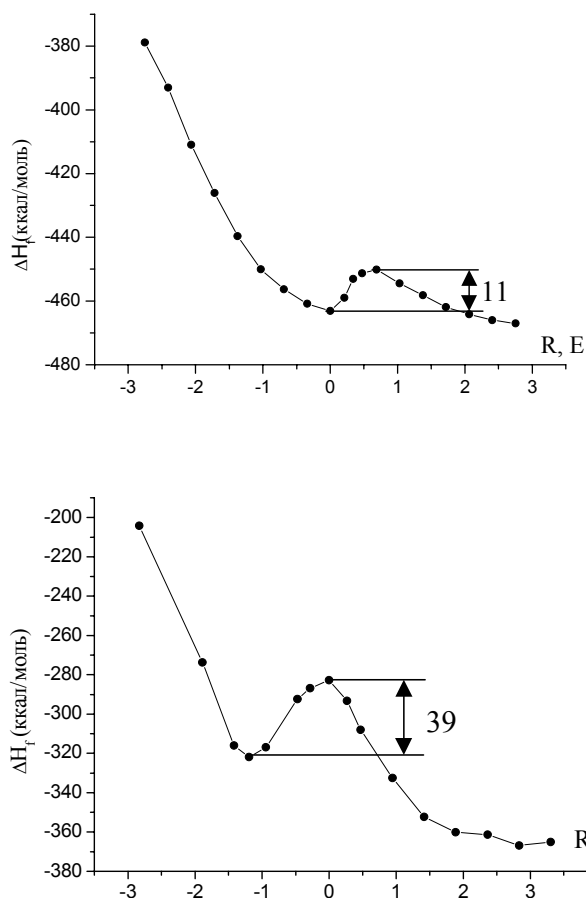


Рис. 3. Енергія взаємодії двох атомів літію з кластером P (а) і кластером А (б).

відновлювати катіони матриці речовини-господаря, що призводить до збільшення радіуса останніх. У залежності від співвідношення радіусів іонів у відновленому й окисленому станах, а також під впливом катіонів, що знаходяться в міжшаровому просторі, каналах чи тунелях матриці, можливі такі зміни кристалічної структури [7] інтеркальованої речовини:

параметри ґратки залишаються практично незмінними;

зміна параметрів кристалічної ґратки не призводить до зміни її типу;

відбувається перебудова кристалічної структури при збереженні гомогенності системи;

виникають кілька фаз із різною структурою;

кристалічна ґратка руйнується цілком.

Зрозуміло, що при підборі чи пошуку нових речовин, здатних до оборотної

інтеркаляції літієм, насамперед варто звернути увагу на ті, котрі відповідають пунктам 1 і 2.

Серед перспективних катодних матеріалів помітне місце займає TiO_2 . Діоксид титану існує в трьох кристалічних модифікаціях: рутил, анатаз і брукіт [10], останній з яких термодинамічно нестійкий при нормальних температурах. Структура рутилу характеризується системою взаємно паралельних каналів, орієнтованих паралельно до площини кристалографічної грані (110) (див. рис. 1). У поперечному перерізі ці канали можуть бути представлені квадратом із стороною 3,35 Å. Для анатазу також характерна система каналів, розташованих паралельно до площини кристалографічної грані (001) (див. рис. 2). Структуру анатазу і рутилу можна представити у вигляді тривимірних ланцюгів з октаєдрів TiO_6 , у кожному із яких центральний іон Ti^{4+} оточений шістьма аніонами O^{2-} , чотири з яких знаходяться в екваторіальній площині, а два в аксіальних вершинах. Октаєдри в рутилі трохи деформовані, однак, вони зберігають орторомбічну симетрію. В анатазі спотворення більш істотні, що призводить до втрати орторомбічної симетрії. Зв'язки $\text{Ti}-\text{O}$ в анатазі (1,980 Å (екваторіальні) і 1,985 Å (аксіальні) [11]) більш довші, ніж у рутилі (1,946 Å (екваторіальні) та 1,976 Å (аксіальні) [12]).

Мета цієї роботи полягає у

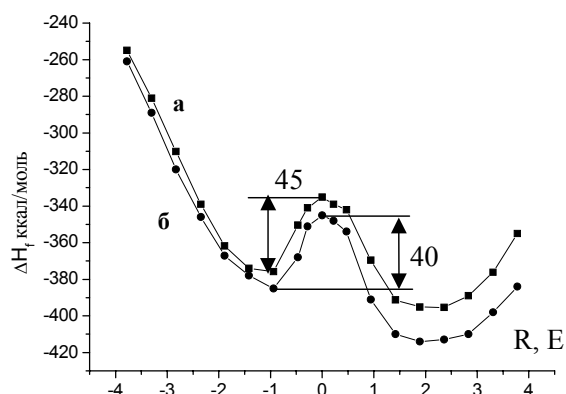


Рис. 4. Енергія взаємодії атома літію з кластером А+Li: (а) – обидва атоми літію знаходяться в одному каналі; (б) атоми літію знаходяться в різних каналах.

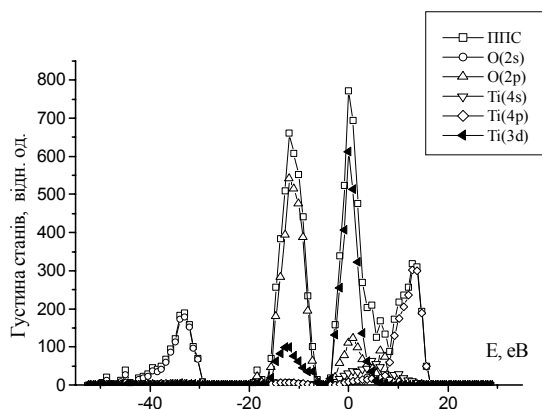


Рис. 5. Повна густина станів кластера А і внески до неї локальних станів O(2s), O(2p), Ti(4s), Ti(4p) та Ti(3d).

квантовохімічному дослідженні енергетики інтеркалювання діоксиду титану літієм, а також у тому, щоб з'ясувати, як змінюється електронна структура речовини-господаря в залежності від ступеня його інтеркалювання. Розрахунки виконувалися методом СУП МО ЛКАО у валентному наближенні НДДП [13].

Ділянка поверхні кристалографічної грані (110) і частина пов'язаною з нею об'ємної фази рутилу моделювалась кластером $Ti_{21}O_{42}$ (кластер Р), що відтворює два суміжних канали (рис. 1). Для збереження стехіометричності кластера, що представляє фрагмент поверхні кристалографічної грані (001) із суміжною об'ємною фазою анатазу, склад його було

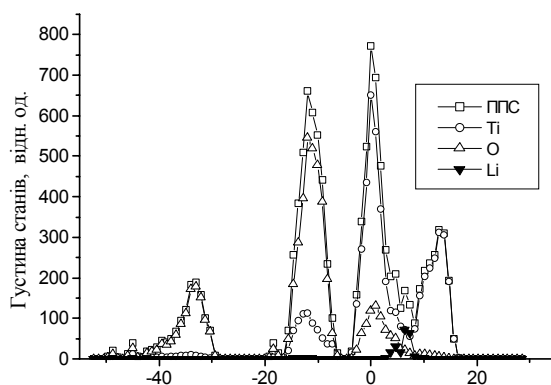


Рис. 6. Повна густина станів кластера А і внески до неї локальних станів атомів Ti, O та Li.

обрано таким $Ti_{22}O_{43}\cdot H_2O$ (кластер А). За його допомогою були задані також два суміжних канали (рис. 2).

На рис. 3а подана залежність енергії взаємодії кластера Р з двома атомами літію від відстані (R) останніх до площини, зображеної на рис. 1 жирними лініями (площина 0). Розглядалася взаємодія з кластером відразу двох атомів літію для того, щоб уникнути необхідності виконання розрахунків у наближенні необмеженого методу Хартрі-Фока. Негативні значення R відповідають перебуванню атомів літію поза кластером, а позитивні - усередині каналів. Характерною для розглянутої залежності є наявність невеликого потенціального бар'єра (≈ 11 ккал/моль), що відповідає перетину траєкторії атомів літію з площиною 0. Далі крива плавно спадає до певного постійного значення. Це свідчить про те, що рух часток літію усередині каналів не пов'язаний з подоланням додаткових потенціальних бар'єрів. Для анатазу (рис. 3б) отримано криву з більш високим потенціальним бар'єром. Це можна пояснити тим, що в даному випадку розміри каналу трохи менші, ніж у рутилі.

Такі ж криві були отримані для взаємодії атома літію з кластером (А+Li). Верхня крива *a* на рис. 4 описує енергію взаємодії конфігурації, у якій атом Li атакує кластер А+Li по каналу, на іншому кінці якого вже локалізований ще один атом літію, а крива *б* відповідає випадку, коли попередньо розміщений атом знаходиться в суміжному каналі. Порівнюючи рис. 3 і 4, бачимо, що як і при первинному проникненні літію, так і на наступних стадіях інтеркаляції для проникнення атомів літію в канал необхідно перебороти потенціальний бар'єр. Після подолання бар'єру, подальший рух атома літію каналом пов'язаний зі зниженням потенціальної енергії системи. При зближенні проникаючого атома літію з раніше розміщеним наприкінці каналу атомом літію потенціальна енергія зростає через відштовхування атомів інтеркалянта.

Докладну інформацію про вплив інтеркаляції на електронну структуру продукту, що утворюється, можна одержати з розрахунків локальних густин станів

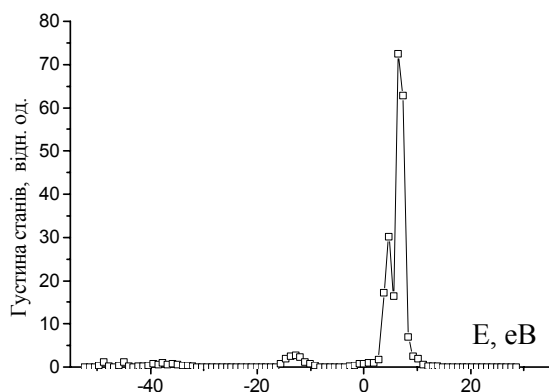


Рис. 7. Внесок у ПГС кластера A+2Li локальної густини станів від атомів літію.

(ЛГС) [14]. На рис. 5 і 6 наведені повні густини станів (ПГС), обчислені для кластера (A) і для кластера (A+6Li). У масштабі наведених рисунків вони практично збігаються. На цих же рисунках подані внески в ПГС від орбіталей O(2s), O(2p), Ti(4s), Ti(4p) і Ti(3d) (рис. 5), а також від атомів Ti, O і Li (рис. 6). В області енергій валентних електронів усі стани структуровані в три зони. ЛГС, що описують проекції на атомні орбіталі ПГС кластера, представляють, відповідно до домінуючого внеску, s, p і d зони. Неоднакові ширини зон відбивають різні

типи зв'язування, відповідальні за їхнє формування. Ефективність зв'язування залежить від двох основних факторів: ступеня орбітального перекривання й близькості енергій відповідних рівнів.

Зона s, що знаходиться в інтервалі енергій від -30 до -40 eV, обумовлена переважно O(2s) станами. Невеликі домішки від орбіталей атомів титану і деяка структура смуги вказує на наявність внеску ковалентного зв'язку з орбіталями Ti(4s) і Ti(4p). У р-зону домінуючий внесок вносять O(2p) стани. Наявність домішок від Ti(3d) станів свідчить про те, що формування розглянутої зони обумовлено взаємодіями O(2p)-Ti(3d). Зона d розщеплена на підрівні T_{2g} і E_g симетрії, що відбиває октаедричне оточення атомів титану в розглянутих кластерах. Терму T_{2g} відповідають стани $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ і $3d_{yz}$, а терму E_g - $3d_{x^2-y^2}$ і $3d_{z^2}$ стани.

При інтеркалюванні діоксиду титану атомами літію вони постачають матрицю TiO_2 додатковими електронами, у результаті чого рівень Фермі речовини-господаря зміщується в d-зону. (У рамках використовуваного нами кластерного наближення без додаткових досліджень впливу розміру кластера на положення дискретних одноелектронних рівнів енергії

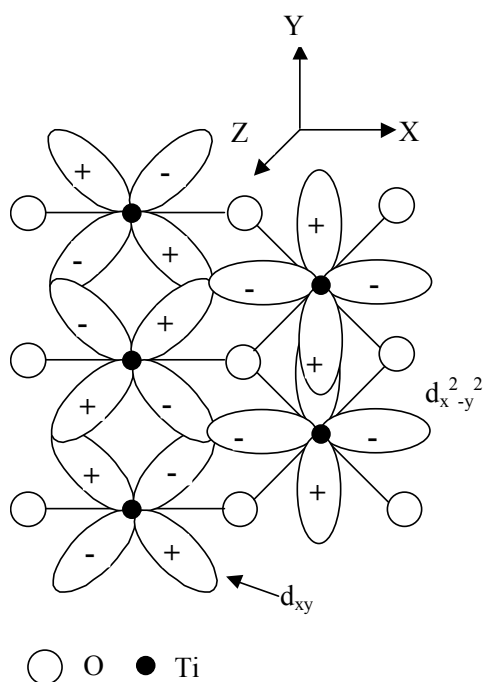


Рис. 8. Схема утворення зв'язків титан-титан у ґратці рутилу при її інтеркаляції атомами літію.

важко однозначно стверджувати про те, чи призводить інтеркаляція до зсуву рівня Фермі або до появи додаткових станів у забороненій зоні). З рис. 5 і 6 видно, що положення d-зони на шкалі енергій практично не змінюється при інтеркалюванні і додаткова електронна густина від атомів літію (див. рис. 7) тільки збільшує ступінь її заповнення. У результаті такого переносу електронної густини заряд на атомах титану в анатазі зменшується з +1,62 до 1,24 ат. од., тобто відбувається їхнє часткове відновлення. Заряд на атомі літію в кластерах A+2Li, A+4Li і A+6Li складає 0,24, 0,28 і 0,33 відповідно. Це свідчить про наявність певного колективного механізму взаємодії між інтеркальованими в матрицю анатазу атомами літію. На користь такого припущення свідчить і те, що внесок від атомів літію в ПГС кластера A+6Li перевищує відповідний внесок у кластер A+2Li не в три, а в більш ніж у чотири рази.

Перенос заряду з літію на матрицю речовини-господаря призводить також до перерозподілу заселеностей d-орбіталей атомів титану. Електронна густина на

орбіталях $3d_{xy}$ і $3d_{x^2-y^2}$ зростає, а на орбіталях $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ і $3d_{z^2}$ падає. Фази орбіталей $3d_{xy}$ і $3d_{x^2-y^2}$, тобто знаки при коефіцієнтах розкладання вищих зайнятих молекулярних орбіталей по цих атомних орбіталях, свідчать про появу додаткового зв'язку між атомами титану в екваторіальній площині, що особливо чітко видно на прикладі рутилу (див. рис. 8).

Таким чином, отримані результати свідчать про те, що інтеркалювання діоксиду титану літієм при невеликих кількостях останнього не призводить до зміни структури енергетичних зон речовини-господаря. Це, мабуть, можна пояснити двома причинами: по-перше, структури рутилу й анатазу досить стійкі до проникнення літію в розглянуті канали, по-друге, заряди на атомах титану в результаті акумуляції додаткової електронної густини, що поставляється атомами літію, змінюються в невеликих межах, що спричиняє неістотне збільшення радіуса оксидуотворюючого атома.

- [1] И.А. Кедринский, В.Е. Дмитренко, И.И. Груданов. *Литиевые источники тока*, Энергоатомиздат, М. 241 с. (1992).
- [2] J.A. Wilson, A.D. Yoffe. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical and structural properties // *Adv. Phys.* **18**, pp. 193-335 (1969).
- [3] M.S. Whittingham. Electrical energy storage and intercalation // *Science*. **192**(4244), pp.1126-1127 (1976).
- [4] G.V. Rao Subba. Intercalation in layered transition metal dichalcogenides // *Intercalated layered materials*.-Dordrecht, North-Holland: by Reider Publishing Company. pp.99-199 (1979).
- [5] M.S. Whittingham. Intercalation chemistry and energy storage // *J.Solid State Chem.* **29**(3), pp.303-310 (1979).
- [6] M.M. Trakeray, L.A. De Piccioto, A. De Kock, P.J. Johnson. Spinel electrodes for lithium batteries. A review // *J.Power Sources.* **21**(1), pp.1-8 (1987).
- [7] Н.В. Коровин. Электрохимическая интеркаляция в катодные материалы. Структура интеркалируемых материалов и их применение // *Электрохимия.* **34**(7), сс. 741-747 (1998).
- [8] В.С. Первов, И.В. Кедринский, Е.В. Махонин. Принципы подбора катодных материалов для циклируемых литиевых батарей // *Неорганические материалы,* **33**(9), сс. 1031-1040 (1997).
- [9] А.А. Радциг, Б.М. Смирнов. *Справочник по атомной и молекулярной физике*. Атомиздат, М. 240 с. (1980).
- [10] Я.Г. Горощенко. *Химия титана*. Т.1. Наукова думка, К. 416 с. (1970).
- [11] A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, M. Cause. Theoretical analysis of the structure of titanium dioxide crystals // *Phys. Rev. B,* **47**(18), pp. 11717-11724 (1993).
- [12] J.K. Burdett, T. Hughbands, G.J. Miller, J.W. Richarddson, J.V. Smith. Structural-electronic relationship of the rutile and anatase polymorphs on titanium dioxide at 15 and 295 K // *J. Amer. Chem. Soc.* **109**(17), pp. 3639-3646 (1987).

- [13] N. Cristine, R. Joachim. Application of the NDDO method to transition metal compounds // *Theor. Chim. Acta*, **65**(2), pp. 99-108 (1984).
- [14] D.R.Salahub, R.P.Messmer. Molecular-orbital study of aluminum clusters containing up to 43 atoms // *Phys. Rev. B*. **16**(6), pp. 2526-2536 (1977).

I.F. Mironyuk¹, V.V. Lobanov¹, B.K. Ostafiychuk², I.I. Grigorchak³, R.V. Ilnytskyi²

Electronic Structure and Properties of Titania Intercalated with Metallic Lithium

1Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine, 17, General Naumov Str., 03164, Kyiv, Ukraine
2Precarpathian University named after V.Stefanyk, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
3Institute of Material Problems NAS of Ukraine, Lviv Department, 1, Paton Str., Lviv, 79000, Ukraine.

The electronic structure of the clusters simulating the state rutile and anatase intercalated with lithium atoms has been examined within the frameworks of SCF MO LCAO NDDO valence approximation. Basing on the examination of local density states, a conclusion has been made on the unchanged structure of rutile and anatase energy zones under embedding small quantities of lithium atoms into them.