

На правах рукописи

**СОКОЛОВ АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ**

**НОВЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА  
ТИТАНА ДЛЯ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

**1.4.4. Физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Владивосток – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук  
(ИХ ДВО РАН)

**Научный руководитель:**

кандидат химических наук,  
**Опра Денис Павлович**, заведующий лабораторией  
функциональных и электрохимическиактивных  
материалов  
ИХ ДВО РАН

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук  
**Иванищев Александр Викторович**  
Общество с ограниченной ответственностью  
«РЭНЕРА», главный научный сотрудник  
Управления прикладных исследований и разработок

доктор физико-математических наук, профессор  
**Плотников Владимир Сергеевич**  
Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Дальневосточный федеральный университет»,  
заведующий Лабораторией электронной  
микроскопии и обработки изображений Института  
наукоёмких технологий и передовых материалов

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт общей и  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «\_\_\_» 2026 г. в «\_\_\_» часов на заседании диссертационного  
совета 24.1.145.01 при Институте химии ДВО РАН по адресу: 690022, г. Владивосток, проспект  
100-летия Владивостока, 159, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН и на сайте ИХ  
ДВО РАН.

Автореферат разослан «\_\_\_» 2026 г.

Автореферат размещен на сайте ВАК РФ «\_\_\_» 2026 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета, к.х.н.

Бровкина О.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) широко используются во многих устройствах самого разного назначения, портативной технике, медицинских приборах, модулях и системах, предназначенных для автономного и резервного электроснабжения, на транспорте, в продукции двойного назначения, например, беспилотных аппаратах. В современном ЛИА в качестве положительного электрода используются литированные оксиды металлов (например,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), в том числе смешанные (литий-никель-марганец-cobальт-оксидные (NMC) и литий-никель- cobальт-алюминий-оксидные (NCA)). Одним из широко распространенных материалов, благодаря низкой стоимости, является фосфат лития-железа  $\text{LiFePO}_4$  со структурой оливина. Роль отрицательного электрода современного ЛИА выполняет графит (или графитированный материал) или пентатитанат лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Графитовые материалы доступны и относительно дешевы, имеют высокую электропроводность и электрохимическую емкость по литию, равную 372  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ . В то же время такие материалы активны электрохимически, в основном, при потенциалах ниже 0,3 В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , что находится за пределами окна электрохимической стабильности (1,5–4,4 В) используемых карбонатных электролитов ЛИА. В результате на начальных циклах заряда-разряда аккумулятора на поверхности графитового анода происходит восстановление компонентов электролитной системы и формирование на границе раздела межфазного слоя со свойствами твердого электролита с литий-ионной проводимостью, т.н. слоя SEI (англ.: «solid electrolyte interphase»). Процесс носит необратимый характер и накладывает ряд ограничений при эксплуатации таких ЛИА. В частности, запрет на заряд при температурах ниже 0 °C и ограничение по скорости зарядки. Пентатитанат лития избавлен от этого недостатка благодаря высокому рабочему потенциальному (1,55 В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ). ЛИА с анодом из  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  могут безопасно эксплуатироваться в условиях ускоренного заряда и при отрицательных температурах. К недостаткам  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  относится высокая стоимость и низкая электрохимическая емкость (175  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ ).

Также в последние годы популярность набирают альтернативные литий-ионной технологии, характеризующиеся сниженной стоимостью и доступностью компонентов как, например, натрий-ионные аккумуляторы (НИА). НИА имеют тот же принцип работы, что и ЛИА. При этом, натрийсодержащее сырье для производства компонентов аккумуляторов значительно дешевле литийсодержащего и повсеместно распространено. В ближайшей перспективе следует ожидать использования таких аккумуляторов взамен литиевых, по крайней мере в ряде областей. Однако коммерциализации НИА препятствует отсутствие материалов электродов, способных при сохранении конкурентных преимуществ обеспечить необходимые показатели энергоемкости, удельной мощности, циклической емкости, надежности и безопасности.

Таким образом, актуальность исследования обусловлена потребностью в создании для литий- и натрий-ионных аккумуляторов безопасного, недорогого, нетоксичного анодного материала, способного обеспечить высокую работоспособность, в т. ч. в нестандартных условиях (быстрая зарядка, минусовые температуры). В рамках данной работы в качестве объекта исследования выбран диоксид титана в кристаллической модификации анатаз. Как и в случае с  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  интеркаляция ионов  $\text{Li}^+$  в анатаз происходит при высоких потенциалах (1,75 В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ). К достоинствам  $\text{TiO}_2$  относятся низкая стоимость и значительная электрохимическая емкость (335  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ ). Вместе с тем  $\text{TiO}_2$ , являясь широкозонным полупроводником, обладает

низкой электронной проводимостью. Улучшение электронных свойств диоксида титана является необходимым условием для его применения в качестве анодного материала для металло-ионных аккумуляторов. К эффективным вариантам уменьшения ширины запрещенной зоны  $TiO_2$  относится допирование, в том числе совместное металлами и неметаллами.

### **Степень проработанности темы**

Согласно литературному анализу, на сегодняшний день имеется большое количество работ, посвященных использованию диоксида титана со структурой анатаза в качестве анодного материала для ЛИА и НИА. В этих работах описаны различные способы получения и модифицирования (включая, допирование) анатаза. В то же время большая вариативность при выборе элементов на роль доноров и их комбинаций при осуществлении содопирования в совокупности с реализацией синтетических подходов, направленных на получение материалов с наноразмерными частицами оставляют простор для продолжения исследований в рамках данной тематики.

### **Цель работы**

Целью диссертационной работы являлась разработка способов получения наноматериалов на основе диоксида титана в кристаллической форме анатаза, выработка решений и путей их модифицирования с целью улучшения характеристик при использовании в качестве анодных материалов литий- и натрий-ионных аккумуляторов, комплексное изучение физико-химических свойств синтезированных материалов.

Для достижения обозначенной цели решались следующие задачи:

1. Разработка методик синтеза  $TiO_2$  со структурой анатаз наноразмерного диапазона.
2. Модифицирование таких материалов за счет допирования, в том числе совместного, металлами (цирконий и гафний) и неметаллами (фтор).
3. Изучение структурных особенностей, состава, морфологии, электропроводящих свойств модифицированных титан-оксидных наноматериалов во взаимосвязи с типом и концентрацией допирующего(их) агента(ов).
4. Исследование электрохимических характеристик синтезированных нанокристаллических материалов на основе содержащего примеси металлов и неметаллов  $TiO_2$  в качестве активной составляющей для отрицательного электрода в литиевых и натриевых полужелейках.

### **Научная новизна**

1. Методом темплатного золь-гель синтеза получен ряд наноразмерных материалов, в том числе с иерархической архитектурой, на основе  $TiO_2$  в модификации анатаза, содержащего примеси гафния, циркония, и фтора.

2. Установлено, что при направленном изовалентном катионном допировании происходит образование твердых растворов замещения  $Ti_{1-x}M_xO_2$  ( $M = Hf, Zr$ ) в ограниченном диапазоне концентраций, верхний предел которого не превышает  $M/Ti = 0,05$  (в величинах атомного соотношения примесного металла к титану). Дальнейший рост доли  $Hf$  и  $Zr$  приводит к появлению примесных фаз  $HfTiO_4$  и  $ZrTiO_4$ .

3. Впервые изучены характеристики твердых растворов замещения  $Ti_{1-x}M_xO_2$  ( $M = Hf, Zr$ ) во взаимосвязи с их структурой, составом, морфологическими особенностями, электропроводящими свойствами в литиевых и натриевых полужелейках; установлены

закономерности влияния обозначенных доказантов (вид и содержание) на электрохимическое поведение.

4. Разработан уникальный способ получения анодных материалов на основе  $TiO_2$  с улучшенными мощностными характеристиками, заключающийся в совместном допировании анатаза цирконием и фтором, что приводит к увеличению коэффициента диффузии ионов лития и росту электронной проводимости материала.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Способ получения темплатным золь-гель синтезом  $TiO_2$  в модификации анатаза с иерархической микро/nano архитектурой.

2. Закономерности влияния изовалентного допирования  $TiO_2$  гафнием и цирконием на состав, структуру, электронные и электрохимические свойства.

3. Механизм смешанного катионно-анионного допирования цирконием и фтором  $TiO_2$  и установленное влияние доказантов на функциональные свойства анодного материала для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

### **Теоретическая и практическая значимость.**

В ходе выполнения настоящего исследования сделаны выводы и обобщения, имеющие теоретическую значимость и методологическую ценность для дальнейшей работы в направлении создания литий- и натрий-ионных аккумуляторов нового поколения с расширенными эксплуатационными возможностями.

Разработанные условия получения наноматериалов на основе диоксида титана темплатным золь-гель синтезом обосновывают направленную модификацию таких материалов за счёт допирования металлами (цирконий и гафний) и неметаллами (фтор) для улучшения функциональных свойств как анодов литий- и натрий-ионных электрохимических источников тока.

### **Методология и методы диссертационного исследования**

В рамках данной диссертационной работы объекты исследования получали с применением золь-гель синтеза. Синтез проводили в присутствии углеродного темплата, что приводило к получению иерархических материалов с двухуровневой организацией. Допирование металлами и неметаллами проводили непосредственно на стадии синтеза продуктов, придерживаясь принципа одностадийности, что важно для практического использования полученных в ходе исследования результатов. Физико-химические свойства полученных материалов исследовали с привлечением комплекса современных методов: рентгеноструктурного фазового анализа (РФА), сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) (в том числе высокоразрешающей сканирующей просвечивающей (ВРПЭМ)) электронной микроскопии; энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), термогравиметрического анализа (ТГА), метода низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, электронной спектроскопии диффузного отражения и др. Исследование электрохимических свойств материалов выполняли с использованием общепринятой методики, включающей в себя изготовление электродов и ячеек, их тестирование постоянно- и переменнотоковыми методами.

## **Достоверность полученных результатов**

Достоверность представленных результатов подтверждена их воспроизводимостью, использованием взаимодополняемых независимых физико-химических методов исследования, статистической обработкой экспериментальных данных, согласованием с основополагающими теоретическими представлениями.

**Личный вклад автора** заключается в самостоятельном анализе литературных данных по теме диссертационной работы, планировании и проведении основных экспериментов (включая участие в синтезе материалов, изготовление электродов, сборку лабораторных электрохимических ячеек, осуществление электрохимических исследований методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда/разряда и электрохимической импедансной спектроскопии). Часть экспериментальных исследований выполнена сотрудниками Института химии ДВО РАН. Эксперименты по просвечивающей электронной микроскопии, в том числе высокого разрешения, проводились в ЦКП «Дальневосточный центр электронной микроскопии» в ННЦМБ ДВО РАН (г. Владивосток) и лаборатории электронной микроскопии НИЦ "Курчатовский институт" (г. Москва) к.х.н. Е.Б. Модиным. Обработка и анализ полученных результатов, их интерпретация, написание научных статей по полученным материалам выполнялись при непосредственном участии автора диссертационной работы, который лично представлял результаты в форме докладов в устном и стендовом формате на профильных мероприятиях.

## **Апробация работы**

Основные данные были представлены и обсуждены на российских и международных конференциях, в т.ч. с устными докладами, среди которых: XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Россия, 2015), Научная сессия-конкурс молодых ученых Института химии ДВО РАН (Россия, 2015, 2017, 2019 и 2021), International Conference on Advances in Functional Materials (South Korea, 2016), International Conference on Metamaterials and Nanophotonics (Россия, 2017), 14-я Российская конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Россия, 2018), 14-е Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела» (Россия, 2018), Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Россия, 2018, 2019 и 2022), Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (Россия, 2018 и 2021), XXI Mendeleev congress on general and applied chemistry (Россия, 2019), Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (Россия, 2015, 2018, 2020 и 2022).

## **Публикации по теме диссертации**

По результатам выполненных исследований опубликовано 33 печатных работы, в том числе 9 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 24 публикации материалов конференций.

## **Соответствие диссертации паспорту научной специальности**

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия по следующим направлениям исследований: 8 (Динамика элементарного акта при химических превращениях.) 9 (Элементарные реакции с участием активных частиц), 10 (Связь

реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции), 11 (Физико-химические основы процессов химической технологии).

## Структура работы

Диссертационная работа, состоящая из введения, трех глав, заключения и списка литературы, изложена на 143 страницах, иллюстрирована 52 рисунками и 17 таблицами. Список литературы содержит 184 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность научной работы, проанализирована степень разработанности темы, сформулированы ее цели и задачи, указана научная новизна и практическая значимость диссертации, изложены основные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации результатов, структуре и объеме диссертационной работы, а также указан личный вклад автора.

**В первой главе** представлен литературный обзор, в котором рассмотрены принцип действия и проблемы литий-ионных аккумуляторов, коммерциализированные и перспективные анодные материалы для ЛИА, такие как графит, пентатитанат лития и диоксид титана в модификациях рутила и анатаза. Приведено сравнение характеристик электродов на основе dopированного анатаза в зависимости от природы допанта и метода получения.

Проведен анализ работ, посвященных анатазу в роли материала отрицательного электрода для натрий-ионных аккумуляторов, в которых исследуются особенности и механизм накопления натрия. Представлены последние достижения в области создания анодных материалов на основе анатаза для натрий-ионных аккумуляторов.

**Во второй главе** указан перечень использованных в работе реагентов, материалов и оборудования, а также описаны физико-химические методы, задействованные при исследовании образцов.

Синтез образцов  $TiO_2$  в модификации анатаза, dopированного гафнием ( $TiO_2:Hf$ ) и цирконием ( $TiO_2:Zr$ ), содопированного цирконием и фтором проводили с использованием золь-гель метода в присутствии темплата.

Золь готовили путем последовательного смешения 0,5 мл  $TiCl_4$ , dopирующего реагента, взятого в определенных количествах, 6 мл перекиси водорода и 60 г карбамида в 1 л дистиллированной  $H_2O$ . Затем проводили контролируемое осаждение, а именно выдержка при 75 °C в течение 4 ч, золя диоксида титана, легированного допантами, на поверхность волокнистого углеродного темплата. Массовое соотношение темплата к  $TiCl_4$  составляло 6:1. По окончании процесса, полученный продукт отделяли от маточного раствора, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ион (с использованием раствора нитрата серебра) и высушивали. Кристаллизацию и удаление темплата проводили путем экспозиции в атмосфере воздуха при температуре 500 °C в течение 2 ч.

Допирование диоксида титана гафнием и цирконием проводили с использованием  $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$  и  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  соответственно, которые вводили в реакционную среду в количестве, обеспечивающем следующие атомные соотношения примесного металла к титану (в скобках указано обозначение образцов):

- $Hf/Ti = 0,01$  (sTH-1), 0,03 (sTH-2), 0,05 (sTH-3) и 0,1 (sHT-4);
- $Zr/Ti = 0,01$  (sTZ-1), 0,02 (sTZ-2), 0,03 (sTZ-3) и 0,09 (sTZ-4).

При синтезе dopированного совместно цирконием и фтором  $TiO_2$ , dopирующий агент,

$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ , добавляли в определенном количестве, чтобы обеспечить атомное соотношение Zr/Ti равное 0,03 (sTZ-3-F).

Сравнительный анализ физико-химических свойств образцов допированного диоксида титана проводили относительно недопированного  $\text{TiO}_2$  (sT-0), синтезированного золь-гель методом при тех же условиях, но в отсутствие допиравших реагентов.

Рабочие электроды изготавливали согласно стандартной намазной методике (Doctor Blade). Электродную массу готовили путем смешения, последовательно вводя в *N*-метилпирролидон, поливинилиденфторид, ацетиленовую сажу марки Super P и активное вещество. В ряде случаев электродная композиция включала добавку Tuball<sup>TM</sup> Batt NMP (0,4 %) от «OCSiAl» (Россия). Соотношение компонентов электродной массы варьировали в зависимости от целей эксперимента. В роли токосъемника использовали медную или алюминиевую фольгу. Сформированный таким образом электродный лист подвергали сушке при 60 °C до постоянного веса. Далее в одних случаях, ручным штамповочным инструментом GN-CP20 («Gelon», Китай) из листа вырубали электродные диски, которые затем подпрессовывали под давлением 800–1000 кг/см<sup>2</sup> с помощью пресса C3851 («Carver», США). В других случаях электродный лист прокатывали на прецизионном электронном термопрессе GN-MR-100 («Gelon», Китай) с последующей вырубкой электродов. Сборку электрохимических ячеек выполняли в заполненном аргоном перчаточном боксе VBOX PRO («Вилитек», Россия). Для этого использовали корпуса форм-фактора CR2025 и CR2032 или лабораторные ячейки ECC-STD от «El-Cell» (Франция) и STC-19 от «MTI Corp» (США). Перед помещением в бокс электродные диски термообрабатывали в вакууме при 110 °C в течение 12 ч. Роль противоэлектрода и электрода сравнения выполнял металлический литий или натрий. Для изоляции электродов друг от друга между ними прокладывали сепарационный материал Celgard 2325 (для ЛИА) или Whatman (для НИА), пропитанный раствором электролита. В случае ЛИА в качестве электролита применяли следующие коммерческие составы: 1 М раствор  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбоната (ЭК) и диметилкарбоната (ДМК) в объемном соотношении 1:1 («Merck», США); 1 М раствор  $\text{LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбоната (ПК) и диметоксиэтана (ДМЭ) в объемном соотношении 5:1 («Экотех», Россия); 1М раствор  $\text{LiBF}_4$  в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана в соотношении 3:1 («Экотех», Россия). Для НИА роль электролита выполнял 1 М раствор  $\text{NaClO}_4$  в пропиленкарбонате с добавкой фторэтиленкарбоната (2 мас.%).

Электрохимические исследования проводили с использованием потенциостатов/гальваностатов 1470E («Solartron», Великобритания) и P-20X8 («Electrochemical instruments», Россия) при комнатной температуре. Зарядно-разрядные испытания выполняли в гальваностатическом режиме при различных токовых нагрузках. Терминами «заряд» и «разряд» в данной работе обозначены соответственно процессы интеркаляции и деинтеркаляции ионов  $\text{Li}^+$  или  $\text{Na}^+$  в/из  $\text{TiO}_2$ .

**В третьей главе** представлены результаты исследования влияния изовалентного катионного допирования и смешанного катионно-анионного содопирования на электрохимическую активность диоксида титана в литий- и натрий-ионных аккумуляторах.

## *Допированный гафнием диоксид титана*

Согласно СЭМ-исследованиям синтезированные материалы обладают схожей морфологией. В качестве примера на рисунках 1а, б представлены микрофотографии образца sTH-3 ( $Hf/Ti=0,03$ ). Материал имеет иерархически организованную двухуровневую архитектуру. На первом (микро) уровне иерархии sTH-3 образован трубками длиной от 5 до 300 мкм. Наружный диаметр микротрубок варьируется в диапазоне 2–5 мкм. На ПЭМ-изображении (рисунок 1в) видно, что микротрубки наноструктурированы, их стенки состоят из наночастиц (второй (нано) уровень иерархии). Наночастицы имеют близкую к сферической форме со средним диаметром 15–20 нм.

Микротрубки обладают пористой структурой. Согласно результатам измерений методом низкотемпературной адсорбции азота для недопированного диоксида титана объем пор составляет  $0,29 \text{ см}^3/\text{г}$ , средний диаметр пор – около 1,5 нм. Для образца sTH-3 объем пор и их средний диаметр равны  $0,37 \text{ см}^3/\text{г}$  и 3,2 нм соответственно. Удельная площадь поверхности немодифицированного  $TiO_2$  составляет приблизительно  $80 \text{ м}^2/\text{г}$ , а образца sTH-3 – около  $90 \text{ м}^2/\text{г}$ .

На картине дифракции электронов с выбранной областью (SAED) образца sTH-3 (рисунок 1г) обнаружены выраженные рефлексы от плоскостей (101), (103), (005), (105), (213), (214), (205), (222) и (311) анатаза. Также на изображении наблюдаются слабоинтенсивные отражения от плоскости (110) рутила и плоскостей (111) и (102)  $HfTiO_4$ , что свидетельствует об их присутствии в материале в качестве примесей. Появление рефлексов титаната гафния в образце sTH-3 указывает на нецелесообразность допирования выше 0,05 отношения  $Hf/Ti$ .

Изображение образца sTH-3, полученное на уровне атомного разрешения в режиме Z-контраста (рисунок 2а) методом сканирующей электронной микроскопии с использованием широкоуглового кольцевого темнопольного детектора (HAADF-STEM), имеет яркостную неравномерность. Это объясняется тем, что контраст на изображении пропорционален  $Z^2$ ; из-за большой разницы в атомных номерах ( $Z_{Hf} = 72$  и  $Z_{Ti} = 22$ ) атомы гафния визуализируются ярче, чем атомы титана. Результаты наглядно демонстрируют, что атомы Hf встраиваются в катионную подрешетку анатаза в позиции Ti. Для верификации сделанных наблюдений было проведено компьютерное моделирование расчетного изображения с параметрами, соответствующими таковым в реальном эксперименте (рисунок 2б). Данные, полученные при моделировании, согласуются с экспериментальными.

Данные рентгенофазового анализа (рисунок 3) показывают, что во всех образцах основной кристаллической фазой является анатаз (JSCDS № 00-021-1272). Дифракционные пики на рентгенограммах ярко выражены, что указывает на высокую степень кристалличности. Расчет параметров по методу наименьших квадратов показал, что допирование гафнием приводит к увеличению параметров  $a$ ,  $c$  и объема ( $V$ ) элементарной ячейки анатаза (таблица 1). Изменение параметров решетки вызвано разницей в значениях ионных радиусов  $Hf^{4+}$  (0,71 Å) и  $Ti^{4+}$  (0,605 Å) и строго коррелирует с атомным отношением  $Hf/Ti$ . На рентгенограмме образца sTH-3 не зарегистрировано пиков, относящихся к фазе  $HfTiO_4$ , что подтверждает её следовые количества. Слабый пик при  $27,4^\circ$  соответствует рутилу, существующему с основной фазой (анатазом) во всех образцах в виде примеси.

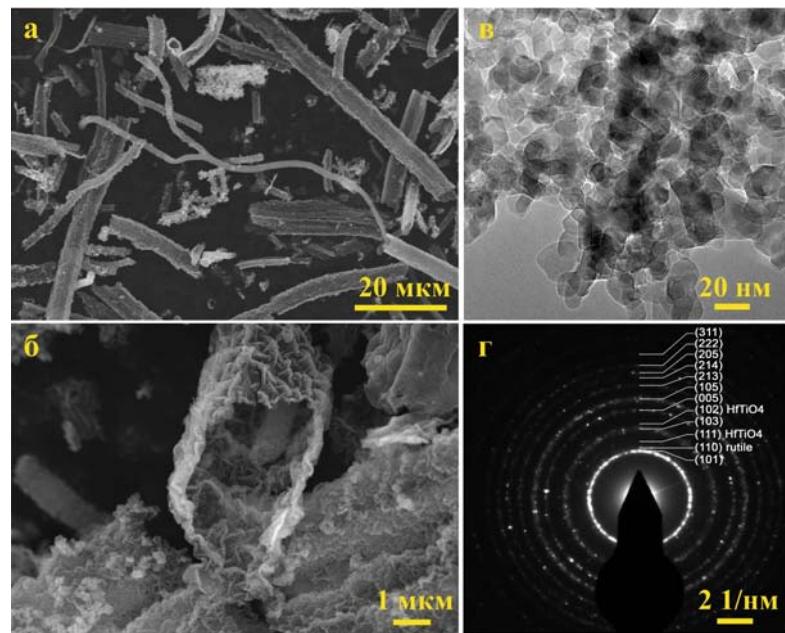


Рисунок 1 – СЭМ-микрофотографии при различном увеличении (а, б), светлопольное ПЭМ-изображение (в), электронная дифрактограмма (г) для материала sTH-3

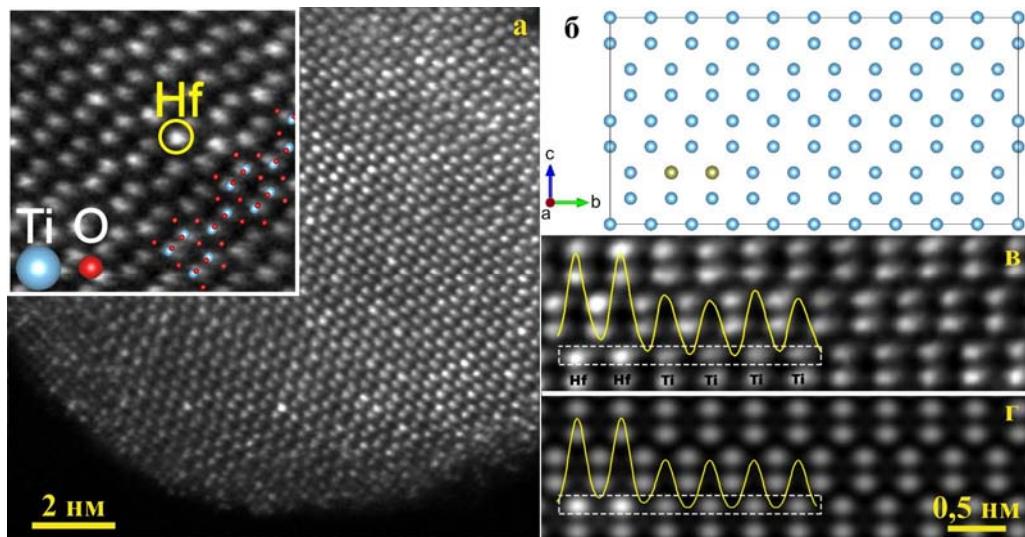


Рисунок 2 – ВРПЭМ-изображение в ориентации (100) в режиме Z-контраста для образца sTH-3 (а) и его увеличенный фрагмент (вставка) с отмеченным участком неравномерной яркости, модель структуры анатаза в ориентации (100) с атомами гафния в позициях титана (б), экспериментальное (в) и смоделированное (г) широкогорловые темнопольные изображения ВРПЭМ с профилями интенсивности (светлые пятна формируют колонки атомов Ti и Hf, атомы О не отображены)

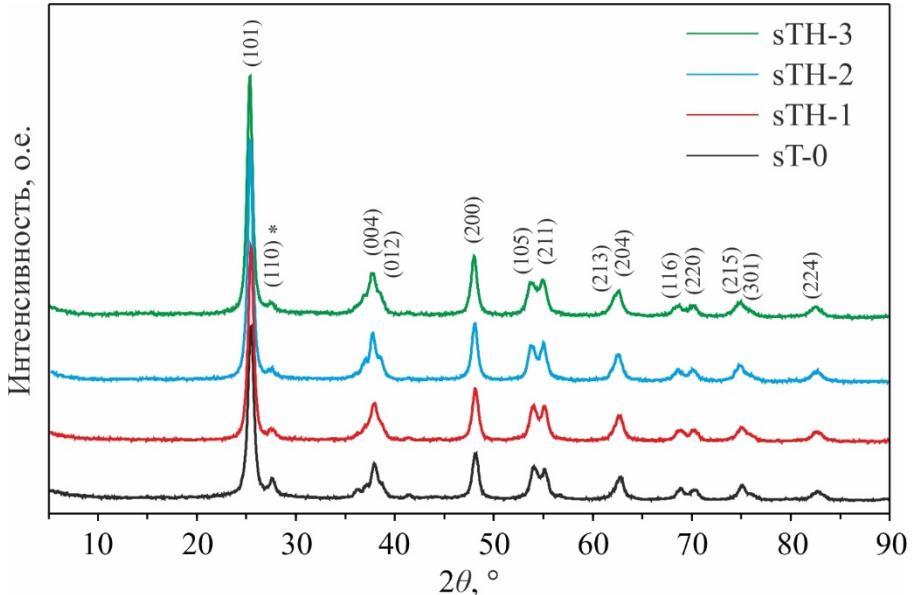


Рисунок 3 – РФА-спектры образцов TiO<sub>2</sub>:Hf с соотношением Hf/Ti от 0 до 0,05. Знаком «звездочка» (\*) отмечен дифракционный пик рутила

Таблица 1 – Параметры  $a$ ,  $c$  и объем ( $V$ ) элементарной ячейки для образцов недопированного и допированного гафнием анатаза

| Образец | $a$ (Å) | $c$ (Å) | $V$ (Å <sup>3</sup> ) |
|---------|---------|---------|-----------------------|
| sT-0    | 3,785   | 9,514   | 136,914               |
| sTH-1   | 3,792   | 9,520   | 136,891               |
| sTH-2   | 3,798   | 9,550   | 137,796               |
| sTH-3   | 3,801   | 9,556   | 138,062               |

В составе всех исследуемых материалов зафиксирован углерод. Его присутствие обусловлено применением углеродного темплата при синтезе образцов. По данным ТГА общая потеря массы в интервале до 1000 °C для образцов sT-0, sTH-1, sTH-2 и sTH-3 составила ~2,5, 3,5, 5,0 и 7,5 мас.% соответственно.

Зависимость удельной емкости от величины токовой нагрузки для изучаемых материалов, полученная в диапазоне потенциалов от 0,7 до 3,0 В в литиевых полужачайках представлена на рисунке 4. Результаты показывают, что в диапазоне концентраций гафния вплоть до Hf/Ti = 0,05 допированные образцы TiO<sub>2</sub> демонстрируют более высокую удельную емкость по сравнению с недопированным. Зарядная (интеркаляционная) удельная емкость первого цикла материалов при плотности тока 33,5 mA/g (0,1C, где 1C = 335 mA/g) составляет 213 mA·ч/g (sT-0), 268 mA·ч/g (sTH-2), 268 mA·ч/g (sTH-3) и 203 mA·ч/g (sTH-4). В ходе начального разрядного полуцикла (процесс деинтеркаляции катионов лития) удельная емкость образцов sT-0, sTH-2, sTH-3 и sTH-4 составила соответственно 136, 187, 190 и 120 mA·ч/g. Таким образом, с увеличением количества внедренного гафния начальная эффективность исследуемых материалов изменяется с 64 % (sT-0) до 70 % (sTH-2), 71 % (sTH-3) и 59 % (sTH-4). Полученные результаты свидетельствуют об улучшении поведения анатаза при допировании гафнием в атомном отношении Hf/Ti, равном 0,03 и 0,05 в процессах электрохимического внедрения и извлечения ионов лития. Ухудшение работоспособности материала при введении большего количества донанта объясняется, вероятно, образованием фазы HfTiO<sub>4</sub>. Фиксируемый положительный эффект от введения в анатаз гафния в

вышеуказанных количествах сохраняется и в ходе дальнейшего циклирования. Допирирование гафнием сопровождается деформацией кристаллической решетки анатаза и увеличением объема элементарной ячейки. Эти структурные изменения могут способствовать облегчению транспорта ионов  $\text{Li}^+$ . Интересно отметить, что с увеличением токовой нагрузки разница в значениях удельной емкости между образцами допированного и недопированного  $\text{TiO}_2$  уменьшается.

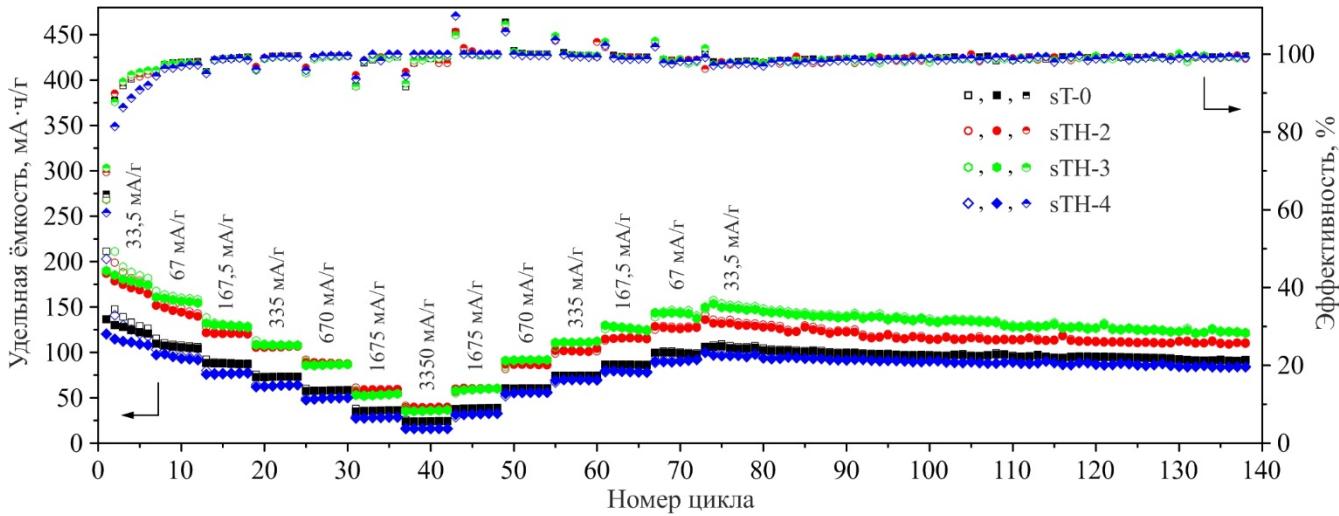


Рисунок 4 – Зависимость удельной зарядной и разрядной емкости (пустые символы отвечают процессу заряда, заполненные – процессу разряда) и эффективности процесса (наполовину заполненные символы) от номера цикла заряда-разряда при различных плотностях тока для образцов недопированного и допированного гафнием  $\text{TiO}_2$

Возвращение к низкой плотности тока (33,5  $\text{mA}/\text{г}$ ) приводит к более или менее полному восстановлению своей емкости всеми образцами. Последующее циклирование показывает, что все из них, в целом, имеют неплохие показатели циклируемости. В то же время на 138 зарядно-разрядном цикле при 33,5  $\text{mA}/\text{г}$  недопированный  $\text{TiO}_2$  продемонстрировал емкость равную 91  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ , что отвечает сохранности на уровне 43 % первоначальной зарядной емкости. Тогда как в случае допированного гафнием диоксида титана (образец sTH-3) эти параметры равны 121  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$  и 45 % соответственно. Из этого следует, что введение в анатаз гафния обеспечивает улучшенную устойчивость структуры к многократному (де-)литированию.

#### *Допированный цирконием диоксид титана*

Синтезированные образцы недопированного  $\text{TiO}_2$ , sTZ-1, sTZ-2, sTZ-3 и sTZ-4 представляют собой микротрубки длиной от 5 до 300 мкм с наружным диаметром 2–5 мкм и состоят из наночастиц. Средний размер частиц уменьшается с 15–20 нм (sT-0) до 10–15 нм (sTZ-3), когда атомное соотношение  $\text{Zr}/\text{Ti}$  достигает 0,03. Дальнейшее увеличение содержания циркония приводит к агломерации наночастиц до среднего размера 45–50 нм (sTZ-4).

По результатам электронной дифракции образца sTZ-4 (рисунок 5), кроме концентрических квазиколец, соответствующих анатазной фазе  $\text{TiO}_2$ , наблюдается дифракционное кольцо с межплоскостным расстоянием 2,91 Å, соответствующее рефлексу (111)  $\text{ZrTiO}_4$ . Таким образом, высокая степень допирования цирконием приводит к появлению примесной фазы в составе материала.

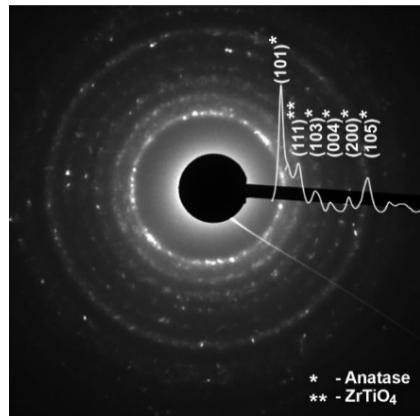


Рисунок 5 – Электронная дифрактограмма образца sTZ-4

КР-спектры (рисунок 6) свидетельствуют о преобладании в изучаемых материалах связей, характерных для анатаза. Анализ этих данных показывает, что, как и в случае с гафнием, допирование цирконием оказывает влияние на параметры решетки анатаза. В частности, зафиксирован сдвиг пиков  $E_{g(3)}$ ,  $B_{1g(1)}$  и  $E_{g(1)}$  в сторону меньших волновых чисел (таблица 2), что может указывать на искажение его элементарной ячейки. Ионный радиус  $Zr^{4+}$  (0,72 Å) больше, чем  $Ti^{4+}$  (0,605 Å). По всей видимости, аналогично ситуации с гафнием, допирование  $TiO_2$  цирконием сопровождается замещением части ионов  $Ti^{4+}$  ионами  $Zr^{4+}$  с образованием твердого раствора  $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ . Наличие в КР-спектре образца sTZ-4 ряда полос, соответствующих  $ZrTiO_4$ , подтверждает данные электронной дифракции. Надо отметить, что для исследуемых материалов характерно наличие в их составе углерода, что подтверждается наличием полос колебательных мод вблизи  $1305\text{ cm}^{-1}$  (D-полоса) и  $1590\text{ cm}^{-1}$  (G-полоса) (вставка к рисунку 6).

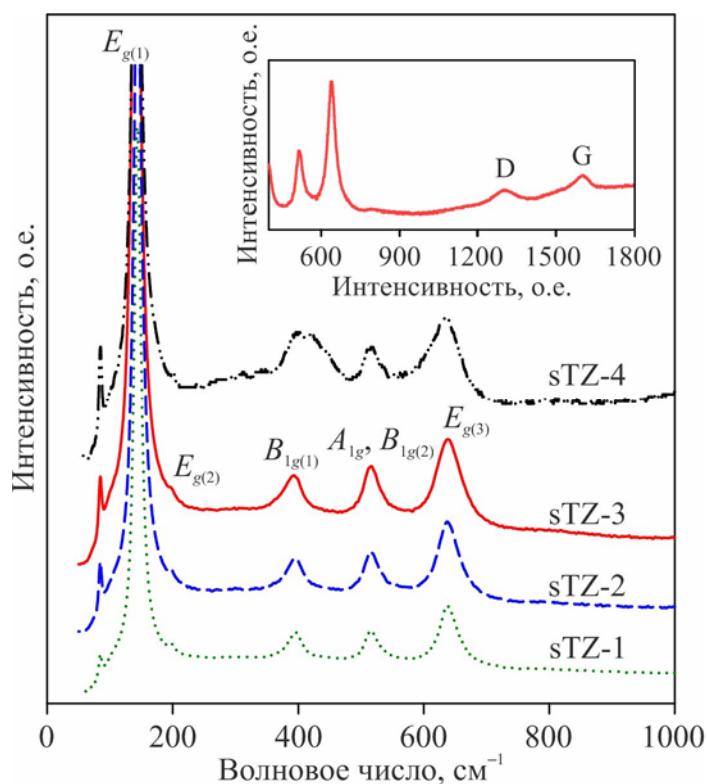


Рисунок 6 – КР-спектры для образцов sTZ-1, sTZ-2, sTZ-3 и sTZ-4; вставка показывает D и G полосы в спектре sTZ-3

Таблица 2 – Положение пиков  $E_{g3}$ ,  $B_{1g(1)}$  и  $E_{g1}$  в КР-спектрах образцов недопированного и допированного цирконием  $\text{TiO}_2$

| Zr/Ti | Положение пика, $\text{см}^{-1}$ |             |            |
|-------|----------------------------------|-------------|------------|
|       | $E_{g(1)}$                       | $B_{1g(1)}$ | $E_{g(3)}$ |
| 0,00  | 147,5                            | 396,9       | 638,7      |
| 0,01  | 144,4                            | 395,1       | 638,1      |
| 0,02  | 143,8                            | 394,5       | 637,7      |
| 0,03  | 143,2                            | 392,2       | 637,4      |
| 0,09  | 144,7                            | 395,7       | 638,0      |

Результаты испытаний электродов на основе недопированного и допированного цирконием диоксида титана в литиевых полужеяках в диапазоне потенциалов 0,7–3,0 В при различной плотности тока представлены на рисунке 7. Удельная емкость, полученная для цирконийсодержащих образцов sTZ-1 и sTZ-3, в ходе заряда/разряда на первом цикле при плотности тока 33,5 мА/г равна 248/162 мА·ч/г и 287/192 мА·ч/г соответственно. Это выше, чем для недопированного диоксида титана (213/136 мА·ч/г).

Постепенное увеличение плотности тока до 3350 мА/г приводит к закономерному снижению емкости всех исследуемых материалов. При последующем уменьшении токовой нагрузки наблюдается восстановление удельной емкости с сохранением зафиксированных ранее различий между материалами. При дальнейшем циклировании в низкотоковом режиме (33,5 мА/г) электроды из образцов sTZ-2 и sTZ-3 показали стабильную работу. На 138 цикле их обратимая удельная емкость составила 112 и 130 мА·ч/г соответственно.

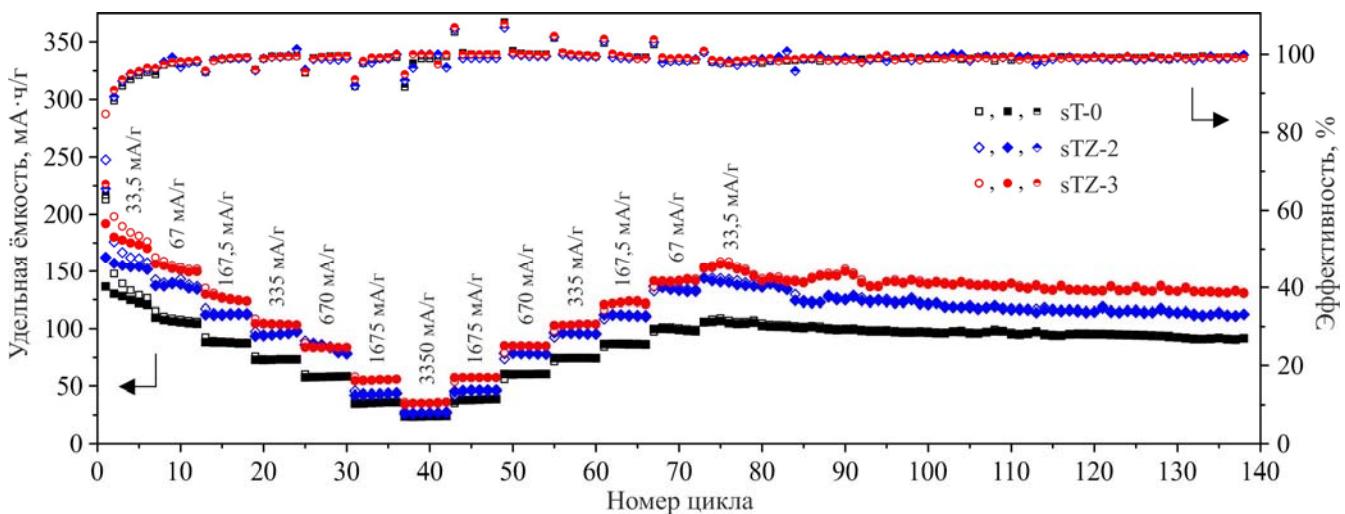


Рисунок 7 – Зависимость удельной емкости (пустые символы – зарядная, заполненные – разрядная) и эффективности (наполовину заполненные символы) от плотности тока и номера цикла для электродов из недопированного и допированного цирконием  $\text{TiO}_2$

На рисунке 8 показаны профили заряда и разряда для электродов на основе материалов sTZ-3, sTZ-2 и sT-0 при различной плотности тока для выбранных циклов. В целом кривые имеют схожую форму, характерную для анатаза. На зарядной кривой при плотности тока 33,5 мА/г наблюдается падение напряжения до ~1,7 В, после чего регистрируется плато, отвечающее за внедрение в анатаз лития с восстановлением  $\text{Ti}^{4+}$  до  $\text{Ti}^{3+}$ , за которым следует спад вплоть до 0,7 В. Последующий разряд демонстрирует плато при ~1,8 В, которое связано с обратным процессом –

экстракция ионов  $\text{Li}^+$  и окисление титана до  $\text{Ti}^{4+}$ . С увеличением плотности тока для всех образцов наблюдается смещение на зарядных и разрядных кривых плато в катодную и анодную область соответственно. При высоких плотностях тока фиксируется трансформация плато в наклонный участок. Т.е. как и следовало ожидать, с повышением плотности тока возрастает поляризация.

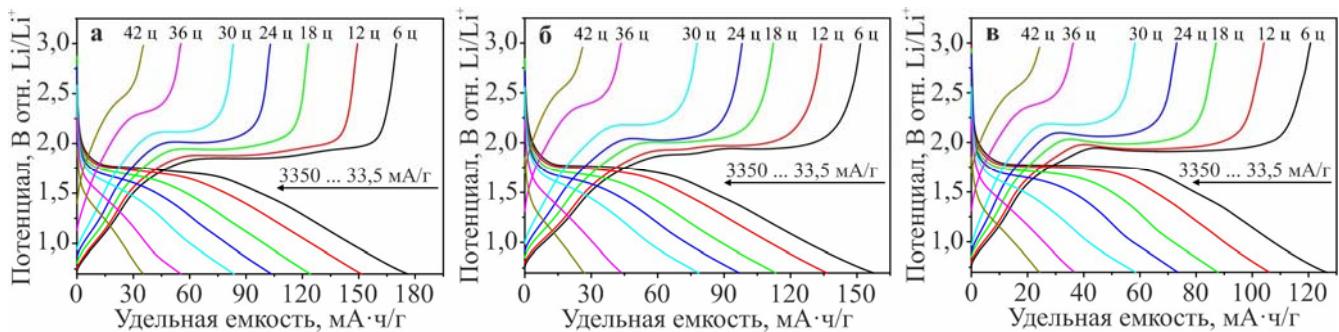


Рисунок 8 – Зарядно-разрядные кривые для электродов на основе образцов sTZ-3 (а), sTZ-2 (б) и sT-0 (в), записанные при различных токовых нагрузках (33,5, 67, 167, 335, 670, 1675 и 3350 мА/г)

Представленные здесь данные по изовалентному допированию анатаза цирконием дополняют описанные ранее результаты исследований гафнийсодержащего  $\text{TiO}_2$ , демонстрируя возможность улучшения таким способом его электрохимических характеристик для литий-ионных аккумуляторов.

#### *Допированный совместно цирконием и фтором анатаз*

С целью дальнейшего улучшения свойств допированного цирконием анатаза на данном этапе проводили его дополнительное допирование (содопирование) фтором (образец sTZ-3-F). Электронно-микроскопические исследования не обнаружили значимых изменений в морфологии материала в результате содопирования. Аналогично ранее исследованным образцам  $\text{TiO}_2:\text{Hf}$  и  $\text{TiO}_2:\text{Zr}$ , материал sTZ-3-F представлен наноструктурированными микротрубками длиной от нескольких десятков до сотен микрометров, с внешним диаметром 3–5 мкм. Наночастицы, из которых сконструированы трубки, имеют размер 9–16 нм. Картирование элементов методом ЭДС показывает, что цирконий и фтор распределены в образце равномерно.

Текстурные характеристики допированного совместно цирконием и фтором диоксида титана определяли методом адсорбции-десорбции азота при 77 К. Расчеты показали, что материал sTZ-3-F обладает удельной площадью поверхности (по методу Брунауэра-Эммета-Теллера), равной 125 м<sup>2</sup>/г. Удельный объем пор (по методу Барретта-Джойнера-Халенды) исследуемого образца равен 0,684 см<sup>3</sup>/г. Материал является мезопористым, средний размер пор составляет 12 нм.

Анализ РФЭС-спектра высокого разрешения  $\text{Ti } 2p$  (рисунок 9а) для образца sTZ-3-F показывает наличие нескольких химических состояний титана. Пик с энергией связи 458,9 эВ соответствует четырехвалентному титану, в то время как линию при 456,9 эВ можно отнести к титану в степени окисления +3. Фотоэлектронная линия  $\text{F } 1s$  (рисунок 9б) представлена двумя компонентами. Компонента с энергией 684,8 эВ отвечает фтору, находящемуся на поверхности диоксида титана. Значение энергии связи 688,7 эВ соответствует фтору, занимающему позиции кислорода в решетке анатаза. Замещение  $\text{O}^{2-}$  на  $\text{F}^-$  в решетке  $\text{TiO}_2$  требует зарядовой компенсации. Этим, по всей видимости, и обусловлено присутствие состояний  $\text{Ti}^{3+}$  в РФЭС-спектре  $\text{Ti } 2p$ .

Согласно результатам КР-спектроскопии введение обозначенных донаторов ( $\text{Zr}$  и  $\text{F}$ ) в

кристаллическую решетку  $\text{TiO}_2$  приводит к увеличению параметров элементарной ячейки, по-видимому, за счет разницы радиусов ионов  $\text{Zr}^{4+}$  (0,72 Å),  $\text{Ti}^{4+}$  (0,604 Å) и  $\text{Ti}^{3+}$  (0,67 Å).

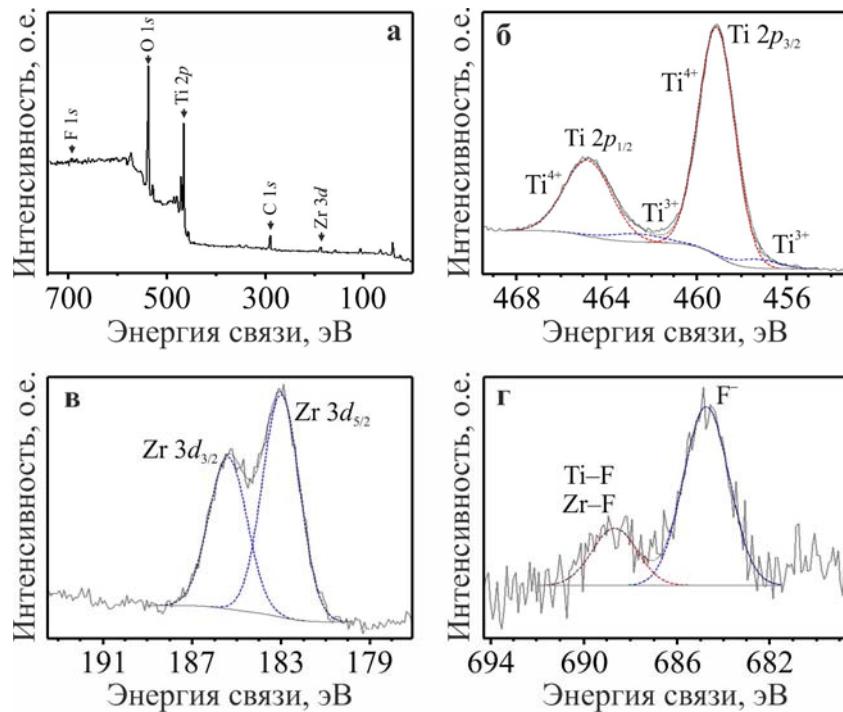


Рисунок 9 – РФЭС-спектры высокого разрешения  $\text{Ti} 2p$  (а) и  $\text{F} 1s$  (б) образца sTZ-3-F

С целью изучения влияния содопирования цирконием и фтором на термостабильность анатаза проводили температурные исследования. Для этого образцы sT-0 и sTZ-3-F термически обрабатывали при 600 и 800 °C в течение 3 ч. На рисунке 10 приведены дифрактограммы материалов после обработки. Результаты показывают, что после термообработки, на дифрактограммах недопированного  $\text{TiO}_2$  регистрируются рефлексы, относящиеся к фазе рутила. С другой стороны, совместное допирование цирконием и фтором стабилизирует анатаз, сдвигая температуру фазового перехода анатаза в рутил.

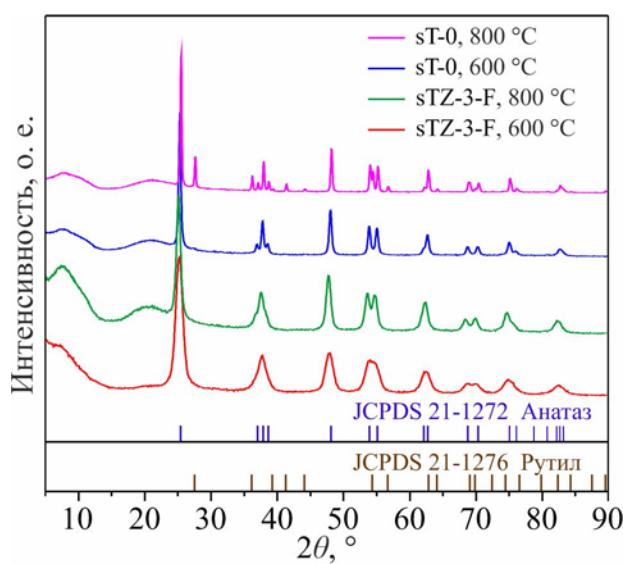


Рисунок 10 – Дифрактограммы образцов sT-0 и sTZ-3-F после термообработки при 600 и 800 °C

Согласно данным, полученным методом электронной спектроскопии диффузного отражения, допирирование цирконием не влияет на ширину запрещенной зоны ( $E_g$ ) анатаза. Значения  $E_g$  для образцов sT-0 и sTZ-3 составляют 3,28 и 3,27 эВ соответственно. В то же время для образца sTZ-3-F фиксируется уменьшение ширины запрещенной зоны до 3,16 эВ. Это может быть обусловлено присутствием в запрещенной зоне содопированного цирконием и фтором анатаза энергетических уровней  $Ti^{3+}$ , обеспечивающих зарядовый баланс в решетке при гетеровалентном замещении анионов  $O^{2-}$  анионами  $F^-$ .

На рисунке 11 показаны импедансные спектры образцов sT-0, sTZ-3 и sTZ-3-F, высокочастотной области спектры представлены полуокружностью, характеризующей собственную проводимость образца, а в низкочастотной области – дугой, обусловленной наличием двойного электрического слоя на границе раздела образец/электрод. Моделирование экспериментальных данных проводили с использованием эквивалентной электрической схемы, приведенной на вставке к рисунку 11. Из полученных результатов следует, что проводимость содопированного цирконием и фтором  $TiO_2$  выше ( $1,22 \cdot 10^{-5}$  См/см), чем у допированного только цирконием ( $1,19 \cdot 10^{-6}$  См/см) и недопированного ( $0,9 \cdot 10^{-6}$  См/см) диоксида титана.

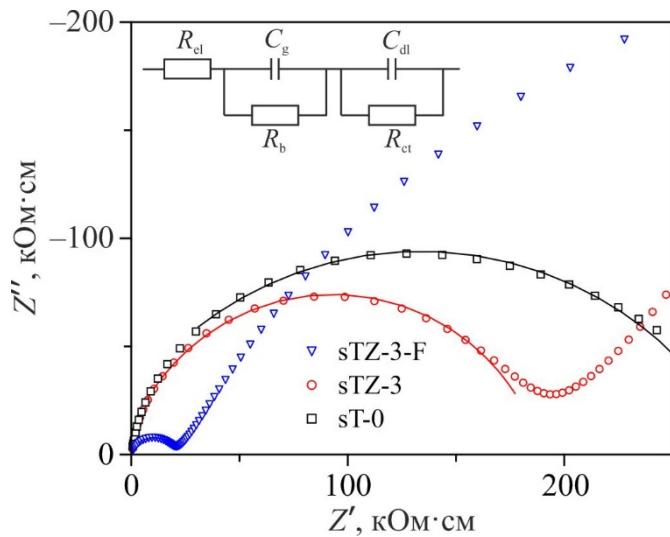


Рисунок 11 – Импедансные спектры образцов sT-0, sTZ-3 и sTZ-3-F, записанные при комнатной температуре

Рисунок 12 демонстрирует результаты электрохимических исследований материала sTZ-3-F в литиевых полужелейках. Электрод из sTZ-3-F на первом цикле при плотности тока 33,5 мА/г показал в ходе заряда/разряда удельную емкость 293/200 мА·ч/г и эффективность ~ 68 %. Это превышает показатели электродов sT-0, sTZ-3 и sTH-3 (рисунки 4, 7). С ростом токовой нагрузки емкость sTZ-3-F ожидаемо уменьшается. Тем не менее в диапазоне токовых нагрузок вплоть до 670 мА/г удельная емкость содопированного цирконием и фтором диоксида титана остается неизменно выше емкости допированного цирконием и гафием, а также недопированного  $TiO_2$ . Так при плотности тока 67, 167,5, 335 и 670 мА/г обратимая (разрядная) емкость sTZ-3-F равна 158, 137, 113 и 93 мА·ч/г соответственно. Для электрода sTZ-3 эти значения составляют 150, 125, 103 и 83 мА·ч/г, а для sTH-3 – 156, 129, 107 и 87 мА·ч/г. При таких высоких плотностях тока как 1675 и 3350 мА/г энергозапас изучаемых материалов становится сопоставим.

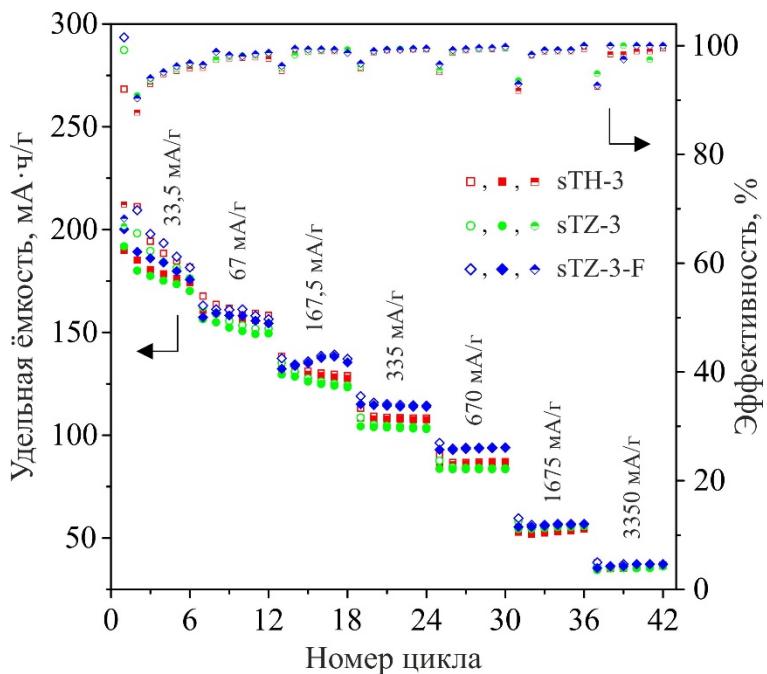


Рисунок 12 – Зависимость удельной ёмкости (пустые символы отвечают процессу литирования, заполненные – процессу делитирования) и эффективности от номера цикла и плотности тока для электродов на основе образцов sTH-3, sTZ-3 и sTZ-3-F

Для изучения влияния допирования анатаза совместно цирконием и фтором на кинетику окислительно-восстановительной реакции были записаны циклические вольтамперограммы (ЦВА) при скорости развертки потенциала от 0,1 до 1,0 мВ/с (рисунок 13).

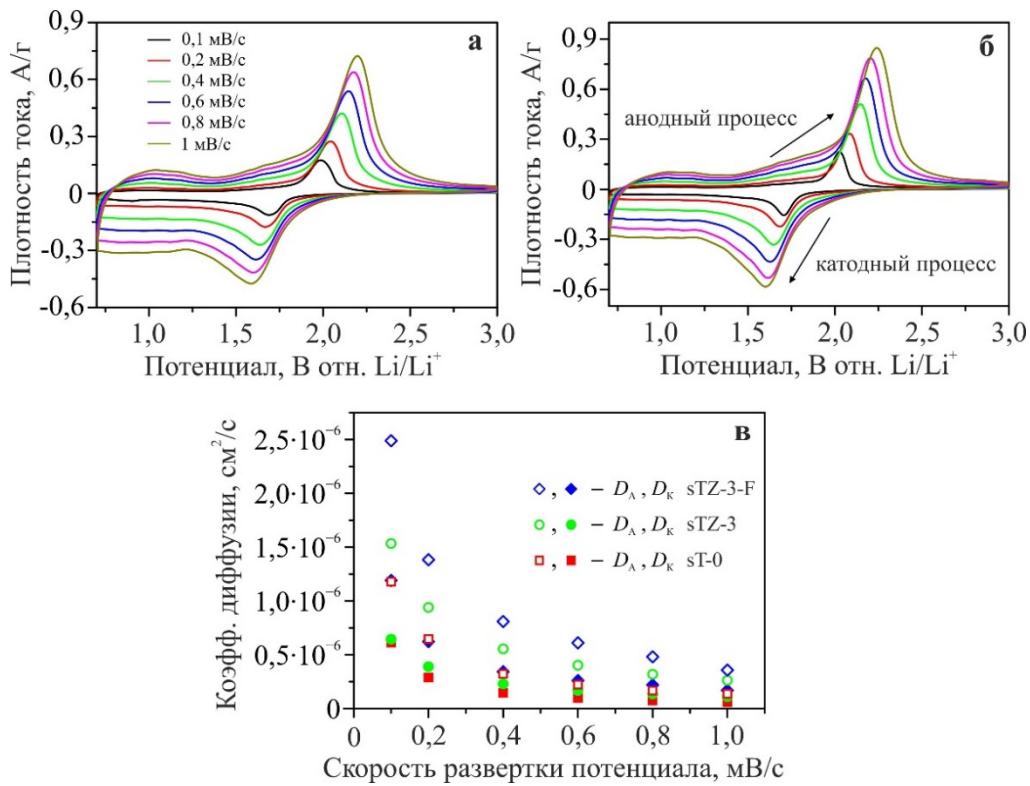


Рисунок 13 – ЦВА при скорости развертки потенциала от 0,1 до 1 мВ/с для электродов из sTZ-3 (а) и sTZ-3-F (б) в литиевых полужачайках; зависимость коэффициента диффузии  $Li^+$  от скорости развертки потенциала (в) (пустые символы соответствуют анодному процессу, заполненные – катодному)

По зарегистрированным ЦВА с использованием уравнения Рэндлса-Шевчика рассчитывали коэффициент диффузии лития в процессах заряда и разряда (рисунок 13в). Из этих данных следует, что для всех образцов с увеличением скорости развертки потенциала наблюдается уменьшение скорости внедрения ионов  $\text{Li}^+$ , все большее их количество скапливается на поверхности электрода, а не диффундирует в объем. Для материала sTZ-3-F зафиксированы наибольшие среди исследуемых образцов значения коэффициента диффузии лития как при литировании, так и делитировании. Причиной этого может служить искажение кристаллической решетки анатаза при допировании цирконием и фтором, облегчающее диффузионный массоперенос.

Для изучения эффекта от содопирования цирконием и фтором на электрохимическую активность анатаза в процессах внедрения и извлечения ионов натрия проводилась исследование электродов sTZ-1 и sTZ-3-F в составе натриевых полужеек. На рисунке 14а приведены начальные профили заряда и разряда, полученные при плотности тока 16,75  $\text{mA/g}$  ( $0,05C$ ) в таких полужееках.

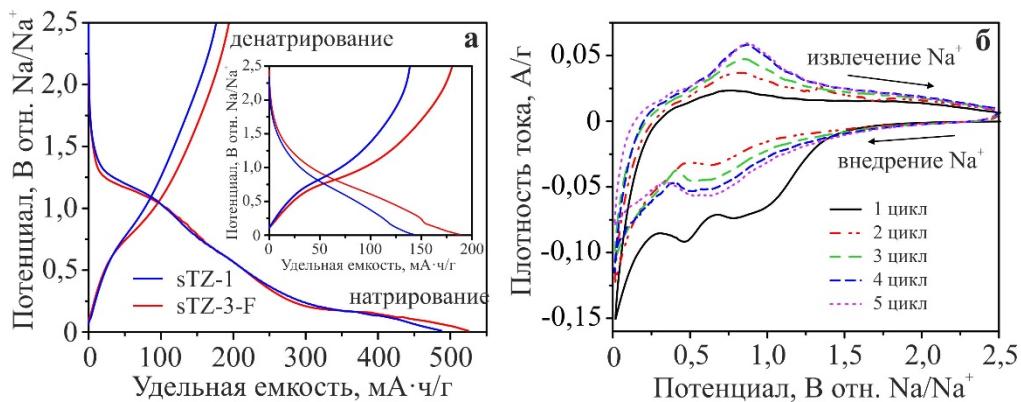


Рисунок 14 – Профили заряда/разряда первого (на вставке) и пятого (на вставке) циклов при плотности тока 16,75  $\text{mA/g}$  для sTZ-1 и sTZ-3-F (а), циклические вольтамперограммы для электрода sTZ-3-F (б) в натриевой электрохимической полужейке

Как видно из формы кривых, первоначальный заряд в обоих случаях происходит в несколько этапов. Согласно литературным данным к ним относятся протекание псевдоемкостных (фарадеевских) процессов, восстановление компонентов электролита с образованием слоя SEI, интеркаляция ионов  $\text{Na}^+$  в решетку анатаза, формирование фазы  $\text{Na}_x\text{TiO}_2$ . Удельная емкость, реализованная в ходе этого многоступенчатого процесса на электродах из sTZ-1 и sTZ-3-F, составила 488 и 525  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$  соответственно. Разрядная емкость первого цикла электродов sTZ-1 и STZ-3-F равна 176 и 194  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ , что отвечает эффективности  $\sim 36$  и  $37\%$  соответственно. Зарядные кривые 5 цикла (вставка к рисунку 14а) образцов отличаются от первоначальных и характеризуются монотонным изменением потенциала. Обратимая удельная емкость sTZ-3-F на 5 цикле составила 180  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ , а эффективность – 96 %, что все еще выше, чем для sTZ-1 (138  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$  и 94 %).

Рисунок 14б показывает ЦВА, записанные в натриевых полужееках с электродом из содопированного цирконием и фтором  $\text{TiO}_2$  при скорости развертки потенциала 0,1  $\text{mV/c}$ . Зависимости в общем имеют вид характерный для анатаза. Следует отметить отличия последующих катодных участков от первого на ЦВА: широкий пик в интервале между  $\sim 1,4$  и  $0,6$  В смещается в область меньших потенциалов, максимум вблизи  $\sim 0,45$  В исчезает, максимальный ток катодного пика уменьшается. Анодная ветвь всех кривых представлена пиком тока, положение которого изменяется при циклировании в сторону больших потенциалов с  $\sim 0,75$  В (первый анодный полуцикл) до  $\sim 0,86$  В (пятый полуцикл). Следует отметить, что по мере циклирования

происходит рост тока в анодной области ЦВА. То же наблюдается и в катодной области, начиная со второго цикла. Наблюдаемый эффект, по-видимому, обусловлен процессом электрохимической активации исследуемого материала.

Рисунок 15 показывает результаты исследований натриевых полужеек с электродами из образцов sTZ-1 и sTZ-3-F при различных токовых нагрузках.

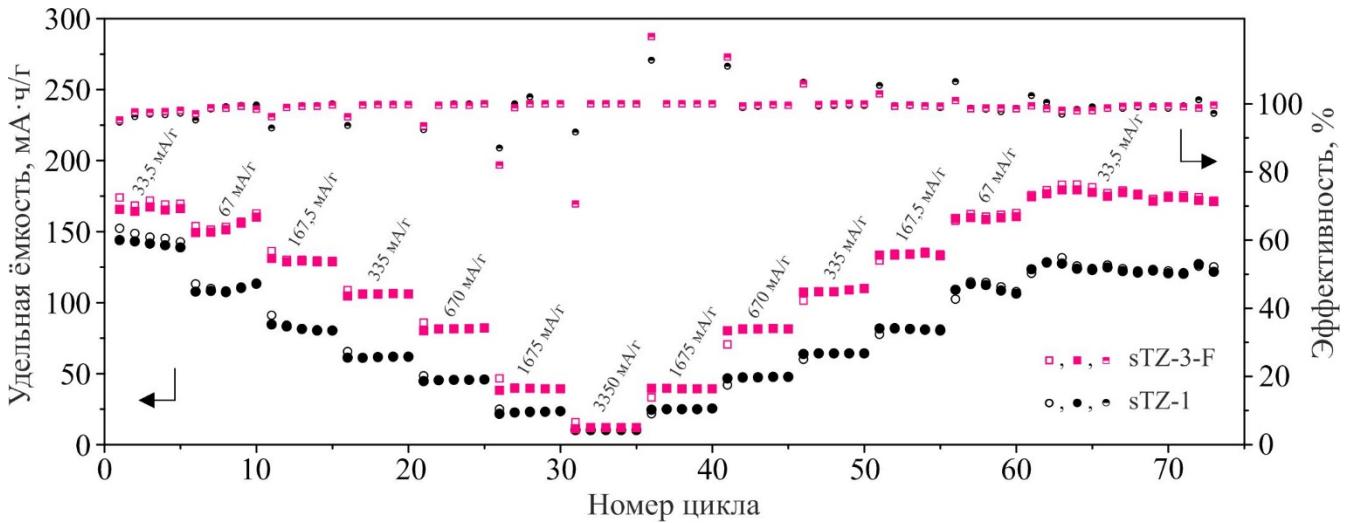


Рисунок 15 – Зависимость удельной зарядной и разрядной ёмкости от плотности тока и номера цикла (диапазон потенциалов: 0,01–2,5 В) для электродов на основе допированного цирконием и содопированного цирконием и фтором диоксида титана в натриевых полужееках

Образец sTZ-3-F при плотностях тока между 33,5 и 1675 мА/г демонстрирует большие значения электрохимической ёмкости по натрию. Такое поведение содопированного цирконием и фтором анатаза объясняется, по-видимому, улучшенным транспортом носителей заряда. Вместе с тем, при максимальной в данной работе плотности тока (3350 мА/г), показатели материалов совпадают. Это говорит о достижении предела в улучшении транспортных свойств TiO<sub>2</sub> данным способом. Последующее циклирование с поэтапным возвратом к низкой плотности тока ведет к постепенному увеличению удельной ёмкости обоих материалов, при этом разница в их поведении остается прежней. На 73 цикле обратимая ёмкость электрода sTZ-3-F равна примерно 171 мА·ч/г при плотности тока 33,5 мА/г, что почти в полтора раза выше, чем для sTZ-1 (122 мА·ч/г).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны основы темплатного золь-гель синтеза наноматериалов с иерархической микро/наноархитектурой (в формеnanoструктурированных микротрубок), на основе оксида титана(IV) в структурной модификации анатаза, допированного примесями катионного и смешанного катионно-анионного типа. Синтезированы такие твердые растворы замещения, как  $Ti_{1-x}Hf_xO_2$  и  $Ti_{1-x}Zr_xO_2$  в пределах содержания допанта не выше, чем  $M/Ti = 0,05$  (в величинах атомного соотношения чужеродного металла к титану). Превышение этого уровня сопровождается образованием дополнительных фаз, ухудшающих функциональные свойства анодного материала.

2. Установлено влияние природы допанта на физико-химические свойства получаемых веществ. Выявлено, что несоответствие размера иона допанта размеру иона  $Ti^{4+}$ , находящегося в структуре анатаза, вызывает деформацию его кристаллической решетки. Зафиксировано, что допирование анатаза фтором ведет к улучшению электронных свойств, а так же стабилизации модификации анатаза и предотвращению ее превращения в рутил при термообработке, что важно для получения однофазного продукта.

3. Изучены электрохимические свойства полученных материалов на основе  $TiO_2$  в фазе анатаза в качестве анодных для литий-ионных аккумуляторов. Показано, что изовалентное допирование анатаза гафнием и цирконием обеспечивает увеличение удельной емкости в 1,4–1,6 раз при плотностях тока от 33,5 mA/g (0,1C) до 3350 mA/g (10C). Содопирование цирконий-содержащей производной  $TiO_2$  фтором позволяет дополнительно увеличить емкость при умеренных токовых нагрузках (до 670 mA/g): прирост составляет около 10 %. В ряду изученных материалов такой материал продемонстрировал наилучшие показатели: обратимая емкость составила 201, 158, 137, 113, 93, 56 и 37 mA·ч/g при скоростях 33,5, 67, 167,5, 335, 670, 1675 и 3350 mA/g соответственно.

4. Установлено, что увеличение удельной емкости допированного  $TiO_2$  обусловлено повышением в 2–3 раза коэффициента диффузии ионов  $Li^+$ , а также увеличением электронной проводимости при допировании фтором.

5. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность использования синтезированного материала  $Ti_{1-x}Zr_xO_{2-y}F_y$  в качестве активной составляющей для отрицательного электрода натрий-ионных электрохимических источников тока. В этом случае материал показал электрохимическую емкость 177, 151, 129, 106, 82 и 40 mA·ч/g при плотностях тока 33,5, 67, 167,5, 335, 670 и 1675 mA/g соответственно, что больше чем у  $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ .

## **СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

### *Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК*

1. Гнеденков С.В., Опра Д.П., Железнов В.В., Синебрюхов С.Л., Войт Е.И., **Соколов А.А.**, Сушков Ю.В., Подгорбунский А.Б., Сергиенко В.И. Допированный диоксидом циркония наноструктурированный диоксид титана как анодный материал Li-ионного аккумулятора // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60, № 6. С. 732–738. [Gnedenkov S. V., Opra D.P., Zheleznov V. V., Sinebryukhov S.L., Voit E.I., **Sokolov A.A.**, Sushkov Y. V., Podgorbunskii A.B., Sergienko V.I. Nanostructured zirconia-doped titania as the anode material for lithium-ion battery // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2015. V. 60, № 6. P. 658–664.]
2. Opra D.P., Gnedenkov S.V, **Sokolov A.A.**, Zhelezov V.V., Voit E.I., Sushkov Yu.V., Sinebryukhov S.L. Enhancing the reversible capacity of nanostructured TiO<sub>2</sub>(anatase) by Zr-doping using a sol-gel template method // Scripta Materialia. 2015. V. 107. P. 136–139.
3. Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Железнов В.В., Войт Е.И., Сушков Ю.В., **Соколов А.А.**, Сергиенко В.И. Электрохимические свойства допированного цирконием наноструктурированного диоксида титана // Вестник ДВО РАН. 2015. №5. С. 124–130.
4. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Опра Д.П., Лапташ Н.М., Железнов В.В., Войт. Е.И., Сушков Ю.В., Минаев А.Н., **Соколов А.А.**. Получение новых электродных материалов химических источников тока для морской техники // Морские интеллектуальные технологии. 2016. № 3(33). С. 213–220.
5. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Voit E.I., **Sokolov A.A.**, Modin E.B., Podgorbunsky A.B., Sushkov Y.V., Zhelezov V.V. Characterization and electrochemical properties of nanostructured Zr-doped anatase TiO<sub>2</sub> tubes synthesized by sol-gel template route // Journal of Materials Science and Technology. 2017. V. 33. P. 527–534.
6. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Zhelezov V.V., Opra D.P., Voit E.I., Modin E.B., **Sokolov A.A.**, Ustinov A.Y., Sergienko V.I. Effect of Hf-doping on Electrochemical Performance of Anatase TiO<sub>2</sub> as an Anode Material for Lithium Storage // Royal Society Open Science. 2018. V. 5. P. 171811.
7. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Voit E.I., **Sokolov A.A.**, Ustinov A.Y., Zhelezov V.V. Zr<sup>4+</sup>/F<sup>-</sup> co-doped TiO<sub>2</sub>(anatase) as high performance anode material for lithium-ion battery // Progress in Natural Science: Materials International. 2018. V. 28. P. 542–547.
8. Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., **Соколов А.А.**, Войт Е.И., Минаев А.Н., Железнов В.В. Фундаментальные проблемы применения литий-ионных аккумуляторов в области морских технологий // Морские интеллектуальные технологии. 2018. № 40(2). С. 108–114.
9. Гнеденков С.В., Опра Д.П., Синебрюхов С.Л., **Соколов А.А.**, Войт Е.И., Сушков Ю.В., Подгорбунский А.Б., Минаев А.Н., Железнов В.В. Новые анодные материалы на основе TiO<sub>2</sub> для литий-ионных аккумуляторов в морской технике // Морские интеллектуальные технологии. 2018. № 41(3). С. 122–127.

### *Публикации в сборниках и материалах конференций*

10. **Соколов А.А.**, Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Железнов В.В., Войт Е.И. Наноструктурированный TiO<sub>2</sub> в кристаллографической модификации анатаз, допированный ZrO<sub>2</sub> как анодный материал Li-ионного аккумулятора // Материалы IX научной сессии-конкурса молодых ученых Института химии ДВО РАН (г. Владивосток, 15–17 апреля 2015 г.). Владивосток: Институт химии ДВО РАН, 2017. С. 29–30.
11. Sinebryukhov S.L., Opra D.P., Gnedenkov S.V., Minaev A.N., **Sokolov A.A.**, Kuryavyi V.G.,

- Zhelezov V.V. Prospects of application of lithium batteries for marine engineering // Proceedings of the Twenty-fifth International Ocean and Polar Engineering Conference. (Kona, Big Island, Hawaii, USA, 21-26 June 2015). P. 621–628.
12. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., **Sokolov A.A.**, Zhelezov V.V. ZrO<sub>2</sub>-doped nanostructured anatase TiO<sub>2</sub> as promising anode material for Li-ion battery // 3-rd Asian school-conference on physics and technology of nanostructured materials: Proceedings (Vladivostok, 19–26 August 2015). Vladivostok: Dalnauka, 2015. P. 307–308.
  13. **Sokolov A.A.**, Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Zhelezov V.V., Voit E.I., Minaev A.N. Electrochemical performance of nanostructured TiO<sub>2</sub>(anatase) doped with Zr as anode material for Li-ion battery // International scientific conference «Modern technologies and the development of polytechnic education» (Vladivostok, 14–18 September 2015). 2015. P. 654–655.
  14. **Соколов А.А.** Зависимость электрохимических свойств наноструктурированного TiO<sub>2</sub> в кристаллографической модификации анатаз от степени допирования Zr // Сборник материалов XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва, 13-16 октября 2015 г.). М: ИМЕТ РАН, 2015. С. 292–294.
  15. **Соколов А.А.** Синтез и свойства электродных материалов Li-ионных аккумуляторов // Материалы региональной научно-практической конференции «Молодёжь и научно-технический прогресс» (г. Владивосток, май-июнь 2016 г.). Владивосток: Издательский дом ДВФУ, 2016. С. 823–829.
  16. Zhelezov V.V., Voit E.I., Sushkov Y.V., Sarin S.A., Kuryavyi V.G., Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., **Sokolov A.A.** Nanostructured microtubes based on TiO<sub>2</sub> doped by Zr and Hf oxides with the anatase structure // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2nd International Symposium on Fundamental Aspects of Rare-earth Elements Mining and Separation and Modern Materials Engineering (REES-2015) (Altay, Russia 7–15 September 2015). 2016. V. 112. P.012016.
  17. Sinebryukhov S.L., Opra D.P., Gnedenkov S.V., **Sokolov A.A.**, Voit E.I., Sushkov Yu.V., Zhelezov V.V. Nanostructured TiO<sub>2</sub>(anatase) doped with Hf<sup>4+</sup> ions as safety anode material for Li-ion battery // Proceedings of the Twenty-sixth International Ocean and Polar Engineering Conference (Rhodes, Greece, 26 June–1 July 2016). P. 242–246.
  18. Sinebryukhov S.L., Opra D.P., Gnedenkov S.V., **Sokolov A.A.**, Voit E.I., Sushkov Yu.V., Hafnium doped nanostructured anatase as efficient anode material for lithium ion battery // International Conference on Advances in Functional Materials (Jeju Island, South Korea, 8–11 August 2016). P. 39–40.
  19. **Соколов А.А.**, Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Железнов В.В., Войт Е.И., Минаев А.Н., Зависимость электрохимических свойств наноструктурированного TiO<sub>2</sub>(анатаз) от степени допирования Hf // Международная научная конференция «Современные технологии и развитие политехнического образования» (г. Владивосток, 19–23 сентября 2016 г.). Владивосток: Дальневост. федерал. ун-т, 2016. С. 642.
  20. **Соколов А.А.**, Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Войт Е.И., Подгорбунский А.Б., Сушков Ю.В., Минаев А.Н., Железнов В.В. Наноструктурированный TiO<sub>2</sub>(анатаз), dopirovannyj Hf, kak anodnyj material Li-ionnogo akkumulyatora // Materialy X nauchnoj sessii-konkursa molodykh uchenykh Instituta chimii DVO RAN (g. Vladivostok, 23–26 may 2017 g.). Vladivostok: Institut chimii DVO RAN, 2017. C. 26.

21. Opra D.P., Gnedenkov S.V., **Sokolov A.A.**, Minaev A.N., Kuryavyi V.G., Sinebryukhov S.L. Facile synthesis of nanostructured transition metal oxides as electrodes for Li-ion batteries // AIP Conference Proceedings. Proceedings of International Conference on Metamaterials and Nanophotonics (METANANO-2017) (Vladivostok, Russia, 18–22 September 2017). 2017. V. 1874. Article ID 040035.
22. **Sokolov A.A.**, Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Voit E.I., Sushkov Y.V., Modin E.B., Sarin S.A., Mayorov V.Y., Zhelezov V.V. Nanostructured anatase TiO<sub>2</sub> microtubes doped by Zr(IV), Hf(IV) and Mo(VI) // AIP Conference Proceedings. Proceedings of International Conference on Metamaterials and Nanophotonics (METANANO-2017) (Vladivostok, Russia, 18–22 September 2017). 2017. V. 1874. Article ID 030036
23. Опра Д.П., **Соколов А.А.** Допированный TiO<sub>2</sub> как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов высокой мощности // Материалы XIX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 21–24 мая 2018 г.). Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2018. С. 289–290.
24. **Соколов А.А.**, Опра Д.П., Синебрюхов С.Л., Войт Е.И., Железнов В.В., Гнеденков С.В. Анодный материал для литий-ионного аккумулятора на основе TiO<sub>2</sub>(анатаз), допированного ионами Hf<sup>4+</sup> // 14-е Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела» (г. Черноголовка, 9–13 сентября 2018 г.). Москва: Граница, 2018. С. 368.
25. **Соколов А.А.**, Опра Д.П., Синебрюхов С.Л., Войт Е.И., Железнов В.В., Гнеденков С.В. TiO<sub>2</sub>(анатаз), допированный Zr<sup>4+</sup> и Hf<sup>4+</sup>, как анодный материал Li-ионного аккумулятора // Материалы XV Международной конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (г. Санкт-Петербург, 17–20 сентября 2018 г.). 2018. С. 231–234.
26. **Соколов А.А.**, Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Подгорбунский А.Б., Войт Е.И., Устинов А.Ю., Железнов В.В. Легированный цирконием и фтором диоксид титана для литий-ионного аккумулятора // Сборник трудов XI научной сессии-конкурса молодых ученых Института химии ДВО РАН (г. Владивосток, 20–23 мая 2019 г.). Владивосток: Изд-во Дальневост. федерал. ун-та, 2019. С. 48–49.
27. **Соколов А.А.**, Опра Д.П., Подгорбунский А.Б. Zr<sup>4+</sup>/F<sup>-</sup>-замещенные производные диоксида титана: синтез и электрохимическое поведение // Материалы XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 20–23 мая 2019 г.). Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2019. С. 114–115.
28. **Sokolov A.A.**, Opra D.P. Zr<sup>4+</sup>/F<sup>-</sup>-substituted anatase titanium dioxide with enhanced electrochemical performance // XXI Mendeleev congress on general and applied chemistry (Saint-Petersburg, 09–13 May 2019). P. 131.
29. **Sokolov A.A.**, Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Voit E.I., Ustinov A.Y., Mayorov V.Y., Zhelezov V.V. Metal and non-metal co-substituted titanium dioxide derivatives: Synthesis and electrochemical performance // Fifth Asian school-conference on physics and technology of nanostructured materials: Proceedings (Vladivostok, 30 July–03 August 2020). Vladivostok: Dalnauka Publishing, 2020. P. 170.
30. **Соколов А.А.**, Опра Д.П. Допированный гафнием, цирконием и азотом/фтором диоксид

титана для литий-ионных аккумуляторов // Сборник материалов XII научной сессия-конкурса молодых ученых Института химии ДВО РАН, посвященная 50-летию Института химии ДВО РАН (г. Владивосток, 24–28 мая 2021 г.). Владивосток: Изд-во Дальневост. федерал. ун-та, 2021. С. 42–43.

31. Соколов А.А., Опра Д.П., Гнеденков С.В., Железнов В.В., Войт Е.И., Синебрюхов С.Л., Подгорбунский А.Б., Устинов А.Ю., Майоров В.Ю., Куряный В.Г. Структура и электрохимические свойства микротрубок диоксида титана, легированного гафнием, цирконием, азотом и фтором // Материалы XVI Международной конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (г. Уфа, 20–24 сентября 2021 г.). Уфа, 2021. С. 82.
32. Sokolov A.A., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Zheleznov V.V., Podgorbunsky A.B., Gnedenkov S.V. Effects of group IV–VII elements doping on TiO<sub>2</sub> electrochemical lithium storage performance // Sixth Asian school-conference on physics and technology of nanostructured materials: Proceedings (Vladivostok, 25–29 April 2022). Vladivostok: Dalnauka, 2022. P. 206.
33. Sokolov A.A., Opra D.P., Podgorbunsky A.B. Electrochemical lithium storage performance of TiO<sub>2</sub> doped with group IV–VII elements // Materials of the XXIII International Scientific and Practical Conference of Students and Young Scientists named after outstanding chemists L.P. Kulev and N.M. Kizhner «Chemistry and Chemical Engineering in XXI century» (Tomsk, 16–19 May 2022). Tomsk: Publishing house of Tomsk polytechnic university, 2022. № 2. P. 232.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает огромную благодарность д.т.н. Вениамину Викторовичу Железнову за синтез материалов и участие в интерпретации полученных данных.

Выражаю благодарность своему научному руководителю к.х.н. Денису Павловичу Опре за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.

Хочу поблагодарить сотрудников Института химии ДВО РАН за помощь в проведении экспериментов и участие в обсуждении результатов, а именно: акад. РАН, д.х.н., профессора С.В. Гнеденкова, чл.-корр. РАН, д.х.н., доцента С.Л. Синебрюхова, к.х.н. Е.И. Войт, д.ф.-м.н., профессора А.Ю. Устинова, к.х.н. Н.В. Полякову, к.х.н. А.Б. Подгорбунского, к.х.н. В.Г. Курявого, к.х.н. Т.А. Кайдалову, к.х.н В.Ю. Майорова, Ю.В. Сушкива.

Благодарю к.ф.-м.н. Е.Б. Модина за проведение исследований методом ВРПЭМ.

Соколов Александр Александрович

НОВЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ  
ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Подписано в печать.....Формат 60 x 84/16.

Усл. п. л. 1,4. Уч.-изд. л. 1,35. Тираж 100 экз. Заказ.....