

Abstrakt

Oxid titaničitý (TiO_2) a spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ patří mezi široce studované polovodivé oxidy kovů. Nanokrystalické formy TiO_2 a $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ jsou atraktivní pro použití v lithiových bateriích a oxid titaničitý také pro fotoelektrochemické solární články. Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by díky své struktuře umožňující ukládat větší Na^+ ionty (v porovnání s Li^+ ionty) mohl být i slibným materiálem pro sodíkové baterie. Nanokrystalický TiO_2 anatas s převládající plochou $\{001\}$ byl studován elektrochemicky cyklickou voltametří inserce lithia a chronoamperometrií a porovnán s referenčním anatasem s dominantní plochou $\{101\}$. Voltametrické a chronoamperometrické difusní koeficienty a aktivační energie prokázaly, že anatasové nanokrystaly $\{001\}$ mají oproti standardním anatasovým nanočásticím vyšší aktivitu vůči inserci Li^+ . Anatasové nanokrystaly TiO_2 s nejvíce exponovanou plochou $\{101\}$ byly následně porovnávány s nanokrystaly s dominantní plochou $\{001\}$ z hlediska potenciálu rovných pásů a kinetiky elektronů. Anatasové nanodestičky $\{001\}$ měly ve srovnání s anatasovými nanočásticemi $\{101\}$ negativnější potenciál rovných pásů, vyšší chemickou kapacitu a delší dobu života elektronů. Ramanovou spektroskopií a in situ Ramanovou spektroelektrochemií byla studována inserce Li^+ do TiO_2 anatasových nanočástic. Byly připraveny a studovány čtyři izotopologické kombinace, ${}^{6/7}\text{Li}_x\text{Ti}^{16/18}\text{O}_2$ (kde x je inserční koeficient). Kombinace experimentálních a teoretických Ramanových frekvencí s odpovídajícími izotopickými posuny představuje nový přístup k řešení otevřených otázek inserce lithia do TiO_2 (anatasu). Cyklické voltamogramy inserce lithia do TiO_2 (B) a anatasu poskytly informaci o podílu kapacitního příspěvku k celkovému náboji uloženého lithia. Bylo zjištěno 30%ní navýšení kapacitního příspěvku (normalizovaného na celkový uložený náboj) v TiO_2 (B) oproti kapacitnímu příspěvku v anatasu. Usnadněnou inserci Li^+ do TiO_2 (B) lze vysvětlit odlišným mechanismem ukládání Li^+ do TiO_2 (B), které je pseudokapacitní. Cyklickou voltametří byla studována inserce sodíku do nanokrystalického spinelu, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (nanoLTS). Během dlouhodobého cyklování byly pozorovány změny v cyklickém voltamogramu nanoLTS. Ramanova spektra nanoLTS po inserci Na ukázala, že dochází ke zformování kosočtverečné fáze $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ v nanoLTS. Vznik této fáze je zdůvodňován indukovanou redistribucí Li^+ iontů do stopových anatasových nečistot.