

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
ИНСТИТУТ ХИМИИ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК

*На правах рукописи*

СОКОЛОВ АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ

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

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук  
Опра Денис Павлович

Владивосток – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Принцип действия и проблемы литий-ионных аккумуляторов.....	12
1.2 Материалы для отрицательных электродов .....	17
1.2.1 Пентатитанат лития.....	19
1.2.2 Диоксид титана.....	21
1.3 Анатаз в роли материала отрицательного электрода для натрий-ионных аккумуляторов .....	38
1.3.1 Особенности и механизм накопления натрия в анатазе .....	41
1.3.2 Последние достижения в создании анодных материалов на основе анатаза для натрий-ионных аккумуляторов .....	47
1.4 Анализ литературных данных и постановка задачи исследования .....	53
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	55
2.1 Синтез наноматериалов на основе $\text{TiO}_2$ в модификации анатаза .....	55
2.2 Оборудование и методы исследования материалов.....	57
2.2.1 Методы электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии .....	58
2.2.2 Метод низкотемпературной адсорбции–десорбции азота.....	60
2.2.3 Метод рентгеновской дифракции.....	60
2.2.4 Спектроскопия комбинационного рассеяния света.....	61
2.2.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия .....	61
2.2.6 Термогравиметрический анализ .....	62
2.2.7 Элементный анализ CHNS .....	62
2.2.8 Спектрофотометрия .....	62
2.2.10 Электрохимическая импедансная спектроскопия .....	63
2.3 Подготовка экспериментальных ячеек и электрохимические испытания .....	63

ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ ИЗОВАЛЕНТНОГО КАТИОННОГО ДОПИРОВАНИЯ И СМЕШАННОГО КАТИОННО-АНИОННОГО СОДОПИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ДИОКСИДА ТИТАНА В ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ .....	67
3.1 Допированный гафнием диоксид титана .....	67
3.1.1 Структура, состав и морфология .....	67
3.1.2 Электрохимические свойства допированного гафнием анатаза .....	79
3.2 Твердые растворы $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ со структурой анатаза .....	86
3.2.1 Состав, строение и микроструктура поверхности .....	87
3.2.2 Электрохимическое поведение допированного цирконием диоксида титана .....	93
3.3 Совместно допированный цирконием и фтором анатаз .....	98
3.3.1 Структура, состав, электронные и проводящие свойства, морфологические особенности .....	98
3.3.2 Электрохимические характеристики содопированного цирконием и фтором анатаза .....	109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	123

## ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) широко используются во многих устройствах самого разного назначения (профессиональный электроинструмент), портативной технике (смартфоны, ноутбуки, планшеты, фото- и видеоаппараты и т.п.), медицинских приборах, модулях и системах, предназначенных для автономного и резервного электроснабжения, на транспорте (электромобили, электроавтобусы, электросамокаты, электровелосипеды и пр.), в продукции двойного назначения, например, беспилотных аппаратах (квадрокоптеры и дроны, подводные аппараты и др.). В современном ЛИА в качестве положительного электрода используются литированные оксиды металлов (например,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [1,2]), в том числе смешанные (сплав оксидов никеля, марганца, кобальта, лития (NMC) и никеля, кобальта, алюминия, лития (NCA) [3]). Одним из широко распространенных материалов, благодаря низкой стоимости, является фосфат лития-железа  $\text{LiFePO}_4$  со структурой оливина. Роль отрицательного электрода современного ЛИА выполняет углеродный материал (графит или графитированные материалы, такие как искусственный графит, мезопористый углерод) [2]. Графитовые материалы доступны и относительно дешевы, имеют высокую электропроводность и обладают способностью интеркалировать один ион лития на шесть атомов углерода с максимальной емкостью 372 мАч/г при сравнительно небольших изменениях объема (9–10 %). В то же время, такие материалы активны электрохимически, в основном, при потенциалах ниже 0,3 В отн.  $\text{Li/Li}^+$ , что находится за пределами окна электрохимической стабильности (1,5–4,4 В [4,5]) используемых карбонатных электролитов для ЛИА. В результате на начальных циклах заряда-разряда аккумулятора на поверхности углеродного 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») [6]. Процесс является необратимым, имеет позитивные и негативные последствия. К последним относятся [7]:



1) расход электролита и деградация его функциональных свойств с увеличением внутреннего сопротивления аккумулятора;

2) потенциально возможное (в случае зарядки аккумулятора токами более 1С или при температурах ниже 0 °С) осаждение на поверхности анода дендритов или вискеро́в металлического лития, которые: а) нарушают целостность пленки SEI, в результате чего разложение электролита на отдельных участках возобновляется, его расход увеличивается, деградация свойств усиливается, сопротивление аккумулятора возрастает, температура в системе на последующих циклах повышается и вышеописанные процессы интенсифицируются (возникает угроза теплового разгона); б) способны прорасти сквозь, что вызовет короткое замыкание;

3) способность SEI разлагаться при температурах выше 60 °С с активизацией на таких участках процессов распада электролита по сценарию схожему с вышеописанным (возможен тепловой разгон).

Альтернативу графитовым анодам представляют материалы, электрохимическая активность которых проявляется при потенциалах в пределах границ устойчивости электролита. Наиболее ярким представителем является пентатитанат лития,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , который работает при потенциалах около 1,55 В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  [8]. Однако, не смотря на исключительно низкое изменение объема ( $< 0,1\%$  [9]) при (де-)литировании и устойчивый рабочий потенциал, для  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  характерна невысокая удельная емкость около 175 мА·ч/г [10], что близко к величинам, которыми обладают современные катодные материалы. В этой связи при разработке ЛИА следующего поколения с увеличенными рабочими характеристиками актуальным является создание новых анодных материалов, характеризующихся схожим с  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  потенциалом интеркаляции лития и, одновременно, имеющих бóльшую удельную емкость. К таким веществам относится диоксид титана, электрохимическое внедрение лития в который протекает при потенциалах в среднем от 1,5 до 1,8 В (в зависимости от кристаллической модификации) и в максимуме отвечает удельной емкости 335 мАч/г (т.е. почти в два раза больше, чем у  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) [11].

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 [12]. 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 (удешевление производства, доступность сырья), обеспечить необходимые показатели энергоемкости, удельной мощности, циклируемости, надежности и безопасности. Среди различных веществ на роль анодного материала для НИА интерес представляют титансодержащие соединения, такие как  $\text{NaTiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ,  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{ATiOPO}_4$  ( $A = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Na}$ ),  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  и  $\text{TiO}_2$ . К преимуществам последнего относится высокая электрохимическая емкость [13].

В то же время  $\text{TiO}_2$ , как полупроводник с широкой запрещенной зоной, обладает низкой электронной проводимостью. Улучшение электронных свойств диоксида титана является необходимым условием для его коммерциализации в роли анодного материала для металл-ионных аккумуляторов нового поколения. К эффективным вариантам уменьшения ширины запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$  относится допирование, в том числе совместное, примесями металлов и неметаллов.

В рамках данной работы в качестве объекта исследования выбран диоксид титана в кристаллической модификации анатаз, поскольку в сравнении с прочими полиморфными фазами  $\text{TiO}_2$  его получение не требует специальных условий и подходит для крупнотоннажного производства. Относительно рутила и брукита анатаз при взаимодействии с литием и натрием проявляет улучшенную электрохимическую активность.

Степень разработанности темы исследования. 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 допантов и их комбинаций при осуществлении содопирования в совокупности с реализацией синтетических подходов, направленных на получение материалов с наноразмерными кристаллами оставляют простор для продолжения исследований в рамках данной тематики.

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:

- разработка методик синтеза  $\text{TiO}_2$  со структурой анатаз наноразмерного диапазона;
- модифицирование таких материалов за счет допирования, в том числе совместного, металлами (цирконий и гафний) и неметаллами (фтор);
- изучение структурных особенностей, состава, морфологии, электропроводящих свойств модифицированных титан-оксидных наноматериалов во взаимосвязи с типом и концентрацией допирующего(их) агента(ов);
- исследование электрохимических характеристик синтезированных нанокристаллических материалов на основе содержащего примеси металлов и неметаллов  $\text{TiO}_2$  в качестве активной составляющей для отрицательного электрода в литиевых и натриевых полужелатках.

#### Научная новизна

- Методом темплатного золь-гель синтеза получен ряд наноразмерных материалов, в том числе с иерархической архитектурой, на основе  $\text{TiO}_2$  в модификации анатаза, содержащего примеси гафния, циркония, и фтора.
- Установлено, что при направленном изовалентном катионном допировании происходит образование твердых растворов замещения  $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Hf}, \text{Zr}$ ) 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  $ZrTiO_4$ .

- 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 полужелатках; установлены закономерности влияния обозначенных допантов (вид и содержание) на электрохимическое поведение.

- 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.

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 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, сканирующей и просвечивающей (в том числе высокоразрешающей сканирующей просвечивающей) электронной микроскопии; энергодисперсионного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, термогравиметрического анализа, электрохимической импедансной спектроскопии, метода низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, спектрофотометрии и др. Исследование электрохимических свойств материалов выполняли с использованием общепринятой методики, включающей в себя изготовление электродов и ячеек, их тестирование постоянно- и переменноточными методами.

#### Основные положения, выносимые на защиту

- способ получения темплатным золь-гель синтезом  $\text{TiO}_2$  в модификации анатаза с иерархической микро/нано архитектурой;
- закономерности влияния изовалентного допирования  $\text{TiO}_2$  гафнием и цирконием на состав, структуру, электронные и электрохимические свойства;
- механизм смешанного катионно-анионного допирования цирконием и фтором  $\text{TiO}_2$  и установленное влияние допантов на функциональные свойства анодного материала для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

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

Апробация результатов. По результатам исследований в рамках диссертационной работы опубликовано 33 печатных работы, в том числе 9 научных статей в рецензируемых журналах из перечня ВАК, 24 публикации материалов конференций. 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).

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. Модины. 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.

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

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Принцип действия и проблемы литий-ионных аккумуляторов

Литий-ионные аккумуляторы были разработаны в Японии в начале 90-х годов прошлого века [14]. За прошедшие четверть века ЛИА нашли широкое применение в бытовых и переносных (портативных) устройствах и гаджетах (например, профессиональный электроинструмент, смартфоны и планшеты, ноутбуки, электронные книги, фото- и видеоаппаратура), медицинской технике, системах автономного и резервного электрообеспечения, различного рода электротранспортных средствах (электрокары и электробусы, самокаты, велосипеды, скутеры и т.п. с электрическим мотором и др.), беспилотных летательных и подводных аппаратах и пр. [2,15]. На рисунке 1.1 приведена принципиальная схема работы литий-ионного аккумулятора. В современных ЛИА в качестве отрицательного электрода (здесь и далее – анода) используются углеродные материалы (в основном, графит или графитизированные углеродные материалы).

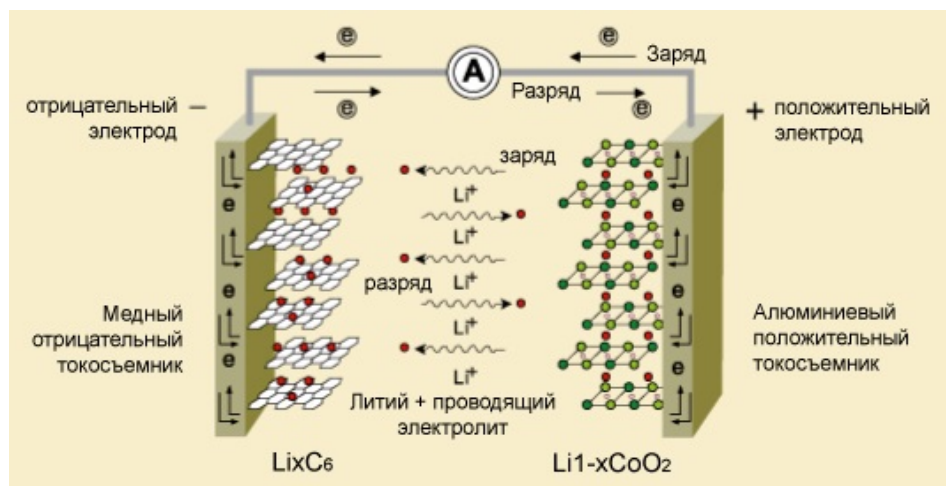


Рисунок 1.1 – Схема литий-ионного аккумулятора

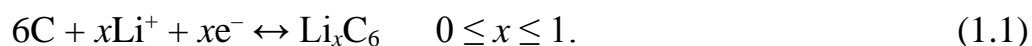
В качестве материала положительного электрода (катада) применяются литированные оксиды кобальта или никеля или литий-марганцевые шпинели и их



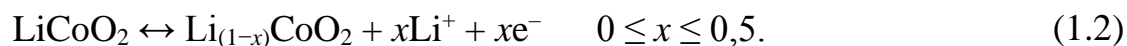
смеси. Другим вариантом, основными достоинствами которого являются относительная дешевизна и доступность сырья, является фосфат лития-железа  $\text{LiFePO}_4$  со структурой оливина.

При заряде аккумулятора на положительном электроде происходит деинтеркаляция лития из литированного оксида кобальта, а на отрицательном электроде происходит внедрение (интеркаляция) лития в углеродный материал. При разряде процессы идут в обратном направлении. Таким образом, процессы заряда и разряда сводятся к переносу ионов лития с одного электрода на другой, по типу «кресла-качалки» [16]. Именно поэтому был введен термин «литий-ионный аккумулятор».

Токообразующий процесс на отрицательном электроде описывается уравнением:



Токообразующий процесс на положительном электроде протекает следующим образом (на примере  $\text{LiCoO}_2$ ):



Традиционно используемые в роли анодов ЛИА углеродные материалы характеризуется доступностью, относительно невысоким изменением объема в процессе циклирования (около 9–10 %), практической емкостью, близкой к теоретическому значению – 372 мА·ч/г. В то же время электрохимическая интеркаляции ионов  $\text{Li}^+$  в углеродные материалы протекает при потенциалах ниже 0,3 В отн.  $\text{Li/Li}^+$ , т.е. за пределами окна электрохимической устойчивости карбонатных электролитов ЛИА. Это приводит к разложению электролита на поверхности углеродных анодов в ходе циклов заряда–разряда с образованием слоя продуктов распада (рисунок 1.2), обладающего ионной проводимостью, т.н. твердоэлектролитный слой или SEI.

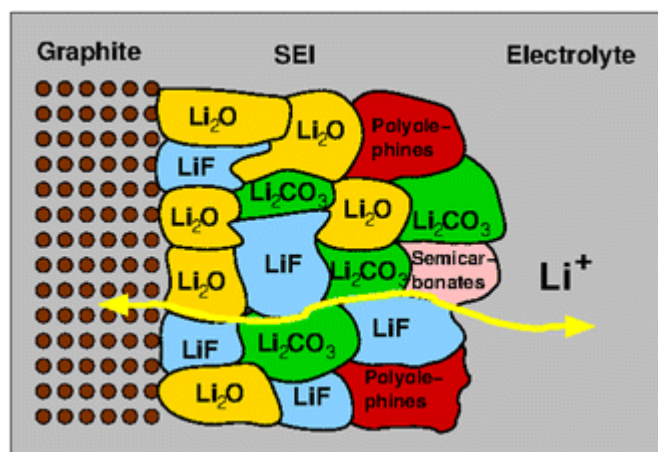


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение твердоэлектrolитного слоя [17]

Процесс носит необратимый характер и накладывает ряд ограничений при эксплуатации ЛИА. В частности, запрет на заряд при температурах ниже 0 °C и ограничение по скорости зарядки (не выше 1C). Это следует из того, что при понижении температуры замедляется транспорт ионов через SEI, поляризация углеродного электрода возрастает [18]. Потенциал, который устанавливается в таком случае на аноде может достигать потенциала осаждения металлического лития (0 В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ). Этот же процесс происходит при заряде аккумулятора при высоких плотностях тока [19]. Осаждение лития на отрицательном электроде происходит неравномерно в виде нитевидных кристаллов (дендритов или вискеро́в [20]) и имеет ряд негативных последствий. Во-первых, такие формирования нарушают целостность пассивирующей пленки на отрицательном электроде, вследствие чего, возобновляется протекание необратимых процессов на поверхности углеродного анода, электролит в системе необратимо расходуется, его состав изменяется [19,21]. Это может приводить к ухудшению транспортных свойств электролита, росту внутреннего омического сопротивления аккумулятора и, как следствие, повышению температуры в системе на последующих циклах заряда-разряда. Повышение температуры в аккумуляторе, в свою очередь, может вызывать увеличение интенсивности процессов восстановления электролита и, соответственно, увеличение внутреннего сопротивления (тепловой разгон). Т.е. процесс может носить циклический повторяющийся характер. Во-вторых,

осаждение металлического лития на аноде может отразиться на рабочих показателях аккумулятора, поскольку ведет к расходу лития [22]. В-третьих, в литературе отмечают и потенциальные риски для безопасности ЛИА на базе углеродных анодов, обусловленные вероятностью короткого замыкания ввиду прорастания дендритов/вискеро́в сквозь сепаратор до положительного электрода [21,23]. Вопросы безопасности ЛИА традиционной электрохимической системы ( $C/LiCoO_2$ ,  $C/LiMn_2O_4$ ,  $C/LiNiO_2$ ) особенно актуальны для крупногабаритных батарей питания, включающих большое количество отдельных элементов [24].

Как альтернатива углеродным материалам в качестве анода в последние годы интенсивно изучаются, а в некоторых случаях уже коммерциализированы, материалы на основе оксидов титана (рисунок 1.3), как например,  $Li_4Ti_5O_{12}$  [25,26],  $MLi_2Ti_6O_{14}$  ( $M = Na, Sr, Ba, Pb$ ) [27], различные кристаллические модификации  $TiO_2$  [28,29]. Оксиды титана, как и графит, экологически безопасны и не дороги. Что еще более важно, эти материалы имеют подходящую структуру для внедрения ионов лития, низкий уровень саморазряда и высокую химическую стабильность [30]. Электрохимическая активность оксидов титана связана с реализацией редокс-перехода  $Ti^{+4}/Ti^{+3}$  и проявляется в интервале потенциалов от 1 до 3 В (т.е. выше предела разложения для наиболее распространенных электролитов ЛИА). Это не только исключает проблемы с осаждением металлического лития на поверхности таких анодов, но и обеспечивает возможность замены дорогостоящего медного токосъемника на алюминиевый.

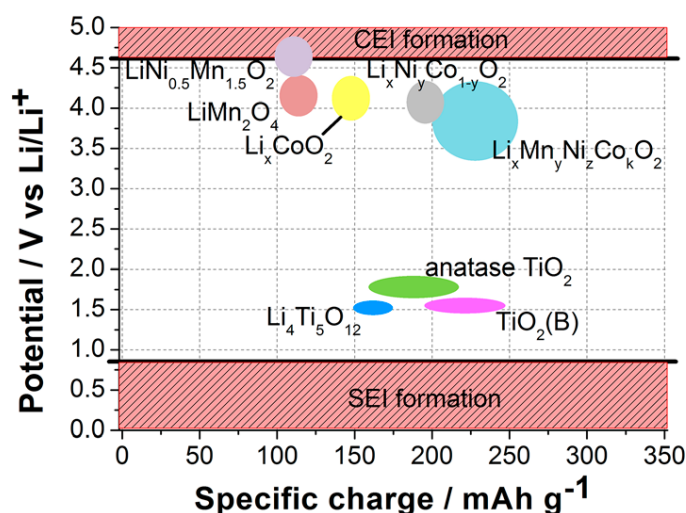


Рисунок 1.3 – Сравнение рабочего потенциала и удельной емкости электродных материалов для ЛИА [31]

Надо отметить, что высокое значение потенциала деинтеркаляции лития из материала анода снижает напряжение аккумулятора в целом, и как следствие, его энергоемкость (в сравнении с графитом при тех же катодных материалах). Это является отрицательным фактором. Вместе с тем, в ряде случаев, например, при наличии пространства для размещения габаритных накопителей электроэнергии или работы в арктических условиях, это может иметь второстепенное значение. Рисунок 1.4 иллюстрирует различие основных параметрах для графита, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и TiO<sub>2</sub> при использовании в роли анодных материалов ЛИА.

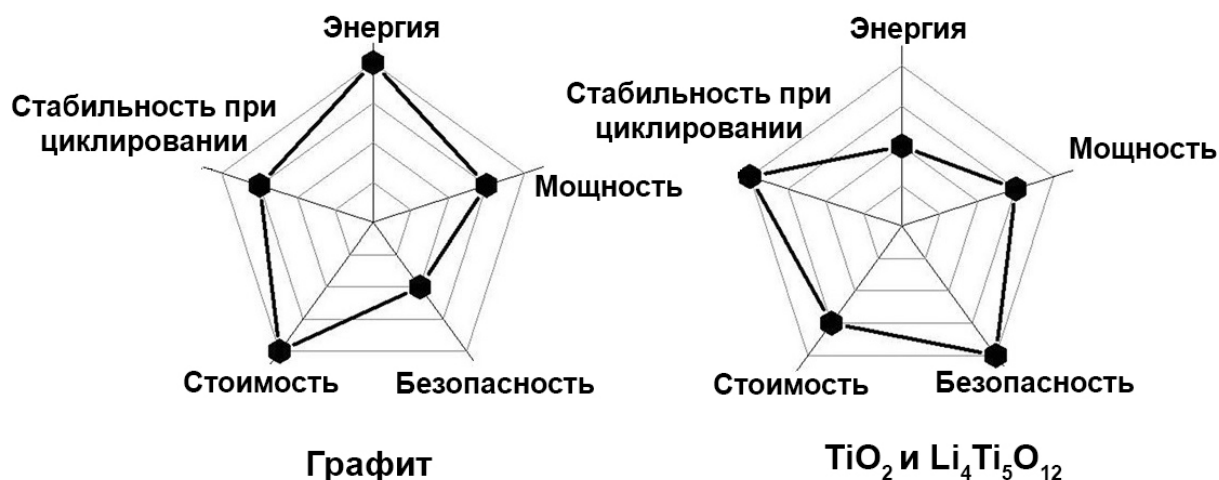


Рисунок 1.4 – Сравнение характеристик анодных материалов для ЛИА на основе графита и оксида титана [31]

## 1.2 Материалы для отрицательных электродов

Материалы для отрицательных электродов ЛИА (рисунок 1.5) могут реагировать с литием по различному механизму: конверсионный, с образованием интерметаллических соединений и интеркаляционный [32]. Конверсионные материалы включают бинарные соединения переходных металлов  $M_xR_y$  ( $M$  – переходный металл, например, Ni, Co, Fe и мн. др.;  $R$  – O, S, F, P и т.д.) [33]. Их первоначальное взаимодействие с литием приводит к восстановлению переходного металла до металлического состояния с образованием  $Li_zR$ . При последующем циклировании  $Li_zR$  действует как «клей», обеспечивающий контакт частиц переходного металла друг с другом, и как демпфер объёмных изменений. Такие материалы имеют большую удельную емкость. Однако низкая проводимость  $Li_zR$ , высокая необратимая емкость на первом цикле и большой гистерезис потенциала при заряде-разряде (рисунок 1.6а; на примере MnO) препятствуют их применению на практике.

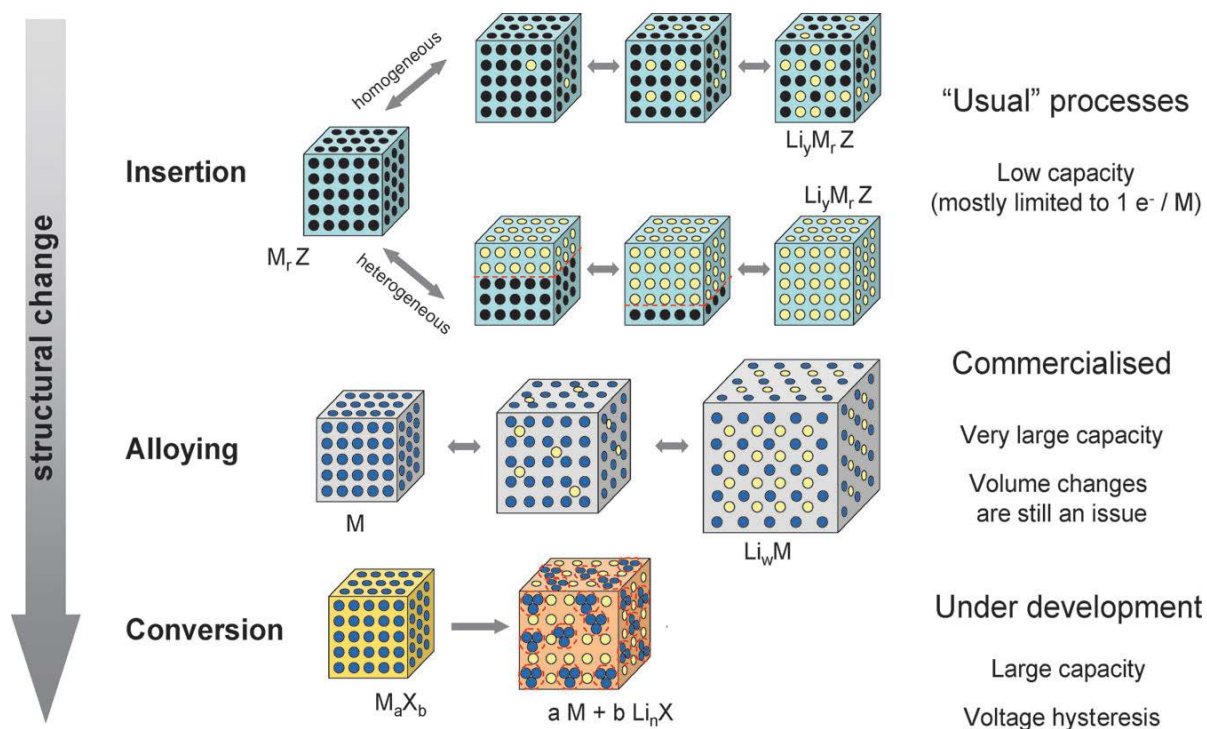


Рисунок 1.5 – Группы материалов для отрицательного электрода ЛИА, классифицированные по реакционному механизму взаимодействия с литием. Черные круги – пустоты в кристаллической структуре; синие круги – металл; желтые круги – литий [32]

К другой группе относятся элементы, которые образуют с литием интерметаллиды состава вплоть до  $\text{Li}_{4,4}\text{M}$ . Материалы такого типа обладают высокой теоретической удельной емкостью. К ним относятся Si, Sn, Ge, Pb, Sb и некоторые другие. Среди прочих представителей этой группы наибольшей важностью характеризуется кремний ввиду его рекордной удельной емкости, равной 3579 мА·ч/г (для  $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ ), что в 10 раз больше емкости графита (372 мА·ч/г). Недостатком таких материалов является внушительное изменение объема при литировании-делитировании. Так, для кремния изменение объема может достигать 270–280 % (рисунок 1.6б) [34,35].

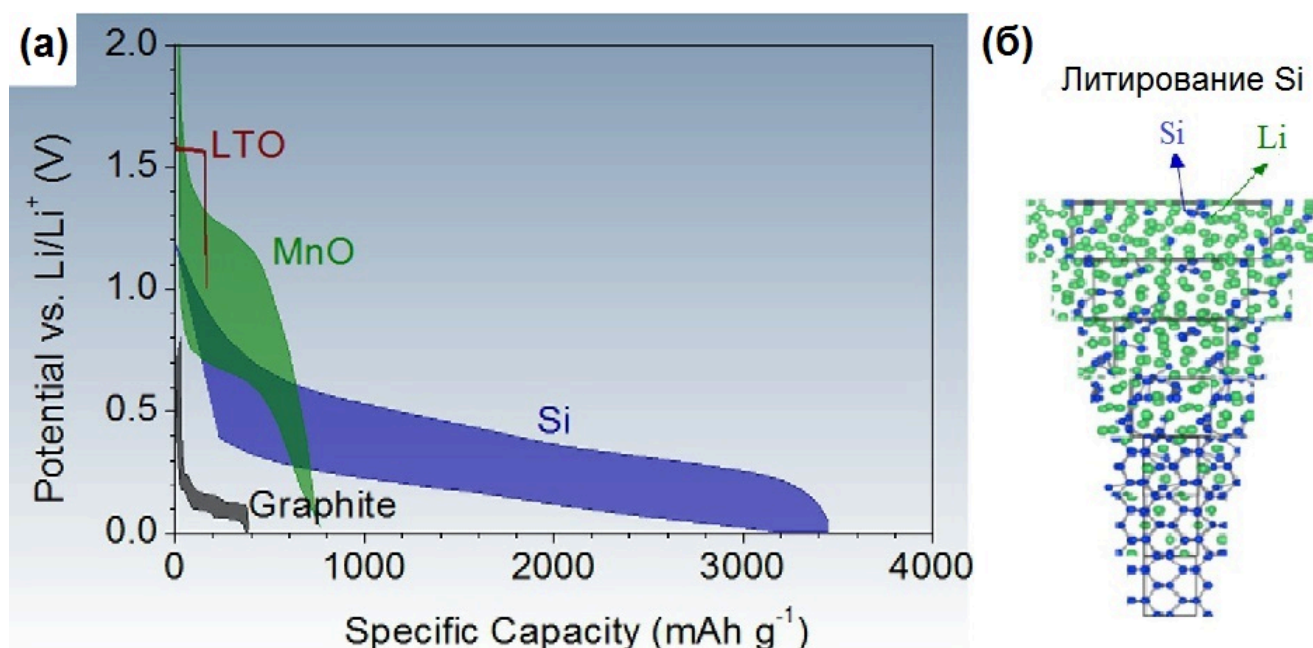


Рисунок 1.6 – Зарядно-разрядные кривые при низких плотностях тока для  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , MnO, Si и графита, иллюстрирующие гистерезис потенциала при циклировании (а) и объемное расширение структуры кремния при литировании (б) [35,36]

Материалы из третьей группы обладают способностью обратимо интеркалировать в структуру литий (графит,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ). По удельной емкости интеркаляционные системы уступают конверсионным материалам и интерметаллидам. В то же время внедрение ионов  $\text{Li}^+$  в материалы этого типа не вызывает значимых структурных изменений, что обеспечивает хорошую стабильность при циклировании, длительный срок службы [37]. Именно поэтому



они наилучшим образом подходят для использования на практике, и именно им следует уделять внимание при разработке материалов анодов для ЛИА следующего поколения.

### 1.2.1 Пентатитанат лития

Пентатитанат лития,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , для применения в ЛИА впервые был предложен Т. Ohzuku с сотрудниками в 1995 г. [10]. Они получали материал в результате нагрева смеси  $\text{TiO}_2$ (анатаз) и  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 12 ч в потоке азота.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  кристаллизуется в пространственной группе  $Fd\bar{3}m$  кубической сингонии [38]. Одна формульная единица шпинели  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  может принимать до 3-х ионов лития, которые заполняют октаэдрические и тетраэдрические пустоты. В результате процесса литирования шпинель  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  переходит в  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  со структурой галита (рисунок 1.7).

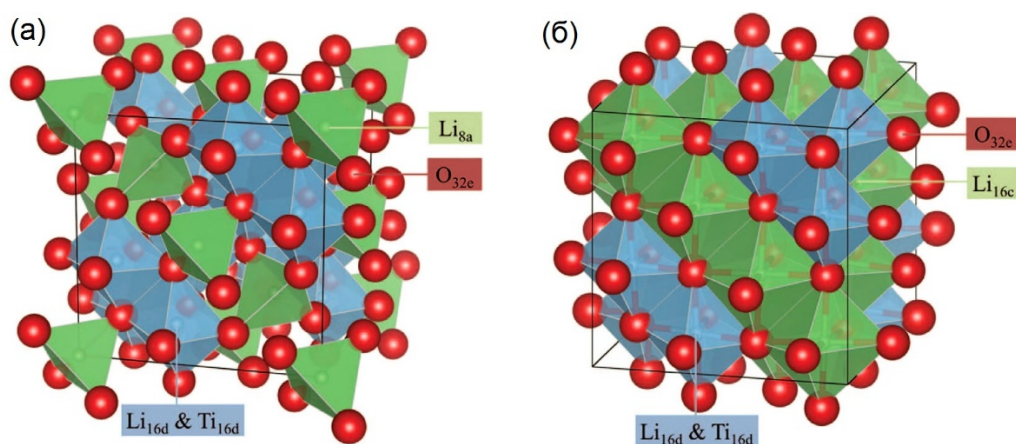


Рисунок 1.7 – Элементарные ячейки фаз  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (а) и  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (а). Тетраэдры и октаэдры зеленого цвета представляют ионы  $\text{Li}^+$  в позициях 8a и 16c соответственно. Синие октаэдры отвечают ионам лития и титана в позициях 16d, красные сферы – ионам кислорода в позициях 32e [39].

Обратимая электрохимическая реакция взаимодействия лития с  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  описывается уравнением (1.3):



Данному процессу соответствует удельная емкость 175 мА·ч/г. Литирование  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , в отличие от прочих электродных материалов происходит при практически неизменном значении потенциала  $\sim 1,55$  В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ; постоянно сохраняется двухфазное равновесие  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  [40]. Кроме того, пентатитанат лития является материалом с нулевой деформацией, при (де-)литировании его объем практически не изменяется ( $< 0,1$  %) [9]. Это обеспечивает превосходную циклическую стабильность ЛИА на его основе с длительным сроком службы.

Недостатком  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  является низкая электронная проводимость ( $10^{-13}$  См/см [41]). К способам устранения данной проблемы  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  относятся уменьшение размеров частиц [42,43], допирование [44–46], создание композитов с проводящими материалами. Среди них способ получения композиционных материалов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  с углеродом получил наибольшее практическое распространение ввиду эффективности и экономичности.

В работе [47] описан композит  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ , синтезированный золь-гель методом с последующим прокаливанием при температуре 800 °С в течение 12 ч в атмосфере аргона. В качестве исходного сырья выступали тетрабутилтитанат ( $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ), ацетат лития ( $\text{CH}_3\text{COOLi}$ ) и поливиниловый спирт. Материал состоял из агломератов наночастиц округлой формы со структурой ядро/оболочка и средним размером 50 нм. При тестировании в литиевых полужайках композит  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  продемонстрировал стабильное циклирование в том числе при высоких плотностях тока. В частности, на электроде из  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  после 100 циклов при 175 мА/г была получена удельная емкость 169 мА·ч/г. При плотностях тока 3500 и 14000 мА/г материал сохранял более 78 % (132 мА·ч/г) и 49 % (82 мА·ч/г) своей емкости соответственно.

Авторы [48] синтезировали шпинель  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  посредством золь-гель метода с применением  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  и лимонной кислоты в качестве хелатирующего агента. Приготовленный гель сперва прокаливания 4 ч при 350 °С, затем 12 ч при 800 °С в атмосфере азота. Полученный композит  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  состоял из наночастиц (100–300 нм) с углеродным покрытием (2–3 нм). Электрод из



$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  продемонстрировал высокие рабочие характеристики и стабильность при циклировании, а именно показал высокую начальную емкость 165,7 и 147,9 мА·ч/г при 150 и 3000 мА/г соответственно и сохранил 98 % разрядной емкости после 50 кратного циклирования при 3000 мА/г.

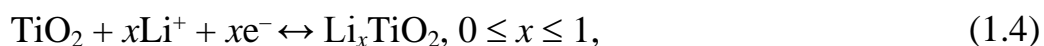
В работе [49] представлен композит  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ , полученный твердофазным синтезом. Исходные реагенты – порошки диоксида титана,  $\text{CH}_3\text{COOLi}$  и поливинилпирролидона  $((\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n)$  – смешивали в дистиллированной воде. Полученную суспензию выпаривали при 100 °С, а образовавшийся продукт прокаливали в потоке газообразного аргона при температуре 750 °С в течение 8 ч. Композит  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  состоял из наноразмерных частиц диаметром 50–200 нм, покрытых слоем углерода толщиной 2–4 нм. Материал обладал высокой удельной емкостью – 172 и 141 мА·ч/г при 35 и 1750 мА/г соответственно и показал хорошую циклическую стабильность, сохранив 95,7 % своей первоначальной емкости после 200 циклов при токовой нагрузке 1750 мА/г.

Сегодня аккумуляторы на основе пентатитаната лития выпускают различные компании, такие как «Altairnano», «EVLithium», «Toshiba» (под маркой «Super Charge Ion Battery», «SCiB») и др. Такие аккумуляторы обладают впечатляющим ресурсом (сохраняют 70 % емкости даже после 20000 зарядно-разрядных циклов), способны функционировать в расширенном температурном диапазоне (от 65 до – 50 °С) и поддерживают функцию быстрой зарядки (для SCiB заряд на 80 % возможен за 6 мин).

### ***1.2.2 Диоксид титана***

Как уже было сказано выше, при прочих достоинствах, удельная емкость  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ограничена 175 мА·ч/г (в интервале рабочих потенциалов от 1 до 3 В), что близко к тому пределу, который обеспечивают современные катодные материалы. Поэтому для ЛИА следующего поколения с увеличенными рабочими показателями необходим поиск для отрицательных электродов новых более емких в сравнении с  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  материалов со схожим рабочим потенциалом.

По мнению экспертного сообщества одним из таких веществ может стать диоксид титана, способный интеркалировать до 1 иона лития на формульную единицу, что отвечает удельной емкости 335 мАч/г (т.е. приблизительно в два раза больше, чем для  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) [11]. Токообразующая реакция взаимодействия лития и  $\text{TiO}_2$  описывается уравнением (1.4):



где  $0 \leq x \leq 1$  – коэффициент внедрения/извлечения ионов  $\text{Li}^+$ .

$\text{TiO}_2$  имеет несколько модификаций: рутил, анатаз, брукит,  $\text{TiO}_2(\text{B})$ ,  $\text{TiO}_2(\text{R})$  (рамсделлит),  $\text{TiO}_2(\text{H})$  (голландит),  $\text{TiO}_2\text{-II}$  (колумбит),  $\text{TiO}_2\text{-III}$  (бадделеит) и др. Все полиморфные модификации  $\text{TiO}_2$  состоят из искаженных октаэдров  $\text{TiO}_6$ , соединенных между собой через общие вершины и ребра (рисунок 1.8). В то же время каждая из структур характеризуется собственным характером соединения и искажения октаэдров (например, для анатаза на один октаэдр  $\text{TiO}_6$  приходятся четыре общих ребра, в то время как для рутила – два [50]), именно это является причиной различия их физико-химических характеристик и, соответственно, применения для решения задач в той или иной области. В таблице 1.1 приведены характеристики различных кристаллических форм  $\text{TiO}_2$ .

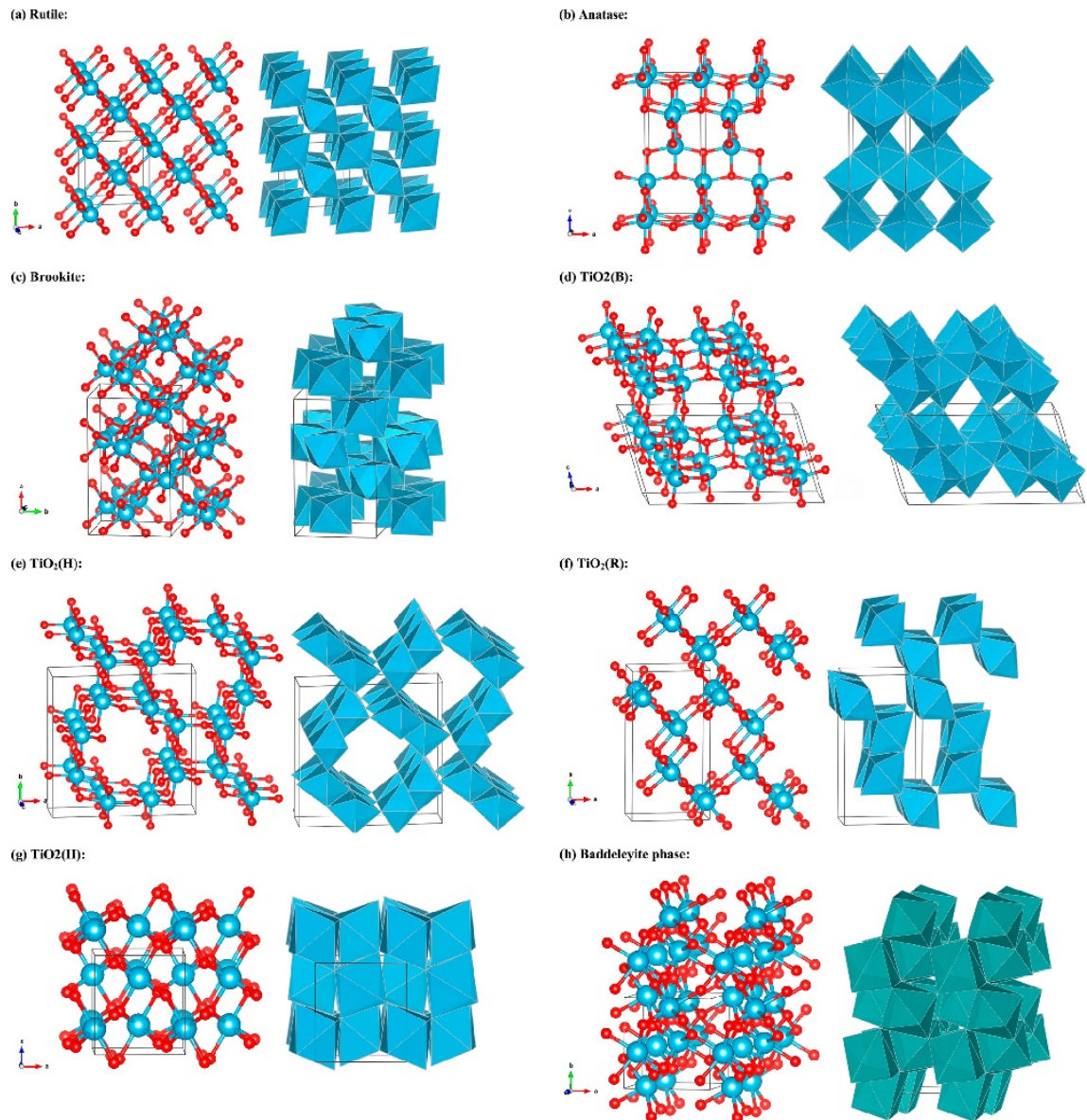


Рисунок 1.8 – Кристаллическая структура различных полиморфных модификаций диоксида титана [51]

Таблица 1.1 – Структурные параметры, плотность и ширина запрещенной зоны модификаций  $\text{TiO}_2$  [51–56]

Модификация	Пространственная группа	Параметры элементарной решетки, Å	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Ширина запрещенной зоны, эВ
рутил	$P4_2/mnm$	$a = b = 4,59,$ $c = 2,96$	4,25	3,02–3,04
анатаз	$I4_1/amd$	$a = b = 3,78,$ $c = 9,51$	3,89	3,20–3,3

Модификация	Пространственная группа	Параметры элементарной решетки, Å	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Ширина запрещенной зоны, эВ
брукит	<i>Pbca</i>	$a = 9,18,$ $b = 5,45,$ $c = 5,14$	4,12	3,14–3,31
TiO <sub>2</sub> (B)	<i>C2/m</i>	$a = 12,18,$ $b = 3,74,$ $c = 6,53,$ $\beta = 107,054^\circ$	3,73	3,09–3,22
TiO <sub>2</sub> -II (колумбит)	<i>Pbcn</i>	$a = 4,51,$ $b = 5,5,$ $c = 4,94$	4,33	2,59–4,09
TiO <sub>2</sub> (H) (голландит)	<i>I4/m</i>	$a = b = 10,16,$ $c = 2,97$	3,46	
TiO <sub>2</sub> -III (бадделеит)	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	$a = 4,59,$ $b = 4,85,$ $c = 4,74,$ $\beta = 98,6^\circ$	5,09	3,51
TiO <sub>2</sub> (R) (рамсделлит)	<i>Pbcm</i>	$a = 4,9,$ $b = 9,46,$ $c = 2,96$	3,87	3,34

Исходя из экономических соображений к применению в ЛИА пригодны брукит, рутил, анатаз и TiO<sub>2</sub>(B) (синтез остальных модификаций TiO<sub>2</sub> требует специальных условий и не подходит для крупнотоннажного производства).

#### 1.2.2.1 Рутил

Как известно, рутил является термодинамически стабильной модификацией TiO<sub>2</sub> и наиболее распространенной формой его нахождения в природе. Вместе с этим, в микроразмерном состоянии в нормальных условиях рутил может обратимо интеркалировать приблизительно 0,1 ионов Li<sup>+</sup> на одну формульную единицу TiO<sub>2</sub> (рисунок 1.9) [57,58]. Действительно, диффузия ионов лития в рутиле является высокоанизотропной и протекает по каналам вдоль оси *c* [59]. Теоретические расчеты и экспериментальные исследования показали, что коэффициент диффузии

ионов  $\text{Li}^+$  в рутиле вдоль оси  $c$  составляет  $\sim 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ , тогда как в плоскости  $ab$  – всего  $10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$ . Поэтому, в  $ab$ -плоскостях транспорт ионов лития медленный, что и ограничивает возможность проникновения носителей заряда в термодинамически более выгодные октаэдрические пустоты. Кроме того, электростатическое отталкивание, возникающее между соседними ионами лития в  $c$ -каналах в совокупности с  $\text{Li}^+$  в  $ab$ -плоскостях, могут блокировать транспорт вдоль оси  $c$ , дополнительно затрудняя интеркаляцию лития в решетку рутила [28,60,61].

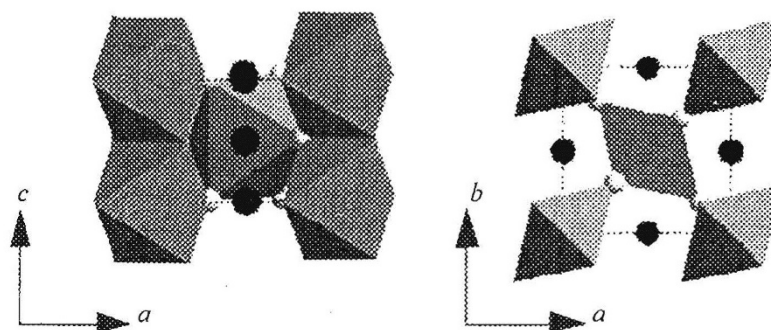


Рисунок 1.9 – Полиэдрическое представление структуры рутила. Пустые октаэдры показаны в виде черных сфер [58]

В то же время, как было показано, коэффициент диффузии ионов лития в структуре рутила возрастает с уменьшением размера его частиц. В частности, в работе [62] сообщалось о внедрении до 0,8 ионов лития на одну структурную единицу в наноразмерных частиц рутила ( $10 \text{ нм} \times 40 \text{ нм}$ ) при комнатной температуре, и только 0,1–0,25 ионов  $\text{Li}^+$  в микроразмерные частицы. При этом обратимая емкость материала составила  $160 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$  даже после 50 циклов при плотности тока  $8,4 \text{ мА/г}$ . При циклировании в режиме  $67 \text{ мА/г}$  емкость электрода сохранялась на уровне  $150 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ , а при  $168 \text{ мА/г}$  –  $100 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ . Авторы установили, что интеркаляция вблизи поверхности частиц может быть энергетически выгоднее, чем в объеме материала.

Влияние размера частиц на электрохимическое поведение рутила изучалось в работе [63]. Согласно этим данным, наноразмерный коммерческий  $\text{TiO}_2$  со

средним размером частиц 50 нм при плотности тока 33,5 мА/г может внедрять до 0,23  $\text{Li}^+$  на формульную единицу во время первоначального литирования, что соответствует удельной емкости 77 мА·ч/г. Во время последующего делитирования из такого продукта может быть извлечено 0,11  $\text{Li}^+$ . С другой стороны, в рутил в виде наностержней (10 нм × 200 нм) может быть интеркалировано до 0,85  $\text{Li}^+$  на первом цикле при тех же условиях тестирования. Интеркаляция лития приводит к изменению кристаллической структуры материала (рисунок 1.10): 1) внедрение до 0,25  $\text{Li}^+$  осуществляется с сохранением структуры рутила; интеркаляция 0,5  $\text{Li}^+$  приводит к образованию титаната со структурой шпинели (пространственная группа –  $Fd\bar{3}m$ ); интеркаляция более 0,8  $\text{Li}^+$  сопровождается необратимым фазовым переходом к структуре галита. Последующее циклирование такого электрода характеризовалось извлечением 0,5  $\text{Li}^+$  на структурную единицу  $\text{TiO}_2$ .

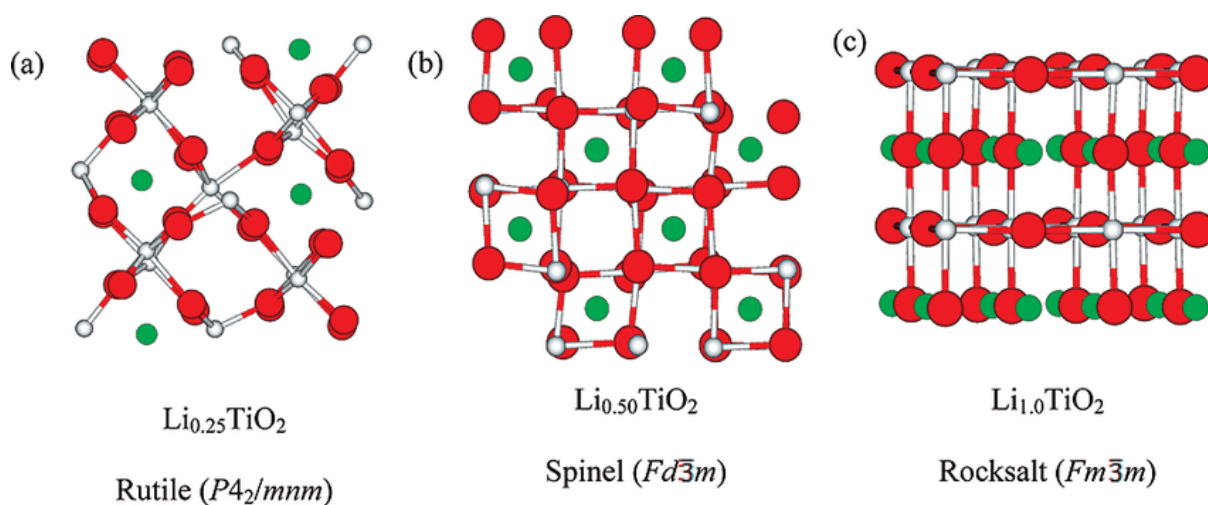


Рисунок 1.10 – Эволюция кристаллической структуры с внедрением лития в рутил. Изображения решетки даны в плоскости  $ab$  структуры рутила: рутил (тетрагональная решетка,  $P4_2/mnm$ ) (а), титанат лития со структурой шпинели ( $Fd\bar{3}m$ ) (б) и галита ( $Fm\bar{3}m$ ) (б). Зеленые круги отвечают интеркалированным ионам  $\text{Li}^+$  [64]

Авторами исследования [65] было показано, что ориентация наностержней рутила вдоль оси  $c$  оказывает благоприятный эффект на их способность к электрохимическому внедрению и извлечению ионов лития. Согласно их данным,

в таком случае достигается возможность интеркаляции при комнатной температуре до  $1 \text{ Li}^+$  на формульную единицу  $\text{TiO}_2$ .

Авторы работы [66] исследовали коммерческие нанопорошки рутила (15 нм) («Тауса Corporation», Япония), по их данным внедрение лития может достигать  $1 \text{ Li}^+$  на структурную единицу  $\text{TiO}_2$  в ходе первоначального разряда при токе 50 мА/г, и 0,6–0,7  $\text{Li}^+$  при последующем циклировании. После 100 циклов разрядная емкость электрода составляла 132 и 118 мА·ч/г при плотности тока 5 и 10 А·ч/г соответственно.

Также исследовался мезопористый диоксид титана в модификации рутила с большой площадью поверхности (245–300 м<sup>2</sup>/г), состоящий из однородных наностержней (диаметр 3 нм), ориентированных вдоль направления [001] [67]. Во время первого цикла при токе 16,8 мА/г в диапазоне напряжений 1–3 В материал смог интеркалировать около 0,7  $\text{Li}^+$  (это соответствует приблизительно 235 мА·ч/г) и деинтеркалировать 0,55  $\text{Li}^+$  (185 мА·ч/г). По данным авторов при первоначальном литировании наблюдается необратимое превращение рутила в  $\text{LiTiO}_2$  со структурой галита, при последующих циклах заряда-разряда сохранением мезопористой структуры. Причем несмотря на то, что произошел фазовый переход, материал продемонстрировал хорошую циклическую стабильность: после 100 циклов заряда/разряда потери по емкости не превышали 10 %.

### 1.2.2.2 Анатаз

В отличие от рутила кристаллическая решетка анатаза более пригодна для транспорта и хранения ионов лития (анатаз уже в микроразмерном состоянии интеркалирует до 0,5 ионов  $\text{Li}^+$  на формульную единицу). Он имеет тетрагональную сингонию, которая относится к пространственной группе симметрии  $I4_1/amd$ , обладает объемно-центрированной структурой и имеет искажения в направлении оси  $c$ . Каждый октаэдр  $\text{TiO}_6$  имеет общие ребра с двумя другими соседними октаэдрами. Каналы вдоль оси  $c$  обеспечивают транспорт ионов  $\text{Li}^+$  (рисунок 1.11). Интеркаляция ионов  $\text{Li}^+$  в решетку анатаза происходит

при потенциале 1,75 В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , что на разрядной кривой отражается практически ровным участком, в отличие от рутила, для которого плато не наблюдается, и потенциал меняется в интервале от 2,5 до 1 В [40,68].

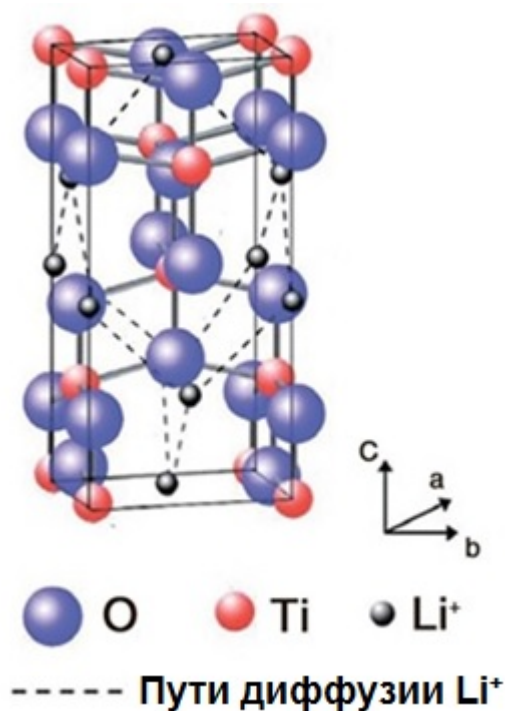


Рисунок 1.11 – Иллюстрация путей диффузии ионов лития в кристаллической решетке анатаза [69]

В результате интеркаляции ионов лития тетрагональная ячейка вначале теряет симметрию и далее с увеличением количества внедренного лития до  $0,5 \text{ Li}^+$  (фаза состава  $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ ) преобразуется в ромбическую (пространственная группа  $Pmn2_1$ ) [70]. Это сопровождается сжатием элементарной ячейки вдоль оси  $c$  и расширением вдоль оси  $b$ , что приводит к увеличению ее объема на  $\sim 4\%$  [71]. В описанном случае происходит заполнение ионами  $\text{Li}^+$  половины из имеющихся (четырех) октаэдрических пустот в элементарной ячейке анатаза, что обеспечивает удельную емкость 168 мА·ч/г [72,73]. Дальнейшая интеркаляция ионов лития в анатаз, хотя и термодинамически возможна, но затруднена вследствие медленной диффузии ввиду отталкивания между ними [58]. При внедрении 1 иона  $\text{Li}^+$  на формульную единицу образуется структура типа галита.



С другой стороны, процессы взаимодействия лития с наноразмерным анатазом (<100 нм) происходят в большей мере с образованием твердого раствора, нежели двухфазного перехода. Уменьшение размера частиц наряду с уникальной морфологией способствует улучшению механизма литирования, что позволяет интеркалировать до 0,85 катиона  $\text{Li}^+$  на единицу диоксида титана [74].

Однако помимо затрудненной твердотельной диффузии  $\text{Li}^+$  ( $10^{-17}$ – $10^{-9}$   $\text{см}^2/\text{с}$ ) [75] для анатаза характерна низкая электропроводность ( $10^{-12}$ – $10^{-7}$   $\text{См}/\text{см}$ ) [76]. Поскольку анатаз представляет собой низкотемпературную (300–550 °С) [77] кристаллическую полиморфную модификацию  $\text{TiO}_2$ , которая при нагревании превращается в рутил (рисунок 1.12), то его проводимость сложно повысить за счет сочетания с углеродом ввиду высоких температур карбонизации. Следовательно нужен другой подход, и таким подходом является допирование металлами и неметаллами. Литературные данные касательно модификации анатаза с использованием такого подхода суммированы в таблице 1.2.

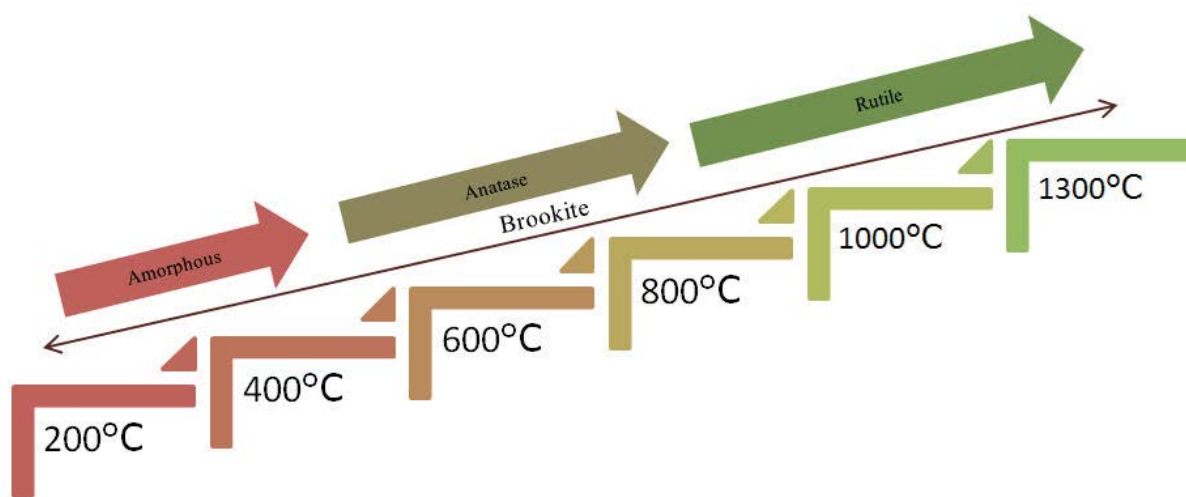


Рисунок 1.12 – Влияние температуры на структуру  $\text{TiO}_2$  [78]

Так, например, в работе [79] темплатным золь-гель методом получен мезопористый  $\text{TiO}_2$ , допированный ниобием. Исходными реагентами для получения материала являлись тетрахлорид титана ( $\text{TiCl}_4$ ) и пентаэтилат ниобия

(Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>). Амфифильный блок-сополимер KLE22 (H(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>89</sub>–(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>79</sub>OH) использовался как органический темплат. Полученный материал обладал пористой наноструктурированной архитектурой с площадью поверхности по БЭТ – 128 м<sup>2</sup>/г, объемом и размером пор – 0,211 см<sup>3</sup>/г, 9,7 и 14,7 нм соответственно. Допирование ниобием способствовало повышению проводимости диоксида титана на два порядка (с  $2,38 \cdot 10^{-8}$  до  $2,86 \cdot 10^{-6}$  См/см). Первоначальная интеркаляционная и деинтеркаляционная емкость электрода на основе TiO<sub>2</sub>:Nb при C/6 (C = 336 мА/г) составила 238 и 168 мА·ч/г соответственно. Материал показал хорошую стабильность циклирования на малом токе, так после 100 циклов обратимая емкость снизилась до 160 мА·ч/г. При увеличении нагрузки до 2C емкость уменьшилась до 90 мА·ч/г. Эксперименты, направленные на модификацию энергозапасяющих свойств анатаза путем допирования ниобием, проводились и в работах [79,80].

Авторы работы [81] использовали трехстадийный процесс для синтеза наноструктурированного TiO<sub>2</sub>, допированного марганцем. Первые два шага включали в себя золь-гель и гидротермальный методы синтеза для получения порошка TiO<sub>2</sub>. Реагентами для этих процессов выступали: 1-гексадециламин (C<sub>16</sub>H<sub>35</sub>N), раствор KCl, тетраизопропоксид титана (Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), этанол, гидроксид аммония и раствор HNO<sub>3</sub>. В ходе третьего процесса (ионного обмена) проходило внедрение ионов марганца в TiO<sub>2</sub>. Поставщиком марганца выступал раствор Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Полученный TiO<sub>2</sub>:Mn состоял из однородных монодисперсных сфер размером 600–700 нм. В свою очередь, каждая сфера имела цветочноподобную структуру, образованную нанопластинками. Электрод на основе TiO<sub>2</sub>:Mn был испытан в полужайке относительно металлического лития в интервале потенциалов 1–2,5 В, при температуре 55 °С. Первоначальная зарядная удельная емкость составила 190 мА·ч/г при плотности тока 30 мА/г. Однако при повторной интеркаляции емкость увеличилась до ~219 мА·ч/г. После 50 циклов материал сохранял около 91,4 % (174 мА·ч/г) от первоначальной интеркаляционной емкости. При повышении токовой нагрузки до 150 и 500 мА/г электрод сохранял удельную емкость около 169 и 147 мА·ч/г соответственно. Положительный эффект

от допирования анатаза марганцем на его характеристики как анодного материала ЛИА установлен и в работе [82].

Исследованию влияния изовалентного допирования ионами Sn на электрохимическое поведение наноразмерного анатаза посвящена работа [83]. Наночастицы  $\text{TiO}_2$  были синтезированы гидротермальным способом, с использованием проточного реактора. Прекурсорами выступали сульфат титанила ( $\text{TiOSO}_4$ ), сернокислое олово ( $\text{SnSO}_4$ ) и гидроксид калия. Допированный оловом  $\text{TiO}_2$  обладал достаточно высокой площадью поверхности  $178 \text{ м}^2/\text{г}$  при среднем размере наночастиц –  $5,4 \text{ нм}$ . Электрод на основе  $\text{TiO}_2\text{:Sn}$  был испытан в литиевой полуячейке в широком интервале потенциалов от  $0,05$  до  $3 \text{ В}$ . Материал продемонстрировал высокую удельную емкость –  $350 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$  при плотности тока  $100 \text{ мА}/\text{г}$  и около  $192 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$  при  $1500 \text{ мА}/\text{г}$ . После 500 циклов заряда/разряда при высокой плотности тока  $382 \text{ мА}/\text{г}$   $\text{TiO}_2\text{:Sn}$  сохранил удельную емкость на уровне  $240 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$ . Работы авторов [84–86] развивают и подтверждают эффективность описанного способа модификации (за счет изовалентного допирования оловом) анатаза для улучшения его электрохимических свойств в ЛИА.

Работа [87] посвящена изучению влияния допирования молибденом на электрохимические свойства анатаза. Наноразмерный  $\text{TiO}_2\text{:Mo}$  был получен авторами сольвотермальным способом с использованием следующих реагентов:  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ , молибдат аммония  $((\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4)$ , диэтиленгликоль ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ ). Материал состоял из наноразмерных сферических частиц диаметром  $5\text{--}10 \text{ нм}$  и имел площадь поверхности  $214,4 \text{ м}^2/\text{г}$ . При тестировании в качестве анода ЛИА материал  $\text{TiO}_2\text{:Mo}$  показал емкость около  $249 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$  и  $183 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$  при плотности тока  $0,8 \text{ мА}/\text{см}^2$  в ходе первого заряда и разряда соответственно. После 30 циклов, обратимая емкость составляла примерно  $169 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$ . При повышенной нагрузке  $20 \text{ мА}/\text{см}^2$  электрод на основе  $\text{TiO}_2$ , допированного ионами Mo, продуцировал около  $86 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$ . Развитие эти исследования получили в работах [88,89].

Помимо вышеуказанных, за последние годы в роли металлических допантов для анатаза с целью улучшения его характеристик в роли анодного материала ЛИА изучены такие элементы как Co [90], Cu [91], Ni [92], V [93], Zn [94], Al [95], La

[96], Fe [97], Cr [98], W [99]. В большинстве случаев отмечается положительный эффект от такого рода допирования.

Неметаллическое допирование анатаза также находит применение в обозначенном направлении. Так, авторами работ [100–103] продемонстрирована перспективность допирования  $\text{TiO}_2$  со структурой анатаз фтором и азотом. А в работе [104] впервые описан способ получения и результаты испытаний допированного совместно азотом и фтором анатаза. Соединение  $\text{TiO}_{1,9}\text{N}_{0,05}\text{F}_{0,15}$  ( $\text{TiO}_2:(\text{N},\text{F})$ ) было получено путем пироаммонолиза (нагрева в потоке аммиака при  $360\text{ }^\circ\text{C}$ ) трифторида титана ( $\text{TiF}_3$ ). Материал состоял из агломератов частиц размером  $\sim 150$  нм. В ходе гальваностатического тестирования при плотности тока  $30\text{ мА/г}$  в диапазоне напряжений  $1\text{--}2,8\text{ В}$  материал  $\text{TiO}_2:(\text{N},\text{F})$  показал первоначальную удельную емкость в  $135\text{ мА}\cdot\text{ч/г}$  и обратимую (после 25 циклов) –  $95\text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ . По итогам 60 кратного циклирования обратимая емкость  $\text{TiO}_2:(\text{N},\text{F})$  составила  $\sim 75\text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ .

В статье [105] описан способ получения допированного серой анатаза. Материал получен методом электрохимического окисления титана во фторидсодержащем электролите в присутствии серасодержащего прекурсора (пиросульфит натрия,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ). Полученный материал состоял из высокоупорядоченного массива трубок  $\text{TiO}_2:\text{S}$  диаметром  $140\text{--}160$  нм, ориентированных перпендикулярно металлической подложке. При тестировании в литиевых полужайках такой материал показал емкость  $110\text{ мкА}\cdot\text{ч/см}^2$  (заряд) и  $80\text{ мкА}\cdot\text{ч/см}^2$  (разряд) на первом цикле при токовой нагрузке  $100\text{ мкА/см}^2$ . В испытаниях при высоких плотностях тока  $250$ ,  $500$  и  $2500\text{ мкА/см}^2$  удельная емкость  $\text{TiO}_2:\text{S}$  составила  $58$ ,  $57$  и  $55\text{ мкА}\cdot\text{ч/см}^2$ . Авторы сообщают, что материал имеет хорошую циклическую стабильность с емкостью около  $95\text{ мА}\cdot\text{ч/см}^2$  после  $150$  циклов при  $100\text{ мкА/см}^2$ .

Среди многообещающих неметаллических элементов, предлагаемых для допирования анатаза с целью улучшения его электрохимических свойств, имеются также С [103,106] и В [107,108].

Таблица 1.2 – Характеристики электродов на основе допированного  $\text{TiO}_2$  в модификации анатаз в зависимости от природы допанта и метода получения

Допант	Метод получения	Начальная/максимальная емкость (скорость), мА·ч/г	Обратимая емкость при длительном циклировании (цикл, скорость), мА·ч/г	Обратимая емкость при нагрузке (скорость), мА·ч/г	Примечание; ссылка
1	2	3	4	5	6
Co	Гидролиз титансодержащих солей с использованием компонентов биомассы	221 (0,1C)	167 (100, 0,5C)	70 (5C)	интервал потенциалов 0,01–3 В; [90]
Cu	Гидролиз титансодержащих солей с использованием компонентов биомассы	748 (50 мА/г)	250 (100, 500 мА/г)	157 (2000 мА/г)	интервал потенциалов 0,01–3 В; [91]
Mn	Золь-гель метод, гидротермальный метод, метод ионного обмена	190/~219 (30 мА/г)	174 (50, 30 мА/г)	147 (500 мА/г)	интервал потенциалов 1– 2,5 В; [81]

Продолжение таблицы 1.2

1	2	3	4	5	6
Ni	Гидролиз титансодержащих солей, метод ионного обмена	448 (30 мА/г)	226 (50, 30 мА/г)	179 (500 мА/г)	интервал потенциалов 1– 2,5 В; [92]
Zn	Золь-гель и сольвотермальный методы	204 (0,2С)	~140 (100, 1С)	~30 (30С)	[94]
Al	Золь-гель метод	248 (0,1С)	170 (100, 0,1С)	~105 (5С)	[95]
La	Гидролиз титансодержащих солей, метод ионного обмена	321 (0,5С)	130 (1000, 10С)	142 (20С)	1С = 420 мА/г; [96]
Самодопированный	Сольвотермальный метод	216 (100 мА/г)	133 (50, 1000 мА/г)	79 (3000 мА/г)	[109]
Fe	Гидролиз титансодержащих солей	550 (0,02С)	~85 (100, 0,5С)	–	[110]

Продолжение таблицы 1.2

1	2	3	4	5	6
Fe, S	Золь-гель и гидротермальный методы	~325 (0,2C)	138 (50, 4C) 61 (500, 10C)	51,6 (20C)	[111]
Fe (композит с углеродом)	Гидролиз титансодержащих солей	486,4 (3C)	158,6 (300, 10C)	95,5 (20C)	интервал потенци-алов 0,01–3 В, 1C = 170 мА/г; [97]
Cr, N	Гидротермальный метод	~300 (0,1C)	159,6 (300, 5C)	127 (10C)	интервал потенциалов 1– 2,5 В; [98]
Sn	Гидротермальный метод	350 (100 мА/г)	240 (500, 382 мА/г)	192,3 (1500 мА/г)	интервал потенциалов 0,05–3 В; [83]
Nb	Темплатный золь- гель метод	238 (C/6)	160 (100, C /6)	90 (2 C)	[79]

Продолжение таблицы 1.2

1	2	3	4	5	6
V	Сольвотермальный метод	330 (0,1 мА/см <sup>2</sup> )	232 (30, 0,1 мА/см <sup>2</sup> )	136,5 (10 мА/см <sup>2</sup> )	[93]
Mo	Сольвотермальный метод	249 (0,8 мА/см <sup>2</sup> )	169,5 (30, 0,8 мА/см <sup>2</sup> )	86 (20 мА/см <sup>2</sup> )	[87]
Mo	Гидротермальный метод	797 (60 мА/г)	408 (200, 60 мА/г)	148 (1200 мА/г)	интервал потенциалов 0,01–3 В; [89]
W	Темплатный золь-гель	252 (C/6)	170 (100, C/6)	100 (2C)	[99]
F	Гидротермальный метод	207 (0,5C)	158 (100, 0,5C)	143 (30C)	интервал потенциалов 1,5–3 В, 1C = 170 мА/г; [100]
F (с углеродным покрытием)	Гидротермальный метод	220 (1C)	196 (100, 1C)	166 (20C)	1C = 168 мА/г; [101]



Окончание таблицы 1.2

1	2	3	4	5	6
F, N	Метод пироаммонолиза	130 (30 мА/г)	~75 (60, 30 мА/г)	–	интервал потенциалов 1– 2,8 В; [104]
N	Золь-гель метод	430 (20 мА/г)	200 (300, 100 мА/г)	100 (1000 мА/г)	[102]
C, N	Гидролиз титансодержащих солей	273,8 (0,1C)	160 (100, 1C)	95 (10C)	1C = 168 мА/г; [103]
B	Золь-гель метод и электроспиннинг	~287 (100 мА/г)	167,6 (5000, 2000 мА/г)	147 (4000 мА/г)	[108]
B	Золь-гель метод	248 (0,1C)	167 (100, 1C) 119,4 (100, 10C)	110 (20C)	1C = 168 мА/г; [107]
S	Метод электрохимического анодирования	110 мкА·ч/см <sup>2</sup> (10 мкА/см <sup>2</sup> )	95 мкА·ч/см <sup>2</sup> (150, 100 мкА/см <sup>2</sup> )	55 мкА·ч/см <sup>2</sup> (2500 мкА/см <sup>2</sup> )	интервал потенциалов 1– 2,5 В; [105]

Прим.: там, где это специально не указано, диапазон потенциалов составляет 1–3 В, а 1C = 335 мА/г

### 1.3 Анатаз в роли материала отрицательного электрода для натрий-ионных аккумуляторов

В условиях бурного развития за последние десятилетия целого ряда высокотехнологичных отраслей, как например, гибридный и электротранспорт, возобновляемые и альтернативные источники энергии, сфера резервного и автономного энергообеспечения и т.д. необходимы электрохимические системы преобразования и хранения энергии следующего поколения, обеспечивающие не только требуемые рабочие показатели, но и характеризующиеся доступностью ресурсно-компонентной базы с пониженной стоимостью, такие как натрий-ионные аккумуляторы (НИА) [112–114]. Натрий входит в семерку (Al, Na, K, Ca, Fe, Ti, Mg) наиболее распространенных на планете элементов (рисунок 1.13). Его запасы огромны: массовая доля натрия в земной коре составляет ~2,36%, в морской воде ~1,08% (тогда как лития ~0,002 % и 0,000018% соответственно) [115]. Важно и то, что в отличие от литий-ионных аккумуляторов, в которых в роли токоъемника отрицательного электрода используется медь, в натрий-ионных аккумуляторах (НИА) может быть использован алюминий, которого в земной коре по крайней мере на 4 порядка больше и плотность которого втрое меньше. Подходы и промышленные мощности, используемые при производстве литий-ионных систем, могут быть адаптированы для создания натрий-ионных источников тока благодаря схожим химическим свойствам элементов и, как следствие, принципам функционирования электрохимических систем на их основе. Стандартный электродный потенциал натрия равен  $-2,714$  В (отн. нормального водородного электрода), что близко к потенциалу лития ( $-3,045$  В) [116]. Взаимодействие с молекулами органического растворителя, окружающими сольватированный ион, ослабляется в ряду  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  [117], подразумевая ускоренный транспорт  $\text{Na}^+$  в сравнении с  $\text{Li}^+$  через электролит и пассивирующие слои. Натрий является вторым самым легким металлическим элементом после лития. В таблице 1.3 сведены ключевые отличительные особенности щелочных металлов, на базе которых уже

созданы или активно развиваются сегодня технологии электрохимического преобразования и накопления электрической энергии.

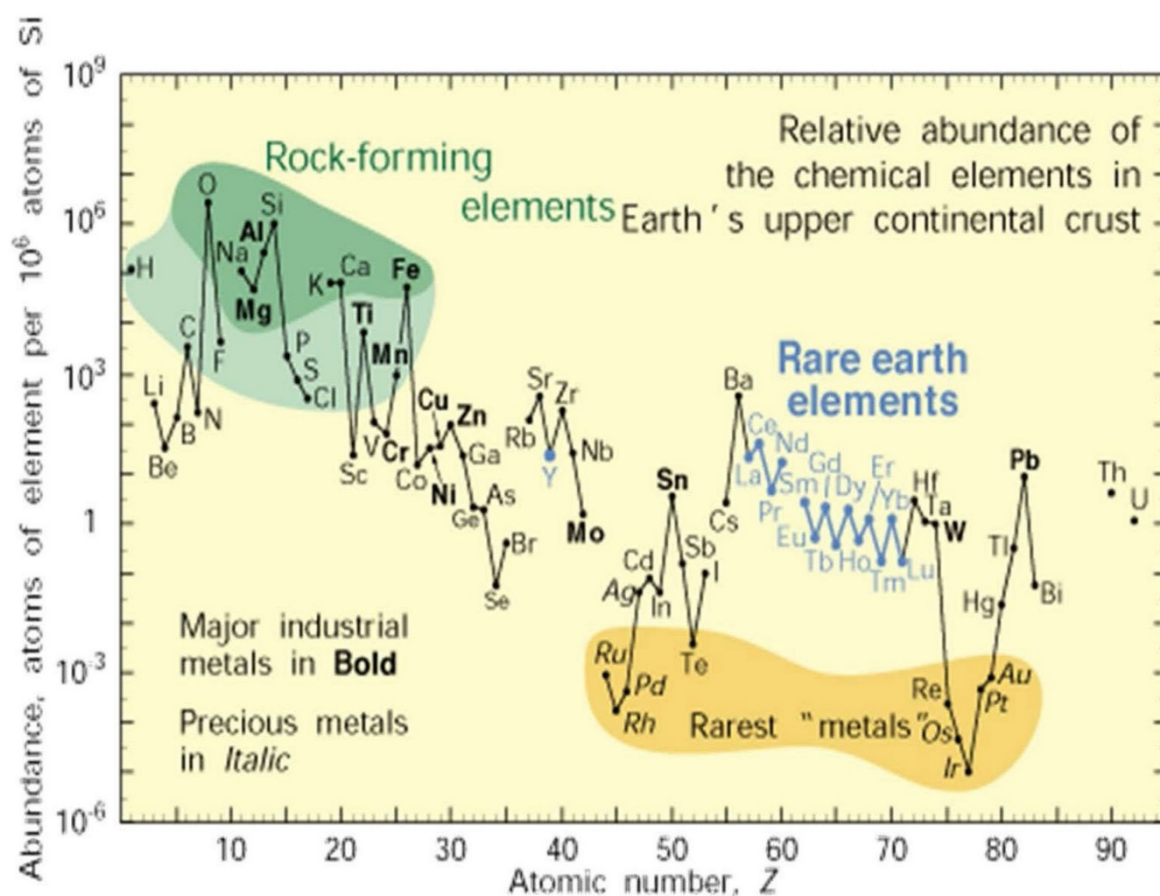


Рисунок 1.13 – Распространенность элементов в земной коре в пересчете на  $10^6$  атомов Si как функция атомного числа. Некоторые элементы классифицированы по категориям: (1) породообразующие элементы (большинство элементов в зеленой и некоторые в светло-зеленой областях); (2) редкоземельные элементы (лантаноиды, La–Lu и Y; отмечены синим цветом); (3) главные промышленные металлы (выделены жирным шрифтом); (4) драгоценные металлы (курсив); (5) девять самых редких металлов – шесть из платиновой группы, а также Au, Re и Te (металлоид) [118,119].

В то же время, в отличие от лития (равно как и K) натрий не образует интеркаляционные соединения  $\text{NaC}_x$  системы «щелочной металл-графит» низшего порядка, а переходит в растворимые формы интеркалятов с высокими порядковыми числами ( $\text{NaC}_{64}$ ) [120–122]. Невозможность применения графита в качестве анода НИА поставила вопрос о поиске альтернативных материалов. При этом среди конкретных перспективных вариантов особое значение имеют те,

которые основаны на принципе обратимой интеркаляции. Однако ион  $\text{Na}^+$  на 34 % больше, чем  $\text{Li}^+$  (радиус иона 1,02 Å против 0,76 Å) [123], а значит пристальное внимание необходимо уделять устойчивости веществ, предполагаемых к применению в качестве анодных (как, впрочем, и катодных) материалов НИА, при натрировании и денатрировании. К классу интеркаляционных материалов для отрицательных электродов НИА относятся различные соединения титана, электрохимическую активность в которых обеспечивает редокс пара  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ . К ним в том числе относятся титанаты состава  $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$  ( $n = 2-9$ ),  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{ATiOPO}_4$  ( $A = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Na}$ ) и  $\text{TiO}_2$  (рисунок 1.14) [13,124–126]. Работы по изучению применимости соединений титана и разработке способов их усовершенствования более или менее интенсивно ведутся начиная с 2010 г., в последние несколько лет интерес исследователей к данному классу веществ усилился.

Таблица 1.3 – Основные характеристики лития, натрия и калия [127,128]

Элемент	Литий (Li)	Натрий (Na)	Калий (K)
Год открытия	1817	1807	1807
Содержание элементов в земной коре, мг/кг	20	23600	20900
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,53	0,97	0,86
Относительная атомная масса	6,94	22,98	39,1
Ионный радиус, Å	0,76	1,02	1,38
Температура плавления, °C	180,5	97,7	63,7
Стандартный электродный потенциал, В	–3,045	–2,714	–2,924
Потенциал отн. $\text{Li}/\text{Li}^+$ , В	0	0,33	0,11

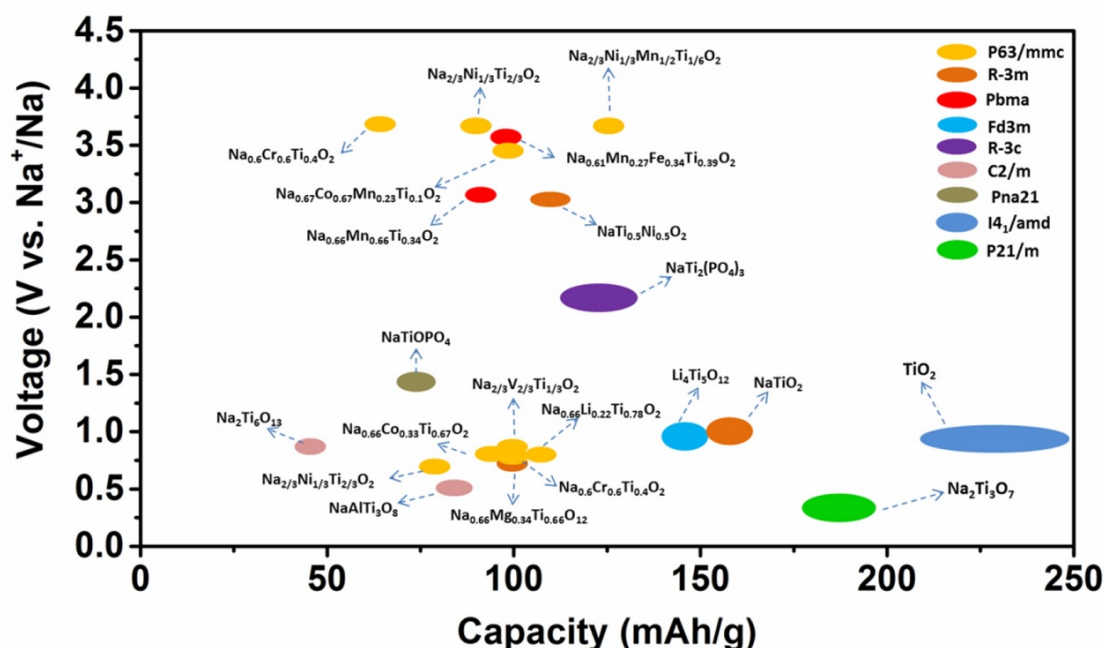


Рисунок 1.14 – Сравнительные характеристики перспективных в качестве электродных материалов для натрий-ионных аккумуляторов соединений титана [13]

### 1.3.1 Особенности и механизм накопления натрия в анатазе

Впервые применение анатаза в роли анодного материала для НИА было предложено в 2013 авторами работы [129]. Было установлено, что в отличие от ЛИА, в НИА накопление заряда в анатазе протекает при меньших потенциалах (между 0 и 2 В). Несмотря на то что с тех пор было проведено множество исследований, посвященных выяснению механизма электрохимического (де-)натрирования анатаза, консенсуса по этому поводу нет. На данный момент на этот счет имеется несколько мнений, основные из которых сводятся к тому, что взаимодействие анатаза с натрием происходит за счет: а) редокс-процесса на переходном металле, без фазовых превращений; б) редокс-перехода  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  с образованием аморфной фазы; в) конверсионной реакции с образованием наночастиц Ti [128].

Касательно первого варианта в статье [130] с применением методов рентгеновской дифракции, высокоразрешающей ПЭМ, микродифракции электронов и рентгеновской абсорбционной спектроскопии в режимах *ex situ* было показано, что даже при глубоком натрировании вплоть до 0,01 В и длительном

циклировании, анатаз сохраняет свою структуру, аморфизации не происходит (рисунок 1.15). Авторами было предположено, что накопление натрия в анатазе осуществляется так же, как и в случае с литием, т.е. с образованием ромбической фазы  $\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_2$ . Последующие исследования авторов работы [131] с привлечением, в том числе *ex situ* рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и *in situ* рентгеновской дифракции дали дополнительные аргументы в поддержку этой точки зрения.

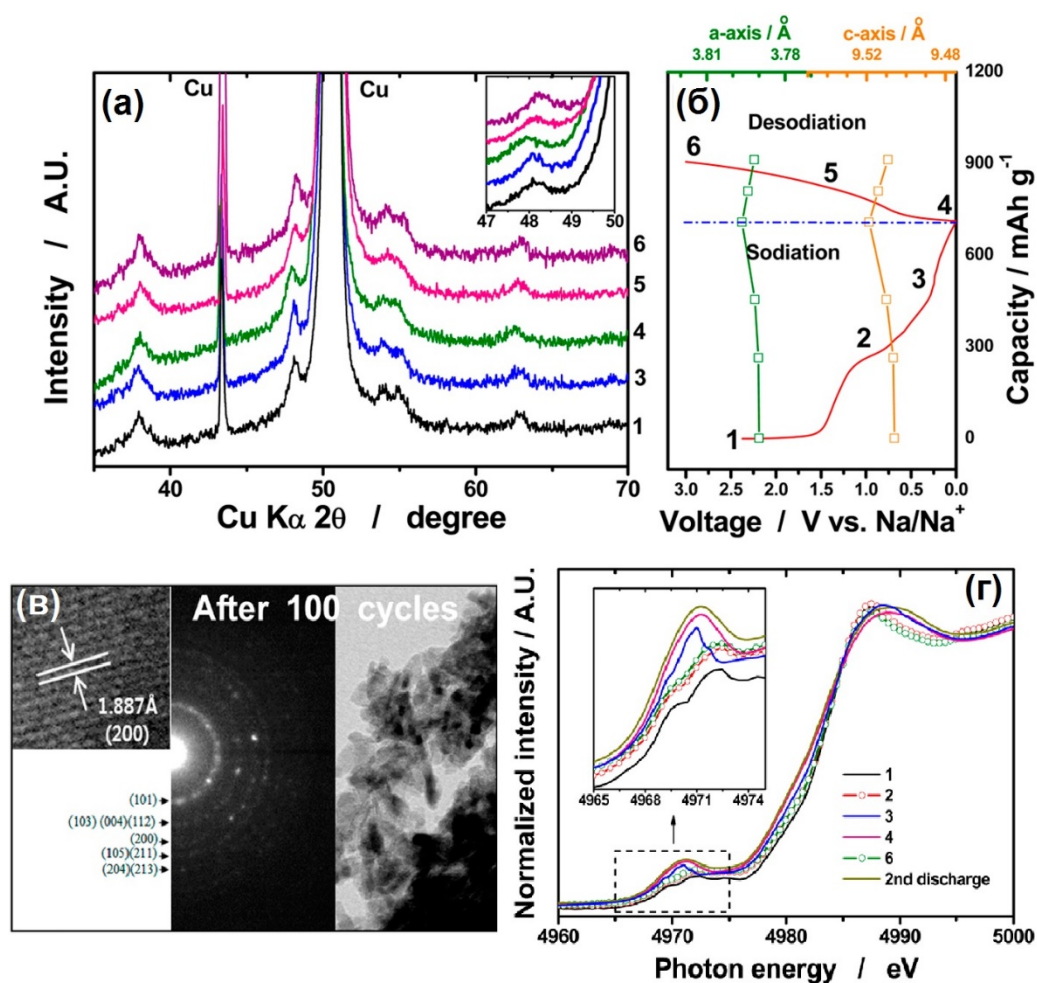


Рисунок 1.15 – Рентгеновские дифрактограммы, записанные *ex situ* на первом цикле для электродов из анатаза (в форме наностержней с углеродным покрытием) в разной степени натрирования (а) и соответствующие начальные зарядно-разрядные кривые (б). Снимки ПЭМ высокого разрешения и микродифракционная картина для электрода из анатаза, подвергнутого 100-кратному циклированию (в). Рентгеновские абсорбционные спектры К-края поглощения титана для электрода из анатаза, снятые на первом цикле (г) [130]

Следующая гипотеза имеет много сторонников. Считается что, как и в первом случае, электрохимическая активность анатаза обеспечивается редокс-

переходом  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ . Однако здесь редокс-процесс сопровождается разупорядочением структуры анатаза и образованием аморфной фазы при высокой степени натрирования (0,01 В и ниже). Так авторами статьи [132] с помощью *ex situ* рентгеновской дифракции было обнаружено, что начальное натрирование сопровождается уменьшением интенсивности дифракционных линий анатаза и, при достижении 0 В, их исчезновении, всех кроме слабо различимого над фоном рефлекса (101). После 10 циклов исчезает и дифракционный пик от плоскости (101) анатаза, свидетельствуя о его аморфизации. Изменение интенсивности дифракционных максимумов анатаза и их исчезновение при натрировании ниже 0,01 В было подтверждено и авторами работ [133,134]. При этом было обнаружено, что обратный процесс (денатрирование) в диапазоне 2,5–3 В протекает с появлением на дифракционной картине пиков анатаза, хотя и с меньшей интенсивностью (рисунок 1.16а, 1.16). Это означает, что структурные изменения в анатазе, происходящие при натрировании носят обратимый характер. В последствии в работе [135] с применением методики HAADF-STEM (англ. High-angle annular dark-field – сканирующая просвечивающая электронная микроскопия с применением широкоугольного кольцевого темнопольного детектора), рентгенографического метода радиального распределения электронной плотности и DFT-расчетов было показано, что на начальном этапе натрирование анатаза сопровождается структурной перестройкой с образованием при потенциале 0,2 В (рисунок 1.16в) слоистой ромбоэдрической фазы  $\text{Na}_x\text{TiO}_2$  (рисунок 1.16г), в которой отсутствует дальний порядок. Процесс необратим и протекает с выделением  $\text{O}_2$ , как было установлено с помощью *in situ* газовой хроматографии [136]. При денатрировании слоистая система трансформируется в сильно разупорядоченную трехмерную матрицу с локальной структурой как у анатаза. Химическая формула этой фазы по данным авторов может быть записана как  $(\text{Na}_{0,43}\text{Ti}_{0,57})_{3a}(\square_{0,22}\text{Na}_{0,39}\text{Ti}_{0,39})_{3b}\text{O}_2$ , где  $\square$  – вакансия. Дальнейшее циклирование протекает с вовлечением двух указанных фаз, с характерным для аморфных систем ниспадающим характером кривых при среднем напряжении 0,8 В.



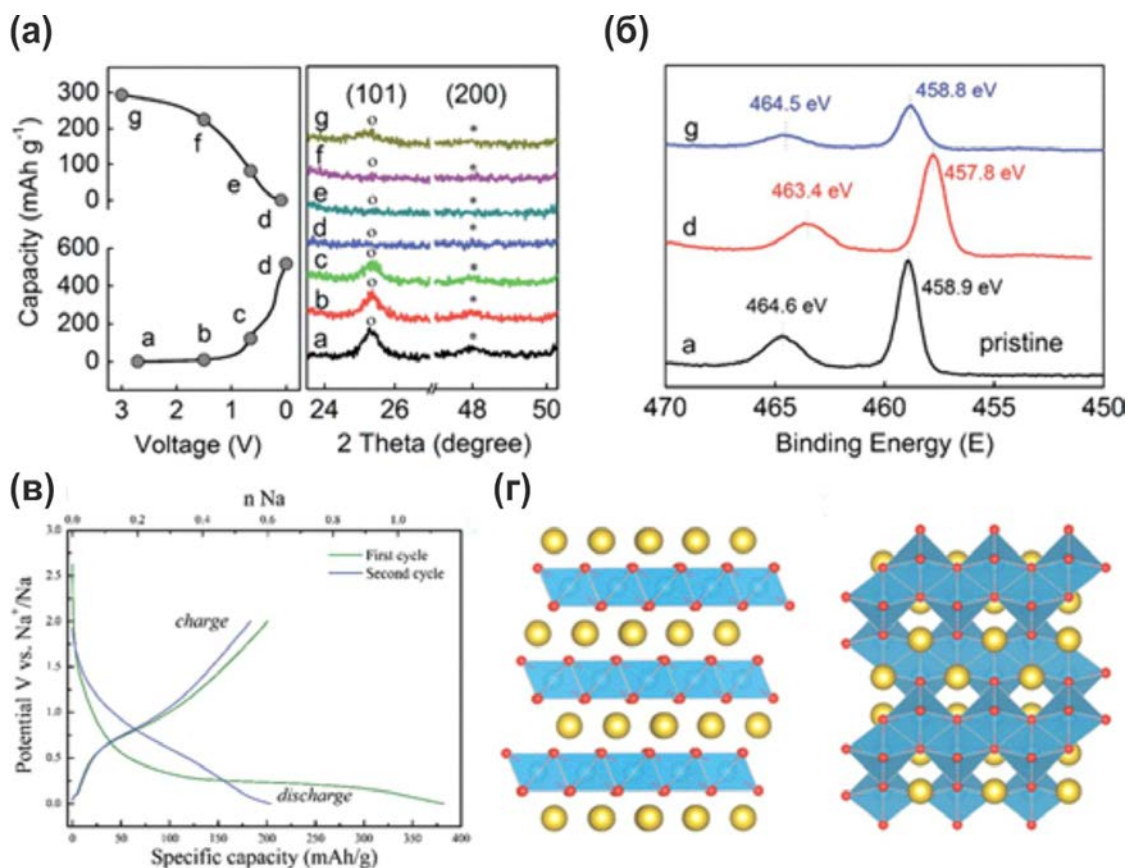


Рисунок 1.16 – Профили заряда-разряда для композита из наносфер анатаза и восстановленного оксида графена и экспериментальные дифрактограммы, снятые *ex situ* при разном уровне заряда (а). Соответствующие РФЭС-спектры Ti 2p для трех разных состояний заряженности (б): (а) при потенциале разомкнутой цепи; (д), в ходе натрирования при 0,01 В; (г) в ходе денатрирования при 3 В [133]. Зарядно-разрядные кривые электрода из анатаза, зарегистрированные при 25 мА/г (в). Оптимизированная с использованием метода DFT структура NaTiO<sub>2</sub> (левый рисунок: слоистая фаза с ромбоэдрической ячейкой (пространственная группа симметрии *R3m*); правый рисунок: тетрагональная структура (пространственная группа — *I4<sub>1</sub>/amd*) аналогичная LiTiO<sub>2</sub> (г) [135]

Несмотря на отличия, оба рассмотренных механизма не имеют противоречий в том, что электрохимическая активность анатаза связана с редокс-превращением пары Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup>.

В противоположность этому третья точка зрения на механизм накопления натрия в анатазе предполагает вовлеченность реакции конверсионного типа. Так, авторы статьи [136], основываясь на данных, полученных с использованием методов *ex situ* сканирующей микроскопии, *ex situ* рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, *in situ* рентгеновской дифракции, *ex situ* спектроскопии



комбинационного рассеяния света и *in situ* газовой хромато-масс-спектрометрии (рисунок 1.17), полагают, что первоначальное натрирование анатаза происходит ступенчато, по схеме: а) перестройка структуры с образованием соединения состава  $\text{Na}_{0,25}\text{TiO}_2$  (в интервале потенциалов до 0,3 В); б) переход по реакции диспропорционирования от кристаллической фазы к аморфной состава  $\text{Na}_{0,69}\text{TiO}_2$  с отделением титана в металлическую фазу, выделением кислорода и образованием  $\text{NaO}_2$  (в диапазоне 0,3–0,1 В). Образующаяся аморфная фаза обладает способностью к устойчивому циклированию с участием 0,41 Na в расчете на формульную единицу  $\text{TiO}_2$ , что отвечает емкости  $\sim 140 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ . Несмотря на всестороннее исследование с привлечением целого комплекса различных взаимодополняющих методов эта точка зрения не получила распространения. Основной причиной тому является тот факт, что другими исследователями металлический титан не был обнаружен. Несколько позже протекание конверсионной реакции при первоначальном электрохимическом взаимодействии натрия с анатазом было опровергнуто и авторами статьи [137] на основании результатов метода рентгеновской абсорбционной спектроскопии в режиме *operando* и *in situ* рентгенодифракционных. По их данным процесс связан с активностью редокс-пары  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  и на начальной стадии натрирования происходит частично с аморфизацией анатаза и частично с образованием титаната натрия со структурой анатаза или делафоссита.

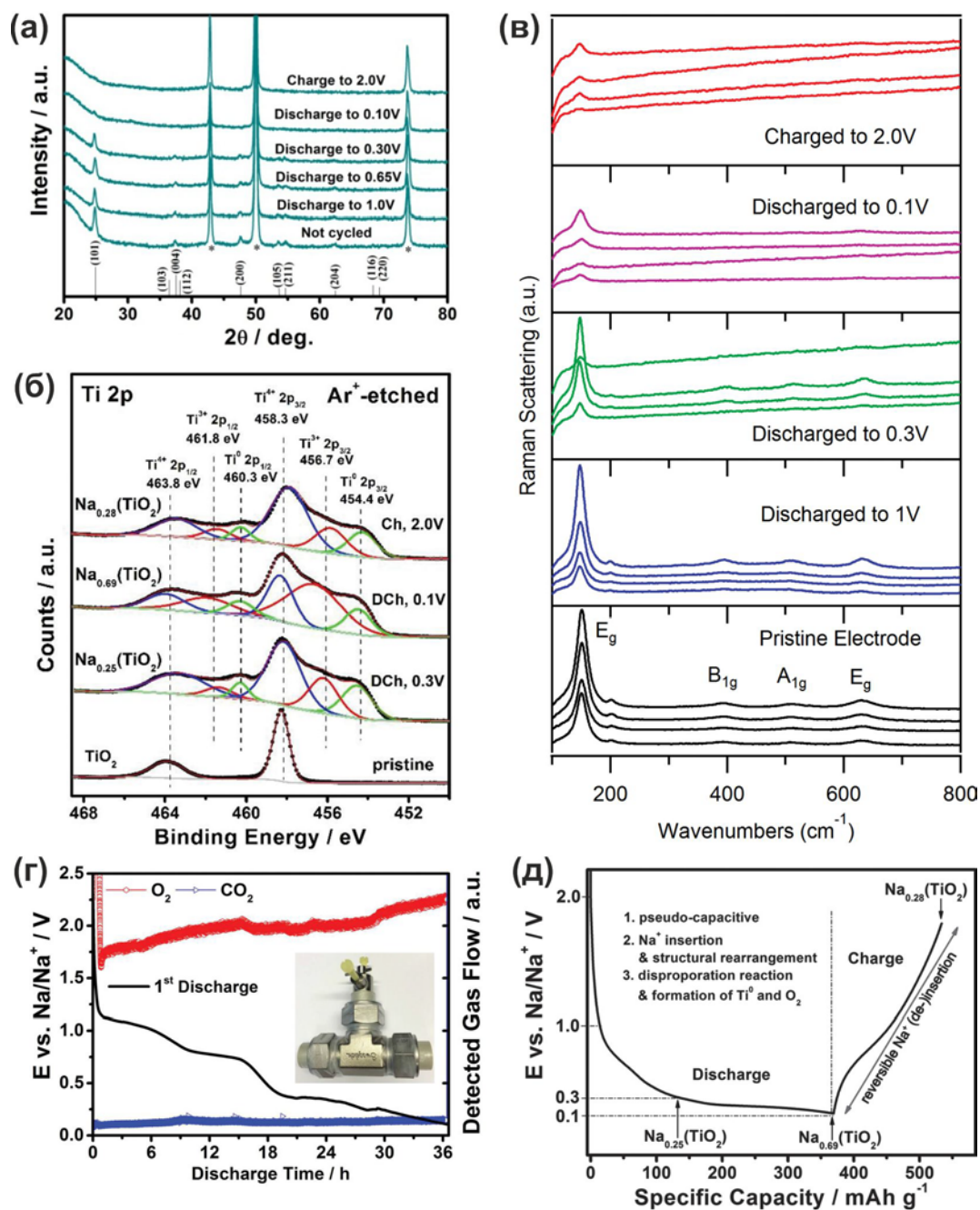


Рисунок 1.17 – Дифрактограммы (а) и КР-спектры (б), снятые *ex situ* для электродов из анатаза до и в ходе циклирования. Спектры Ti 2p, записанные в ходе *ex situ* РФЭС-экспериментов для электродов после ионного травления  $\text{Ar}^+$  (в). Анализ методом газовой хромато-масс-спектрометрии в режиме *in situ* газовой среды в натриевой полуячейке (на вставке) с электродом из анатаза в ходе начального натрирования (плотность тока  $\sim 11$  мА/г; напряжение отсечки 0,1 В) (г). Предполагаемый механизм накопления Na в анатазе с участием конверсионной реакции (д) [136].

### ***1.3.2 Последние достижения в создании анодных материалов на основе анатаза для натрий-ионных аккумуляторов***

К основным недостаткам анатаза при использовании в качестве электроактивного материала анода НИА, как и в случае с ЛИА, относят плохую электронную проводимость и замедленную диффузию ионов натрия. На решении этих проблем и сосредоточены основные усилия исследователей.

Контроль размера и формы частиц, соблюдение однородности гранулометрического состава относятся к традиционным способам улучшения характеристик электродных материалов. К зарекомендовавшим себя способам синтеза наноматериалов на основе  $\text{TiO}_2$  для натрий-ионных аккумуляторов относятся золь-гель, сольвотермальный и гидротермальный, гидролиз титансодержащих солей, электрохимическое анодирование. Так, в работе [138] сообщается о получении нанотрубок анатаза с внутренним диаметром  $\sim 92$  нм и толщиной стенок  $\sim 30$  нм путем анодного окисления титана. При использовании этого материала как электрода (без связующего и проводящей добавки) в натриевых ячейках получена емкость 190 мАч/г после 800 зарядно-разрядных циклов при плотности тока 1С. Схожие данные для массивов ориентированных нанотрубок анатаза, выращенных на титановой подложке, представлены в [139], на таком электроде на 600 цикле зарегистрирована удельная емкость 200 мАч/г.

Следующий вариант модификации анатаза для применения в обозначенном направлении связан с объединением с проводящими материалами, чаще всего с различными формами углерода. Так, в статьях [140–142] описаны материалы со структурой ядро/оболочка из анатаза и аморфного углерода. Как сообщается, покрытые слоем углерода нанотрубки  $\text{TiO}_2$ , полученные гидротермальным методом, имеют удельную емкость равную 160 мА·ч/г при токовой нагрузке 0,1С после 70 циклов и 64 мА·ч/г при 5С. Анатаз в форме наносфер, покрытых углеродным слоем, синтезированный золь-гель способом показал емкость на уровне 205 мА·ч/г при плотности тока 100 мА/г на 50 цикле и 94 мА·ч/г при 1 А/г после 2000 циклов. Наночастицы  $\text{TiO}_2@\text{C}$  размером 30–50 нм, полученные в

сольвотермальных условиях, в натриевых полужайках продемонстрировали удельную емкость 241 мА·ч/г при плотности тока 400 мА/г после 500 циклов. При высокой токовой нагрузке 6,4 А/г материал показал емкость 91 мА·ч/г. В работе [143] описан способ нанесения на эллипсоидообразные наночастицы анатаза диаметром 60–100 нм слоя допированного азотом аморфного углерода толщиной 2 нм. Удельная емкость электрода из такого материала составила 250 мА·ч/г при 0,25C на 200 цикле. При высокой токовой нагрузке 10C емкость материала составила 122 мА·ч/г после 3000 зарядно-разрядных циклов. В работе [129] сообщается о мезопористом материале на основе нанокристаллического  $\text{TiO}_2$  и аморфного углерода, полученном путем гидролиза  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$  с последующей конденсацией и использованием целлюлозы в качестве темплата. Материал показал стабильное циклирование с емкостью около 150 мА·ч/г после 100 циклов при 50 мА/г ( $\sim 0,15\text{C}$ ). При токовой нагрузке 2 А/г ( $\sim 6\text{C}$ ) емкость такого электрода составила приблизительно 40 мА·ч/г. Авторами исследования [144] микроволновым синтезом в сочетании с CVD (метод химического осаждения из газовой фазы) и гидротермальным методом получен композит из наночастиц анатаза размером 5–8 нм и N-допированных графеновых листов. Электрод из такого композита показал емкость около 250 мА·ч/г (после 100 цикла) и 140 мА·ч/г (после 25 цикла) при плотностях тока 100 мА/г и 1 А/г соответственно. В статье [145] предложен оригинальный способ синтеза 3D структуры из выращенных на подложке из Ni массивов никелевых стрежней, покрытых слоем  $\text{TiO}_2$  в форме анатаза. Как электродный материал для НИА образец показал удельную емкость 200 мА·ч/г после 100 циклов 95 мА·ч/г после 70 циклов при плотностях тока 50 мА/г и 5 А/г.

Помимо обозначенных способов модификации диоксида титана для применения в НИА, многообещающим является допирование примесями металлов и неметаллов. Действительно, электронные свойства оксидных соединений титана, зачастую, могут быть в значительной степени улучшены за счет наличия в структуре примесных или собственных дефектов, уровень которых располагается в их запрещенной зоне. Допирование определенными элементами может

способствовать увеличению устойчивости структуры (например, за счет расширения решетки при введении ионов с бóльшим, в сравнении с ионами в узлах решетки, радиусом) к натрированию и денатрированию. Так, в работе [146] отмечается положительное влияние допирования железом наноструктурированного  $\text{TiO}_2$ , полученного золь-гель способом, на его свойства. Установлено, что удельная емкость такого материала двукратно превышает этот параметр для недопированного образца, оставаясь равной приблизительно  $200 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$  (значение приведено для  $\text{TiO}_2$  допированного 5 % Fe) после 1150 циклов заряда/разряда при скорости  $0,15C$  ( $50 \text{ мА/г}$ ). При высокой плотности тока  $1 \text{ А/г}$  образец после 1000 циклов сохраняет 87 % от своего первоначального энергозапаса. Допирование  $\text{Fe}^{3+}$  вызывает локальные искажения решетки анатаза с увеличением объема элементарной ячейки. Для  $\text{TiO}_2\cdot\text{Fe}$  выявлено повышение электронной проводимости. В работе [147] исследованы свойства композита из углерода и допированного ионами  $\text{Zn}^{2+}$  нанокристаллического анатаза, синтезированного методом соосаждения. Продемонстрировано, что введение цинка приводит к увеличению электропроводности материала (на два порядка) за счет возникновения центров  $\text{Ti}^{3+}$ . Емкость, реализованная на электродах из  $\text{Ti}_{0,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_2/\text{C}$ , составила около  $160 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$  при токе  $5C$  после 100 циклов и  $117 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$  при  $10C$ . Сообщается об увеличении параметров решетки для  $\text{Zn}^{2+}$ -допированного оксида титана (за счет разницы в радиусах ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ ). Авторы исследования [132] сообщают о допированном ниобием  $\text{TiO}_2$  в форме неоднородных по гранулометрическому составу (100–300 нм в диаметре) сферических частиц, полученных золь-гель синтезом. Указано, что допирование  $\text{Nb}^{5+}$  (2 %) повышает электронную проводимость и увеличивает активность ионов  $\text{Na}^+$  в электрохимических процессах интеркаляции и деинтеркаляции, обеспечивая улучшенную циклируемость с более высокой обратимой емкостью ( $\sim 170$  против  $145 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$  при  $\sim 0,1C$  ( $33 \text{ мА/г}$ ) после 100 циклов) и повышенную устойчивость к токовым нагрузкам ( $\sim 109$  против  $55 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$  при  $4,9C$  ( $1650 \text{ мА/г}$ )). В статье [148] сделан вывод о возможности улучшения электрохимических характеристик анатаза в натрий-ионных аккумуляторах за счет введения бора в междоузлия.

$\text{TiO}_2\text{:B}$  в виде наночастиц диаметром 10–20 нм синтезирован гидротермальным способом. Показано увеличение удельной емкости  $\text{TiO}_2$  за счет допирования бором с 165 до 225  $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$  при плотности тока 0,1С. При скорости 2С емкость  $\text{TiO}_2\text{:B}$  составила 141  $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$  на 400 цикле (против  $\sim 93$   $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$  для недопированного  $\text{TiO}_2$ ). Авторы объясняют это тем, что при допировании бором формируются частицы меньшего размера, происходит расширение кристаллической решетки анатаза. В ходе натрирования/денатрирования  $\text{TiO}_2\text{:B}$  происходит его постепенная аморфизация. В этом случае бор предоставляет дополнительные активные центры для сорбции натрия. В работе [149] авторам удалось синтезировать композит на основе углеродных нановолокон, декорированных наночастицами анатаза допированного азотом (5,37 мас%). Продукт получен методом электроспиннинга. Удельная емкость композита составила 179  $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$  (почти двухкратный прирост по сравнению с недопированным образцом) после 1000 циклов заряда/разряда при токовой нагрузке 1 А/г. При высокой плотности тока, равной 5 А/г, материал все еще имел емкость на уровне 125  $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$  (недопированный – 43  $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ ). Зафиксированный результат объясняется улучшенной проводимостью допированного азотом анатаза и созданием активных азотных центров, сорбирующих ионы  $\text{Na}^+$ . Ряд работ [150–152] посвящен получению и исследованию для НИА т.н. самодопированного анатаза (содержащего центры  $\text{Ti}^{3+}$  и/или вакансии по кислороду), что достигается за счет восстановительной обработки в среде водорода. Среди полученных в этих работах материалов наилучшие характеристики продемонстрировала дефектная форма  $\text{TiO}_2$ , состоящая из наночастиц со средним размером 20 нм [152]. Этот материал показал емкость 100  $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$  при рекордной плотности тока 10 А/г. При умеренной токовой нагрузке 500  $\text{mA/г}$  удельная емкость дефектного  $\text{TiO}_2$  составила 198  $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$  с сохранением 80 % эффективности после 4500 зарядно-разрядных циклов.

Вышеизложенная информация о способах получения анодных материалов на основе анатаза с улучшенными характеристиками для натрий-ионных аккумуляторов обобщена в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Способ получения и характеристики некоторых материалов на основе анатаза как анодных для НИА

Материал	Удельная емкость, мА·ч/г	Токовая нагрузка	Максимальное количество циклов	Метод синтеза	Год публикации (ссылка)
Массивы нанотрубок TiO <sub>2</sub> на титановой подложке	190	1C	800	Электрохимическое анодирование	2014 ([138])
Наночастицы анатаза, покрытые N-допированным углеродом	250; 122	0,25C; 10C	3000	Гидротермальный синтез	2018 ([143])
Покрытые углеродом нанотрубки TiO <sub>2</sub>	160; 64	0,1C; 5C	70	Гидротермальный метод	2014 ([141])
Наночастицы TiO <sub>2</sub> @C	241; 91	1,2C; 19C	500	Сольвотермальный синтез	2017 ([142])
Наносферы TiO <sub>2</sub> , покрытые углеродом	205; 94	0,3C; 3C	2000	Золь-гель способ	2022 ([140])
Композит из наночастиц анатаза и N-допированного графена	250; 140	0,3C; 3C	100	Микроволновой синтез в сочетании с CVD	2014 ([144])
Композит из нанокристаллического TiO <sub>2</sub> и углерода	150; 40	0,15C; 6C	100	Гидролиз титансодержащих солей	2013 ([129])

Окончание таблицы 1.4

Материал	Удельная емкость, мА·ч/г	Токовая нагрузка	Максимальное количество циклов	Метод синтеза	Год публикации (ссылка)
Выращенные на подложке из Ni массивы никелевых стрижней, покрытых слоем TiO <sub>2</sub>	200; 95	0,15C; 15C	100	Атомно-слоевое напыление TiO <sub>2</sub> на Ni- матрицу	2015 ([145])
Наноструктурированный TiO <sub>2</sub> :Fe	200	0,15C	1150	Золь-гель синтез	2023 ([146])
Нанокристаллический TiO <sub>2</sub> :Zn	160; 117	5C; 10C	100	Соосаждение	2017 ([147])
Наносферы TiO <sub>2</sub> :Nb	170; 109	0,1C; 4,9C	100	Золь-гель метод	2015 ([132])
Наночастицы TiO <sub>2</sub> :B	225; 141	0,1C; 2C	400	Гидротермальный синтез	2016 ([148])
TiO <sub>2</sub> :N на углеродных волокнах	179; 125	3C; 15C	1000	Электроспиннинг	2018 ([149])
Наночастицы TiO <sub>2-δ</sub>	100; 198	30C; 1,5C	4500	Восстановление водородом	2021 ([152])



## 1.4 Анализ литературных данных и постановка задачи исследования

Исходя из анализа литературных данных, диоксид титана со структурой анатаза является перспективной альтернативой графиту и пентатитанату лития в качестве материала для отрицательного электрода металл-ионных аккумуляторов. На сегодняшний день имеется большое количество работ, посвященных использованию диоксида титана со структурой анатаза в качестве анодного материала как для литий-ионных, так и натрий-ионных аккумуляторов. В изученных работах описаны различные способы получения и модифицирования (включая, допирование) анатаза. В то же время большая вариативность при выборе элементов на роль допантов и их комбинаций при осуществлении содопирования в совокупности с различными методами синтеза, направленных на получение наноразмерных материалов, оставляют простор для продолжения исследований в рамках данной тематики. В частности, нет работ, посвященных исследованию  $\text{TiO}_2$  в модификации анатаза, допированного цирконием и гафнием, содопированного цирконием и фтором, в качестве анода для ЛИА и НИА.

В связи с вышеизложенным представляется целесообразным разработка способов получения наноматериалов на основе диоксида титана в кристаллической модификации анатаз, а так же, выработка решений и путей их модифицирования с целью улучшения характеристик при использовании в качестве анодных материалов литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

Для достижения заявленной цели необходимо решить следующие задачи:

- разработать методы синтеза допированного ионами металлов (цирконий и гафний) и неметаллов (фтор)  $\text{TiO}_2$  со структурой анатаз наноразмерного диапазона;
- изучить электрофизические и электрохимические свойства модифицированных титан-оксидных наноматериалов во взаимосвязи с типом и концентрацией допирующего(их) агента(ов);
- исследовать электрохимические характеристики синтезированных нанокристаллических материалов на основе содержащего примеси металлов и

неметаллов  $\text{TiO}_2$  в качестве активной составляющей для отрицательного электрода в литиевых и натриевых полужачейках.

## ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Синтез наноматериалов на основе $\text{TiO}_2$ в модификации анатаза

Для синтеза в рамках настоящей работы использовали следующие реактивы:  $\text{TiCl}_4$  (о.с.ч.; «Компонент-реактив», Россия),  $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.; «Реахим», Россия),  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.; «Унихим», Россия),  $\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}$  (ч.д.а.; «Вектон», Россия), 36 % раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  («Инновация», Россия),  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (ч; «Унихим», Россия),  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ .

$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  получен в лаборатории переработки минерального сырья (ИХ ДВО РАН) под руководством д.х.н., профессора М.А. Медкова осаждением гидроксида циркония из  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrO}_2\text{Cl}_2$  раствором аммиака с последующей промывкой деионизированной  $\text{H}_2\text{O}$  и твердофазным смешением с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  при нагреве.

В роли темплата применяли активированное углеродное волокно Бусофит Т055 («СветлогорскХимволокно», Беларусь) с удельной площадью поверхности 1100–1300  $\text{м}^2/\text{г}$  и предельным объемом сорбционного пространства, определенного по парам бензола, 0,55–0,64  $\text{см}^3/\text{г}$ . Поскольку исходное волокно содержало кремний, перед использованием в синтезе проводили дополнительную операцию его очистки путем автоклавной обработки при 130 °С в растворе  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Это позволило снизить содержание кремния примерно в 30 раз (по данным ЭДС).

Прочие вещества и материалы, используемые для проведения исследований:  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  (ч.; «Экос-1», Россия),  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (х.ч.; «Экос-1», Россия),  $\text{BaSO}_4$  (о.с.ч.; «Nacalai Tesque», Япония), *N*-метилпирролидон (ч.д.а.; «Экос-1», Россия), поливинилиденфторид (ч.д.а.; «Alfa Aesar», США), ацетиленовая сажа марки Super P (х.ч.; «Alfa Aesar», США), металлический литий (не менее 99,9 %; «Литий-элемент», Россия), материал Celgard 2325 («Celgard», США), аргон газообразный (не ниже 99,998 %), дистиллированная  $\text{H}_2\text{O}$  (~ 200  $\text{кОм} \cdot \text{см}$ ), "ультрачистая" вода Milli-Q (~ 18,2  $\text{МОм} \cdot \text{см}$ ).

Следующее лабораторное оборудование задействовали для проведения синтеза материалов:

- аналитические весы AW-320 («Shimadzu», Япония);
- лабораторные весы UW2200H («Shimadzu», Япония);
- ультразвуковые ванны RK 31 и RK 100 («Bandelin», Германия);
- ультразвуковой гомогенизатор Sonoplus HD 3200 («Bandelin», Германия);
- деионизатор воды 10 VS-M («Prodeion», Россия);
- система очистки воды Milli-Q («Millipore», США);
- установка для очистки образцов от органического углерода в плазме аргон-кислород Plasma Cleaner Model 1020 («Fischione», США) (НИЦ "Курчатовский институт", г. Москва);
- магнитные мешалки с подогревом C-Mag HS 7 («IKA», Китай);
- настольный вакуумируемый смеситель SFM-4 («MTI», США);
- центрифуга 5804R с охлаждением («Eppendorf», Великобритания);
- планетарная мельница Pulverisette-7 («Fritch», Германия);
- вакуумируемая сушильная печь DZF-6020-110P («MTI», США) и UT-4630V («ULAB», Китай);
- муфельные печи B180 («Nabertherm», Германия) с программируемым нагревом;
- Печь трубчатая STG-60-12 («SAFTherm», Китай)
- сушильные шкафы FD 53 («Binder», Германия) и UF55 («Mettmert», Германия).

Синтез образцов  $\text{TiO}_2$  в модификации анатаза, допированного гафнием ( $\text{TiO}_2\text{:Hf}$ ) и цирконием ( $\text{TiO}_2\text{:Zr}$ ), содопированного цирконием и фтором проводили с использованием золь-гель метода в присутствии темплата.

Золь готовили путем последовательного смешения 0,5 мл  $\text{TiCl}_4$ , допирующего реагента, взятого в определенных количествах, 6 мл перекиси водорода и 60 г карбамида в 1 л дистиллированной  $\text{H}_2\text{O}$ . 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  $\text{TiCl}_4$  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 темплати проводили путем экспозиции в атмосфере воздуха при температуре 500 °С в течение 2 ч.

Допирование диоксида титана проводили с использованием  $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , которые вводили в реакционную среду в количестве, обеспечивающем следующие атомные соотношения примесного металла к титану (в скобках указано обозначение образцов):

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

При синтезе допированного совместно цирконием и фтором  $\text{TiO}_2$ , допирующий агент,  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ , добавляли в таких количествах, чтобы обеспечить атомное соотношение  $\text{Zr/Ti}$  равное 0,03 (sTZ-3-F).

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

## 2.2 Оборудование и методы исследования материалов

Изучение морфологии, элементного и фазового состава, особенностей кристаллической структуры материалов, размера частиц и электропроводности материалов проводили с использованием оборудования:

- просвечивающий электронный микроскоп Titan 80-300 («ThermoFisher», США) с пробкорректором для коррекции сферических аберраций (НИЦ "Курчатовский институт", г. Москва).
- просвечивающий электронный микроскоп Libra 200FE («Carl Zeiss», Германия) (ЦКП ДВЦЭМ, г. Владивосток);
- электронный сканирующий микроскоп Merlin («Carl Zeiss», Германия) (ЦКП БТГИ, г. Владивосток);

- электронный сканирующий микроскоп высокого разрешения S5500 («Hitachi», Япония) с приставкой для сканирующей просвечивающей микроскопии и энергодисперсионным спектрометром Thermo Scientific EDX («Thermo Fisher Scientific», США);
- сканирующие электронные микроскопы-микроанализаторы Versa 3D SEM («FEI», США) и TM-3000 («Hitachi», Япония);
- рентгеновские дифрактометры D8-Advance («Bruker», Германия) и Stadi P («Stoe», Германия);
- система для анализа площади поверхности и исследования пористой структуры материалов ASAP 2020 V3.04 H («Micromeritics», США);
- Электронный спектрометр SPECS (Германия) с полусферическим анализатором Phoibos-150 для исследования поверхностных слоев методом РФЭС;
- КР спектрометр RFS-100/S («Bruker», Германия);
- термогравиметрический/дифференциально-термический анализатор DTG–60H («Shimadzu», Япония);
- элементный CHNS-анализатор EA 3000 («Eurovector», Италия);
- спектрофотометр UV2600 («Shimadzu», Япония) с интегрирующей сферой ISR-2600Plus;
- анализатор импеданса и амплитудно-фазовых характеристик Impedance/Gain-Phase Analyzer SI 1260 и Dielectric Interface 1296 фирмы («Solartron», Великобритания).

### ***2.2.1 Методы электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии***

Морфология синтезируемых материалов исследовалась методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), в том числе высокого разрешения (ВРПЭМ) в различных режимах амплитудного и дифракционного контраста.

Исследования методом СЭМ и ПЭМ выполняли соответственно на электронном сканирующем микроскопе S5500 («Hitachi», Япония) при разном ускоряющем напряжении и просвечивающем электронном микроскопе Libra 200FE («Carl Zeiss», Германия; ЦКП «Дальневосточный центр электронной микроскопии» в ННЦМБ ДВО РАН г. Владивосток) при 200 кВ. Для СЭМ материал полученных образцов наносили на токопроводящий углеродный слой. Образцы для ПЭМ готовили путём перетирания порошков в агатовой ступке с добавлением этанола. Затем каплю суспензии наносили на медную сетку и высушивали на воздухе.

ВРПЭМ-исследования проводили в лаборатории электронной микроскопии НИЦ "Курчатовский институт" с использованием электронного микроскопа Titan 80-300 («ThermoFisher», США), оснащенного корректором сферической аберрации зонда и CCD-камерой, при ускоряющем напряжении 300 кВ. Визуализация решетки с высоким разрешением методом ВСПЭМ в темнопольном режиме, обладающим Z-контрастом, выполнена с использованием высокоуглового кольцевого детектора рассеянных электронов. Для уточнения фазового состава исследуемых образцов записывали картины микродифракции электронов. Пробоподготовка заключалась в следующем: 1) диспергирование образцов в течение 5 мин в ультразвуковой ванне в деионизированной воде (получена с использованием системы очистки Milli-Q («Millipore», США)); 2) нанесение капли суспензии на медную сетку с углеродным покрытием; 3) обработка в течение 20 с в плазмоочистителе Model 1020 («Fischione», США) с использованием газовой смеси Ar/O<sub>2</sub> для уменьшения загрязненности углеводородами.

Для обработки и анализа изображений использовали следующее программное обеспечение: Paint.NET («Microsoft», США), Digital micrograph («Gatan», США), ImageJ («NIH», США).

Элементный состав изучали методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на микроскопах, оснащённых энергодисперсионными спектрометрами, таких как Merlin («Carl Zeiss», Германия; ЦКП «Биотехнология и генетическая инженерия» на базе БПИ ДВО РАН г. Владивосток) со спектрометром Inca Energy

X-Max («Oxford Instruments plc.» Великобритания), TM3000 («Hitachi», Япония) с приставкой Quantax 70 («Bruker», Германия), Versa 3D SEM («FEI», США), оборудованном кремниевым дрейфовым детектором Octane-plus («EDAX», США).

### ***2.2.2 Метод низкотемпературной адсорбции–десорбции азота***

Текстурные характеристики определяли по изотермам низкотемпературной адсорбции и десорбции азота при 77 К на приборе ASAP 2020 V3.04 Н («Micrometrics», США). Перед проведением измерений образцы подвергались дегазации выдержкой при 0,133 Па в течение 4 ч при 200 °С.

По изотерме адсорбции определяли удельную площадь поверхности по методу Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ). Удельный объем пор также определяли по адсорбционной ветви при значении  $p/p_0 = 0,92$ .

Методом Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ) рассчитывали средний диаметр пор по изотерме десорбции.

### ***2.2.3 Метод рентгеновской дифракции***

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли в ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований» (ИХ ДВО РАН, г. Владивосток) на дифрактометрах D8-Advance (Ni-фильтр, линейный детектор X'celerator) фирмы «Bruker» (Германия) и Stadi P (Ni-фильтр, линейный детектор X'celerator) производства «Stoe» (Германия) в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении в фокусной геометрии Брэгга–Брентано (съемка на отражение) в интервале углов  $2\theta$  от 5 до 90°.

Идентификацию кристаллических фаз в образцах выполняли путем расшифровки экспериментальных дифрактограмм в программе Diffra<sup>plus</sup> Eva («Bruker», Германия) с привлечением картотеки JCPDS PDF-2 (2015 г.).

Уточнение параметров кристаллической структуры осуществляли методом наименьших квадратов и по Ритвельду в программных пакетах Diffra<sup>plus</sup> Eva и FullProf [153,154] соответственно.



Уточнение методом наименьших квадратов заключается в подборе таких параметров элементарной ячейки, чтобы сумма квадратов случайных отклонений была наименьшей. Вначале экспериментально определяли значения межплоскостных расстояний дифракционных максимумов. Причем, набор анализируемых линий не менее, чем в три раза превосходил число определяемых параметров. После этого выполняли индентирование рентгеновской дифрактограммы (приписывание рефлексам индексов  $hkl$ ) путем сопоставления с эталонными, содержащимися в картотеке PDF-2. Постоянные решетки рассчитывали, пользуясь выражением квадратичной формы для тетрагональной сингонии (анатаз кристаллизуется в тетрагональной сингонии):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (2.1)$$

#### ***2.2.4 Спектроскопия комбинационного рассеяния света***

Спектры комбинационного рассеяния света (КР) материалов записывали на Фурье-Раман спектрометре RFS-100/S («Bruker», Германия) с детектором на основе Ge в диапазоне волновых чисел от 50 до 1000  $\text{см}^{-1}$  (разрешение – 2  $\text{см}^{-1}$ ). В качестве источника возбуждения использовали излучение лазера мощностью 100 мВт на легированном неодимом алюмо-иттриевом гранате (Nd:YAG) с длиной волны 1064 нм. Обработку спектров выполняли в программном пакете PeakFit («Systat Software», США).

#### ***2.2.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия***

Химическое состояние атомов и содержание оценивали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью системы SPECS (Германия) с полусферическим анализатором Phoibos-150. Первичным источником возбуждения выступало Mg  $K_{\alpha}$ -излучение. Энергия пропускания анализатора составляла 50 эВ. Регистрацию спектров осуществляли при напряжении на аноде 10 кВ и токе эмиссии 20 мА. Вакуум в энергоанализаторе

спектрометра поддерживали на уровне  $6 \cdot 10^{-8}$  Торр. Обзорный спектр записывали с шагом развертки 1 эВ, спектры высокого разрешения – с шагом 0,1 эВ. Калибровку спектров проводили по линии C 1s углеводородов, энергия связи которой полагалась равной 285,0 эВ.

### **2.2.6 Термогравиметрический анализ**

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводился на дериватографе DTG-60H («Shimadzu», Япония). Исследования проводили в атмосфере воздуха при скорости нагрева 5 °C/мин от комнатной температуры до 1000 °C.

### **2.2.7 Элементный анализ CHNS**

Элементный анализ органических веществ (CHNS) осуществляли на анализаторе EA3000 («Eurovector», Италия). Предварительно образцы взвешивали на аналитических весах AW-320 («Shimadzu», Япония). Для проведения количественных измерений и оценки полученных данных использовали программное обеспечение Callidus 4.1 («Eurovector SpA», Italy).

### **2.2.8 Спектрофотометрия**

Электронные свойства материалов изучали с помощью метода спектрофотометрии. Спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях (УФ-Вид) регистрировали в координатах  $A$  (оптическая плотность анализируемой среды) от  $\lambda$  (длина волны электромагнитного излучения) на спектрофотометре UV2600 («Shimadzu», Япония) с интегрирующей сферой ISR-2600Plus при комнатной температуре в диапазоне длин волн 200–800 нм со спектральной шириной щели 1 нм и шагом сканирования 1 нм. В роли непоглощающего стандарта использовали сульфат бария. Исследования выполняли в режиме диффузного отражения, при котором осуществляется регистрация излучения частично отраженного и/или рассеянного (т.е. непоглощенного) образцом.

Ширину запрещенной зоны ( $E_g$ ) определяли по методу Тауца для случая непрямых разрешенных переходов с использованием модели Кубелки–Мунка:

$$(F(R_\infty) \cdot \hbar\omega)^{1/2} = B(\hbar\omega - E_g), \quad (2.2)$$

где  $F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty$  – функция Кубелки–Мунка,  $R_\infty = 10^{-A}$  – интенсивность диффузного отражения анализируемым материалом относительно непоглощающего стандарта,  $\hbar$  – приведённая (редуцированная) постоянная Планка,  $\omega$  – круговая частота фотона,  $B$  – константа.

Для этого оптические спектры поглощения перестраивали в координатах  $(F(R_\infty) \cdot \hbar\omega)^{1/2}$  от  $\hbar\omega$ . Затем линейный участок кривой на таких графиках экстраполировали до пересечения с осью абсцисс. Точка пересечения и отвечала величине  $E_g$ .

### **2.2.10 Электрохимическая импедансная спектроскопия**

Электропроводность образцов определяли при комнатной температуре методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) с использованием комплекса, включающего анализатор частотного отклика Impedance/Gain-Phase Analyzer SI 1260 и Dielectric Interface 1296 фирмы «Solartron» (Великобритания). Перед этим материалы спрессовывали в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 0,4–0,5 мм, а для обеспечения электрического контакта использовали серебряную токопроводящую пасту. Измерения проводили в частотном диапазоне от 1 до  $4 \cdot 10^6$  Гц, амплитуда возбуждающего сигнала составляла 0,5 В. Объемное сопротивление рассчитывали из высокочастотной области спектра с использованием метода эквивалентных электрических схем (ЭЭС). Моделирование экспериментальных импедансных спектров осуществляли с использованием параллельной  $RC$ -цепочки в программном пакете ZView («Scribner Associates», США/Канада).

## **2.3 Подготовка экспериментальных ячеек и электрохимические испытания**

Для подготовки экспериментальных ячеек и проведения электрохимических испытаний использовали следующее оборудование:

- перчаточный бокс VBOX PRO («Vilitek», Россия) с системой газоочистки;
- формирователь электродных слоев MSK-AFA-III («MTI», США) для равномерного нанесения (намазки) на токосъемник электродных композиций, определенной (задаваемой оператором) толщины;
- ручной штамповочный инструмент GN-CP20 («Gelon», Китай) для вырубки электродных дисков;
- гидравлический пресс C3851 («Carver», США);
- прецизионный электронный пресс прокатки GN-MR-100 («Gelon», Китай);
- двухэлектродные ячейки ECC-STD («El-Cell», Франция) и STC-19 («MTI», США)
- система Analytical Celltest System («Solartron», Великобритания), включающая 8 независимых потенциостатов/гальваностатов 1470E и 4 анализатора частотного отклика 1455FRA;
- многоканальный потенциостат-гальваностат P-20X8 («Electrochemical instruments», Россия).

На рисунке 2.1 изображена схематически процедура изготовления электродов и сборки ячеек.

Рабочие электроды изготавливали согласно стандартной намазной методике (Doctor Blade). Электродную массу готовили путем последовательного поочередного смешения в *N*-метилпирролидоне поливинилиденфторида (в роли связующего), ацетиленовой сажи марки Super P (в качестве электропроводной добавки) и активного вещества. В ряде случаев электродная композиция включала добавку Tuball™ Batt NMP (0,4 %) от «OCSiAl» (Россия). Соотношение компонентов электродной массы варьировали в зависимости от целей эксперимента. Смешение компонентов осуществляли с помощью смесителя SFM-4 («MTI», США) или планетарной мельницы Pulverisette-7 («Fritch», Германия) с использованием стаканов и шаров из оксида циркония (скорость вращения – 100 об/мин, время процедуры – 30 мин, количество процедур – 3). С помощью автоматического устройства MSK-AFA-III («MTI», США) массу наносили равномерным слоем заданной толщины (70–100 мкм) на медный или алюминиевый

токосяемник в виде фольги (толщина 9 и 15 мкм соответственно). Сформированный таким образом электродный лист подвергали сушке при 60 °С 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. Перед помещением в бокс электродные диски термообработывали в вакууме при 110 °С в течение 12 ч.



Рисунок 2.1 – Схема подготовка экспериментальных ячеек

Сборку электрохимических ячеек выполняли в заполненном аргоном ( $O_2$ ,  $H_2O$  < 2 мд) перчаточном боксе VBOX PRO («Вилитек», Россия). Для этого использовали корпуса форм-фактора CR2025 и CR2032 или лабораторные ячейки ECC-STD от «EI-Cell» (Франция) и STC-19 от «MTI Corp» (США). 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 Whattman (для НИА), пропитанный раствором электролита. В случае ЛИА в качестве электролита применяли следующие коммерческие составы: 1 М раствор  $LiPF_6$  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 1470Е («Solartron», Великобритания) и Р-20Х8 («Electrochemical instruments», Россия) при комнатной температуре. Условия экспериментов задавали с помощью входящего в комплект поставки программного обеспечения: CellTest и ES8 соответственно. Зарядно-разрядные испытания выполняли в гальваностатическом режиме при различных токовых нагрузках в следующих диапазонах потенциалов: 0,7–3,0 или 1,0–3,0 В отн.  $\text{Li/Li}^+$  и 0,01–2,5 В отн.  $\text{Na/Na}^+$ . Для облегчения восприятия терминами «заряд» и «разряд» в данной работе обозначены соответственно процессы интеркаляции и деинтеркаляции ионов  $\text{Li}^+$  или  $\text{Na}^+$  в/из  $\text{TiO}_2$ . Циклические вольтамперограммы (ЦВ) регистрировали при скорости развертки потенциала 0,1–1 мВ/с в интервале между 0,7 и 3,0 В. Импедансные спектры полуячеек записывали на анализаторе частотного отклика 1455 («Solartron», Великобритания) при потенциале разомкнутой цепи. Исследования проводили в диапазоне частот ( $f$ ) от 1 МГц до 10 мГц при амплитуде возмущающего сигнала, равной 10 мВ. Моделирование данных ЭИС осуществляли с использованием программного обеспечения ZView, значение критерия  $\chi^2$  всех спектров в настоящей работе не превышало  $10^{-3}$ .

### ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ ИЗОВАЛЕНТНОГО КАТИОННОГО ДОПИРОВАНИЯ И СМЕШАННОГО КАТИОННО-АНИОННОГО СОДОПИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ДИОКСИДА ТИТАНА В ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

#### 3.1 Допированный гафнием диоксид титана

С целью изучения влияния изовалентного катионного замещения титана гафнием на свойства диоксида титана в модификации анатаза как анодного материала для ЛИА были синтезированы (как описано в пп. 2.1 Главы 2) и исследованы образцы  $\text{TiO}_2\text{:Hf}$  с различным содержанием допанта, а именно (в величинах атомного соотношения  $\text{Hf/Ti}$ ) 0,01 (sTH-1), 0,03 (sTH-2), 0,05 (sTH-3) и 0,10 (sTH-4) [155–157].

##### 3.1.1 Структура, состав и морфология

Согласно СЭМ-исследованиям, все синтезированные таким способом материалы обладают в целом схожей морфологией. В качестве примера на рисунке 3.1 представлены микрофотографии в различном масштабе, характеризующие микроструктуру поверхности образца sTH-3. Из этих данных следует, что материал имеет иерархически организованную двухуровневую архитектуру. Так, на первом уровне (микро) иерархии sTH-3 образован трубками длиной, в основном, от 5 до 50 мкм (рисунок 3.1а), хотя некоторые из трубок имеют длину вплоть до 300 мкм. Наружный диаметр этих микротрубок варьируется в диапазоне 2–5 мкм (рисунок 3.1б). Далее, как видно из рисунка 3.1в микротрубки наноструктурированы, их стенки состоят из наночастиц (второй уровень (нано) иерархии).

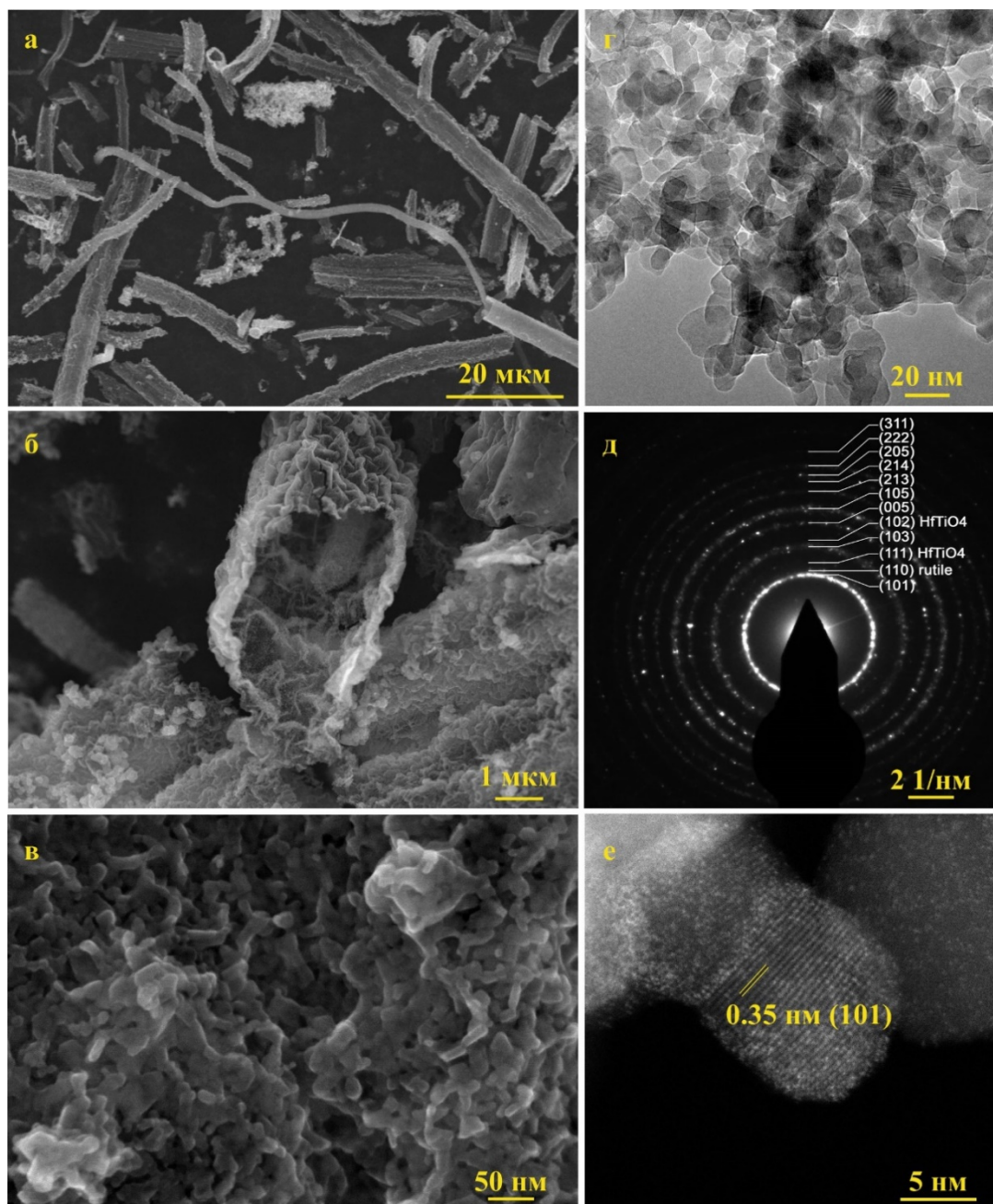


Рисунок 3.1 – СЭМ-микрофотографии при различном увеличении (а, б, в), светлопольное ПЭМ-изображение (г), электронная дифрактограмма (д) и темнопольное ВРПЭМ-изображение (е) для материала sTN-3

Для более глубокого изучения морфологии, образец sTN-3 исследовали с применением просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. На ПЭМ-изображениях (рисунок 3.1г) видно, что наночастицы имеют близкую к сферической форму, их средний диаметр составляет 15–20 нм. Эти же данные показывают наличие пор в микротрубках (многочисленные поры между наночастицами). Последнее согласуется с результатами адсорбционных



измерений. Так, согласно этим данным для недопированного диоксида титана объем пор составляет  $0,29 \text{ см}^3/\text{г}$ , средний диаметр пор – около  $1,5 \text{ нм}$ . Для образца sTH-3 объемом пор и их средний диаметр –  $0,37 \text{ см}^3/\text{г}$  и  $3,2 \text{ нм}$  соответственно. Удельная площадь поверхности немодифицированного  $\text{TiO}_2$  составляет приблизительно  $80 \text{ м}^2/\text{г}$ , а образца sTH-3 – около  $90 \text{ м}^2/\text{г}$ . Возможно, наблюдаемая эволюция текстуры диоксида титана при допировании обусловлена влиянием гафния на процесс агломерации наночастиц в процессе термообработки на финальной стадии синтеза.

На дифрактограмме (рисунок 3.1д), полученной методом дифракции электронов в выбранной области (англ. Selected area electron diffraction, сокр. SAED) образца sTH-3, обнаружены рефлексы от плоскостей (101), (103), (005), (105), (213), (214), (205), (222) и (311) диоксида титана со структурой анатаза. Наличие дифракционного кольца, соответствующего отражению от плоскости (110) рутила с межплоскостным расстоянием  $0,32 \text{ нм}$ , указывает на его присутствие в качестве примеси. Наличие слабоинтенсивных отражений с межплоскостными расстояниями  $2,89$  и  $2,22 \text{ нм}$  можно отнести к плоскостям (111) и (102)  $\text{HfTiO}_4$ . Принимая в расчет появление следов титаната гафния в образце sTH-3, дальнейшее увеличение уровня допирования с соотношением  $\text{Hf}/\text{Ti} > 0,05$  представляется нецелесообразным.

На изображении, полученном с высоким разрешением в сканирующем просвечивающем режиме с применением широкоугольного кольцевого темнопольного детектора (англ. High-angle annular dark-field imaging, сокр. HAADF) (рисунок 3.1е), можно наблюдать межплоскостное расстояние  $0,35 \text{ нм}$ , относящееся к плоскости (101) анатаза.

Как известно, визуализация с использованием широкоугольного детектора темного поля чувствительна к величине атомного номера элементов (контраст на изображениях пропорционален  $Z^2$ ). Следовательно, из-за большой разницы в атомных номерах ( $Z_{\text{Hf}} = 72$  и  $Z_{\text{Ti}} = 22$ ) атомы Hf на таких изображениях будут выглядеть ярче атомов Ti. Действительно как видно из рисунка 3.2а ВРПЭМ-изображение sTH-3 в режиме Z-контраста образца sTH-3 имеет яркостную

неравномерность. Для лучшей наглядности на рисунке 3.2а на вставке с большим увеличением один из участков с неравномерностью яркости выделен желтым кружком. Здесь же приведен фрагмент кристаллической решетки анатаза. Как следует из этих данных в ряде случаев атомы более тяжелого элемента (очевидно гафния) занимают позиции титана в структуре анатаза.

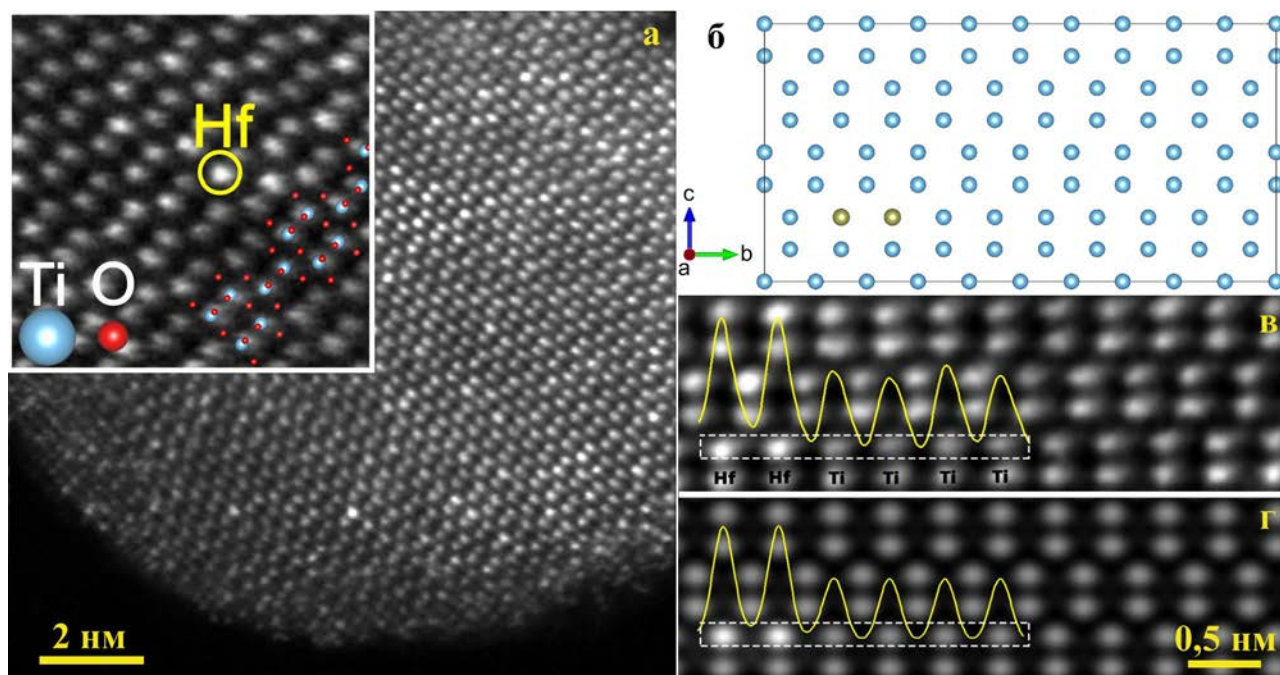


Рисунок 3.2 – ВРПЭМ-изображение в ориентации (100) в режиме Z-контраста для образца sTH-3 (а) и его увеличенный фрагмент (вставка) с отмеченным участком неравномерной яркости, модель структуры анатаза в ориентации (100) с атомами гафния в позициях титана (б), экспериментальное (в) и смоделированное (г) широкоугольные темнопольные изображения ВРПЭМ с профилями интенсивности (светлые пятна формируют колонки атомов Ti и Hf, атомы O не отображены)

С целью подтверждения сделанных наблюдений, далее, проводили компьютерное моделирование расчетного изображения с параметрами, соответствующими таковым в реальном эксперименте. С этой целью была сгенерирована модель структуры анатаза с ориентацией (100), включающая 95 атомов титана, в позициях двух из которых помещали атомы гафния (рисунок 3.2б). На рисунках 3.2в и 3.2г соответственно, представлены изображения, полученные в ходе эксперимента и модельных расчетов (атомные колонки на них направлены вдоль кристаллографической оси  $c$ ). Как видно, профили интенсивности

экспериментального и смоделированного изображений соответствуют по величине, что говорит о верно подобранных параметрах расчета. Т.е. данные, полученные при моделировании, согласуются с экспериментальными, и подтверждают встраивание атомов гафния в катионную подрешетку анатаза в позиции титана.

Картирование по элементам методом энергодисперсионного рентгеновского анализа показало однородное распределение Ti, Hf и O на поверхности микротрубок для sTH-3 (рисунок 3.3). Согласно данным ЭДС атомное отношение Hf к Ti для исследуемого образца составляет 0,047, что близко к расчётному значению (0,05). Стоит отметить, что во всех исследуемых образцах  $\text{TiO}_2$  обнаружены следы кремния ( $1,8 \pm 0,2$  ат.%). Причиной присутствия примесного Si в продуктах является его наличие в составе углеродного волокна марки Бусофит-T055, используемого при синтезе в качестве темплата, и неполное удаление в результате предварительной очистки.

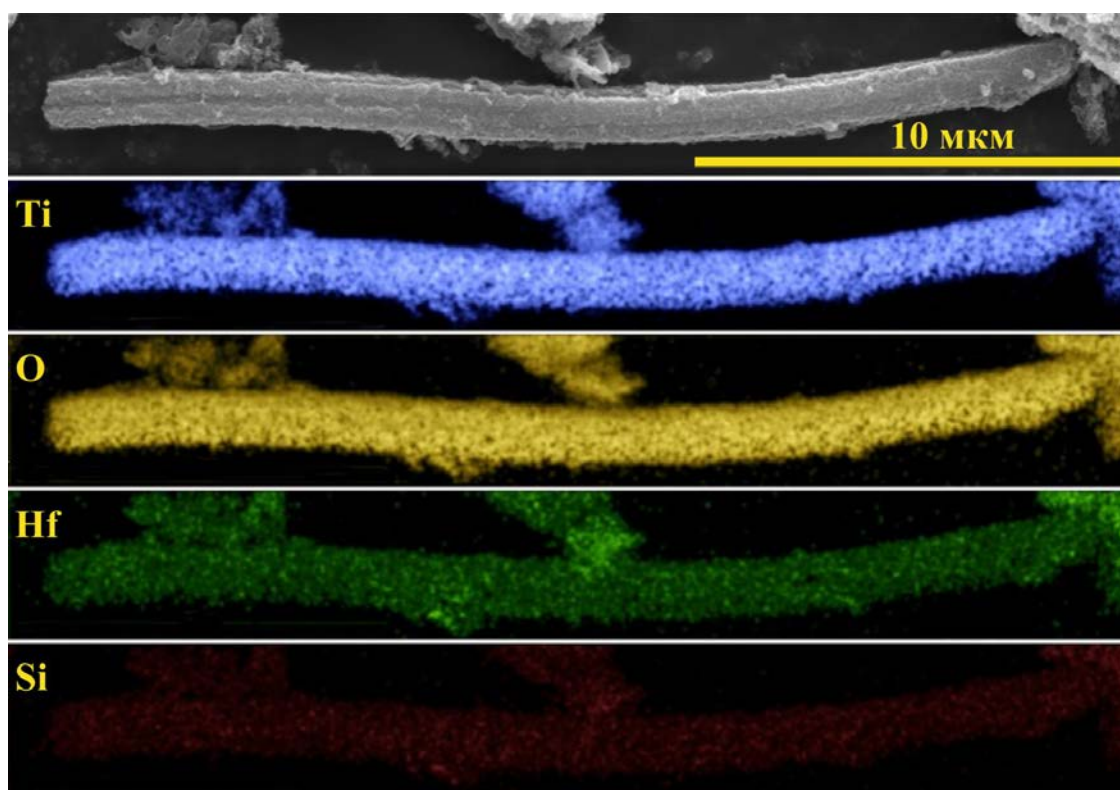


Рисунок 3.3 – Карты распределения элементов в образце sTH-3

Результаты исследования состава поверхностных слоев образца sТН-3 методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии представлены на рисунке 3.4. Обзорный спектр РФЭС (рисунок 3.4а) показывает наличие в материале элементов Ti, O, Hf и C, что соответствует данными энергодисперсионной спектроскопии.

Отсутствие в спектре сигнала от Si может объясняться расположением кремния в объеме материала, а не на поверхности. Спектр высокого разрешения Ti 2p (рисунок 3.4б) представлен дублетом Ti 2p<sub>3/2</sub> (459,1 эВ) и Ti 2p<sub>1/2</sub> (464,8 эВ), со спин-орбитальным расщеплением 5,7 эВ, что характерно для титана в степени окисления +4 [158]. Обработка спектров фотоэмиссии с уровня O 1s (рисунок 3.4в) позволяет выявить два пика: с энергией связи 530,6 эВ, относящийся к кислороду диоксида титана [159], и 532,5 эВ, отвечающий хемосорбированной воде и группам C–O, O=C–O [85]. Спектр высокого разрешения Hf 4f (рисунок 3.4г) имеет пики Hf 4f<sub>7/2</sub> при 16,8 эВ и Hf 4f<sub>5/2</sub> при 18,4 эВ, что свидетельствует о нахождении гафния в степени окисления +4 [160]. Анализ спектра C 1s (рисунок 3.4д) показывает, что пик углерода состоит из нескольких компонент. Так энергии связи 287,3 и 289,5 эВ соответствуют углероду, входящему в состав C=O и C–O групп соответственно [85], а компонента при 285,0 эВ отвечает связям C–C и C–H [161].

Количественные данные по химическому составу образца sТН-3 методом РФЭС представлены в таблице 3.1. Согласно полученным результатам соотношение O/(Ti+Hf) близко к 2. Атомное отношение Hf/Ti в sТН-3 по данным РФЭС составляет 0,054, что согласуется с расчётным значением и результатами энергодисперсионной спектроскопии.

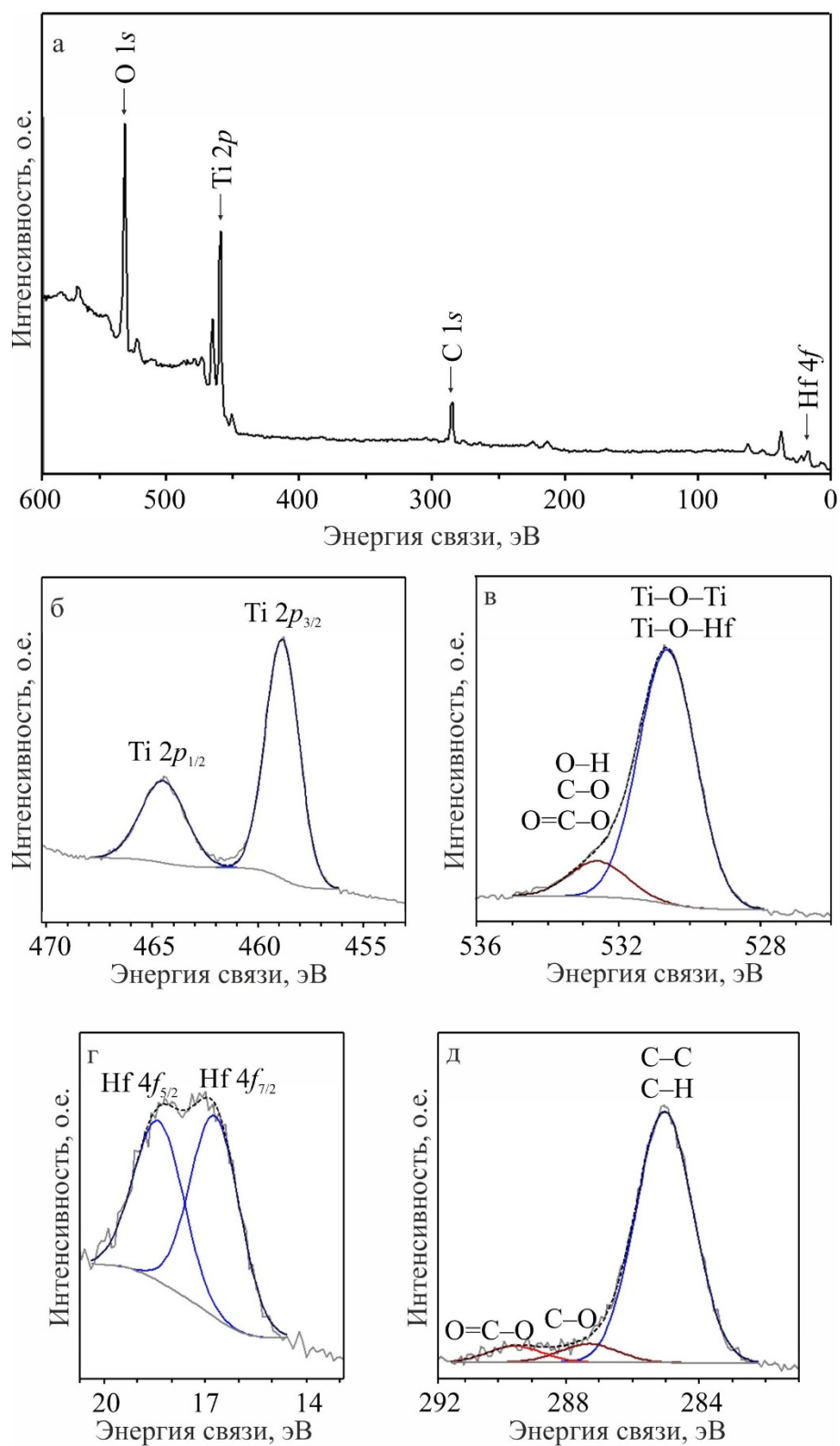


Рисунок 3.4 – Обзорный спектр РФЭС образца sTH-3 с обозначением основных линий (а) и спектры высокого разрешения Ti 2p (б), O 1s (в), Hf 4f (г) и C 1s (д)

Таблица 3.1 – Энергия связи и содержание элементов в образце sTH-3

Линия	Содержание, ат.%	Энергия связи, эВ
Ti 2 <i>p</i>	20,5	459,1
		464,8
O 1 <i>s</i>	46,0	530,6
	6,3	532,5
Hf 4 <i>f</i>	1,1	16,8
		18,4
C 1 <i>s</i>	1,3	289,5
	1,8	287,3
	23	285,0

На рисунке 3.5а представлены рентгеновские дифрактограммы недопированного TiO<sub>2</sub> и материалов с различным содержанием гафния. Положение рефлексов (101), (003), (004), (012), (200), (105), (211), (213), (204), (116), (220), (215), (301) и (224) соответствует фазе анатаза с тетрагональной структурой (JSCDS № 00-021-1272, пространственная группа *I4<sub>1</sub>/amd*). Дифракционные пики на рентгенограммах всех образцов ярко выражены, что указывает на высокую степень их кристалличности. Надо отметить, что увеличение концентрации гафния приводит к сдвигу дифракционных максимумов в сторону меньших углов  $2\theta$  (рисунок 3.5б), а следовательно, к изменению (в данном случае увеличению) параметров элементарной ячейки анатаза. Ионный радиус Hf<sup>4+</sup> составляет 0,71 Å (КЧ = 6), в то время как радиус иона Ti<sup>4+</sup> равен 0,605 Å (КЧ = 6) [162]. Следовательно, за счет разницы в значениях ионных радиусов частичное замещение ионов Ti<sup>4+</sup> на Hf<sup>4+</sup> способно вызвать изменение параметров решетки.



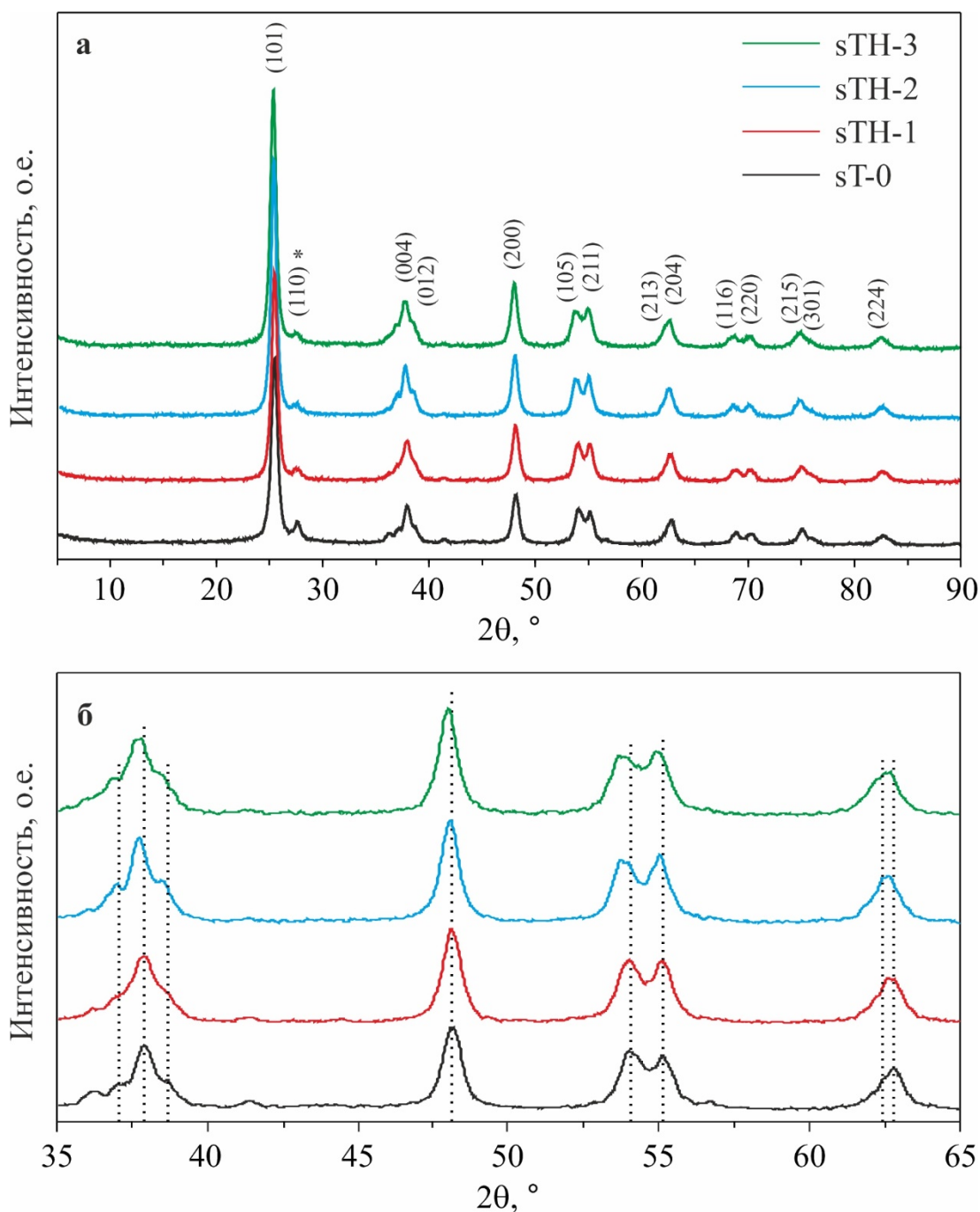


Рисунок 3.5 – РФА-спектры образцов  $\text{TiO}_2\text{:Hf}$  с соотношением  $\text{Hf/Ti}$  от 0 до 0,05 (а) и увеличенный фрагмент в диапазоне углов  $2\theta$  от  $35^\circ$  до  $65^\circ$ , наглядно иллюстрирующий смещение дифракционных пиков (б)

Расчет параметров по методу наименьших квадратов, действительно, показывает, что допирование гафнием приводит к увеличению  $a$  и  $c$  параметров элементарной ячейки анатаза (таблица 3.2). Таким образом, данные РФА подтверждают факт встраивания гафния в решетку диоксида титана с образованием твердых растворов замещения с общей формулой  $\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_2$  ( $x = 0,01; 0,03; 0,05$ ). Объем элементарной ячейки ( $V$ )  $\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_2$ , увеличивающийся в

диапазоне 136,914–138,062 Å<sup>3</sup> (таблица 3.2), строго коррелирует с атомным отношением Hf/Ti. Стоит отметить, что на рентгенограмме образца sTH-3 (равно как и всех других) не зарегистрировано пиков, относящихся к фазе HfTiO<sub>4</sub>, что подтверждает её следовые количества. Слабый пик на отметке 27,4° (рисунок 3.5а, “\*”) соответствует рефлексу (110) рутила (JSCDS № 00-021-1276, пространственная группа *P4<sub>2</sub>/mnm*), сосуществующему с основной фазой – анатазом.

Таблица 3.2 – Изменение параметров *a* и *c* решетки и объема элементарной ячейки (*V*) для образцов анатаза, допированного гафнием

Образец	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (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

С целью дополнительного изучения влияния изовалентного катионного допирования гафнием на кристаллическую структуру анатаза, синтезированные образцы изучали методом КР-спектроскопии. Соответствующие спектры представлены на рисунке 3.6. Согласно теории групп для анатаза характерно пятнадцать оптических мод, из которых шесть (*A<sub>1g</sub>*, *B<sub>1g(1)</sub>*, *B<sub>1g(2)</sub>*, *E<sub>g(1)</sub>*, *E<sub>g(2)</sub>*, *E<sub>g(3)</sub>*) активны в КР-спектроскопии, а три (*A<sub>1u</sub>*, *E<sub>u(1)</sub>*, *E<sub>u(2)</sub>*) – в инфракрасной (уравнение 3.1). Моды *A<sub>1g</sub>*, *B<sub>1g(2)</sub>* и *E<sub>g(3)</sub>* относятся к валентным, а *B<sub>1g(1)</sub>*, *E<sub>g(1)</sub>* и *E<sub>g(2)</sub>* – к деформационным колебаниям связи Ti–O [163,164].

$$D_{4h}^{19} = 1A_{1g}(KP) + 1A_{2u}(ИК) + 2B_{1g}(KP) + 1B_{2u} + 3E_g(KP) + 2E_u(ИК). \quad (3.1)$$

Как следует из полученных экспериментальных данных, КР-спектры всех синтезированных образцов отвечают фазе анатаза. При этом, выявлен сдвиг пиков *E<sub>g(1)</sub>*, *B<sub>1g(1)</sub>* и *E<sub>g(3)</sub>* в сторону более меньших значений волнового числа (рисунок 3.6б) с ростом содержания в продуктах гафния. Изменение положения линии *E<sub>g(3)</sub>* с 638,7



до  $636,1 \text{ см}^{-1}$ , по-видимому, вызвано ослаблением связи  $\text{Ti-O}$  в  $\text{TiO}_6$  вследствие искажения решетки в результате включения в нее ионов  $\text{Hf}^{4+}$ . Основной вклад в энергию деформационного колебания  $B_{1g(1)}$  вносят ионы  $\text{Ti}^{4+}$ . Замещение части  $\text{Ti}^{4+}$  на  $\text{Hf}^{4+}$  сопровождается увеличением среднего расстояния между ионами в решетке анатаза, что и приводит к низкочастотному смещению полосы  $B_{1g(1)}$  (с  $396,9$  до  $395,1 \text{ см}^{-1}$ ). Наибольший сдвиг (от  $147,5$  до  $143,4 \text{ см}^{-1}$ ) фиксируется для высокоинтенсивного пика  $E_{g(1)}$ . Согласно литературным данным [165,166], рамановское смещение пика  $E_{g(1)}$  может быть связано с такими факторами как эффект фононного конфинмента, свойственного для наноразмерных материалов, наличие в решетке примесных центров или дефектов, изменение размера кристаллитов, отклонение от стехиометрии, образование новых фаз. Вклад от этих эффектов сложно разделить.

По спектрам КР выявлено присутствие рутила в анализируемых материалах, а также  $\text{HfTiO}_4$  в образце sTH-3 в незначительных количествах. Пиков, указывающих на наличие в продуктах кристаллических кремниевых фаз, в спектрах не обнаружено. Надо отметить, что для исследуемых материалов характерно наличие в составе углерода, что подтверждается наличием полос колебательных мод вблизи  $1305 \text{ см}^{-1}$  (D-полоса) и  $1590 \text{ см}^{-1}$  (G-полоса) (вставка к рисунку 3.6а) [167]. По всей видимости, это является результатом термической обработки темплата при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Чтобы оценить массовую долю остаточного углерода в материалах, проводили исследования методом ТГА (рисунок 3.7). Полученные данные показывают, что потеря массы для всех образцов происходит в три стадии. Первая стадия в интервале температур до  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  соответствует удалению молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , адсорбированных на поверхности  $\text{TiO}_2$  [168]. Второй этап в диапазоне от  $200$  до  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  определяется разложением остаточного углерода от темплата (рисунок 3.7, вставка). Третий участок между  $650$  и  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  согласуется с протеканием процесса дегидратации  $\text{Ti}(\text{OH})_2$ , присутствующего на поверхности диоксида титана [169]. Общая потеря массы в интервале до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  для образцов sT-0, sTH-1, sTH-2 и sTH-3 составляет  $\sim 2,5, 3,5, 5,0$  и  $7,5 \text{ мас.}\%$  соответственно.

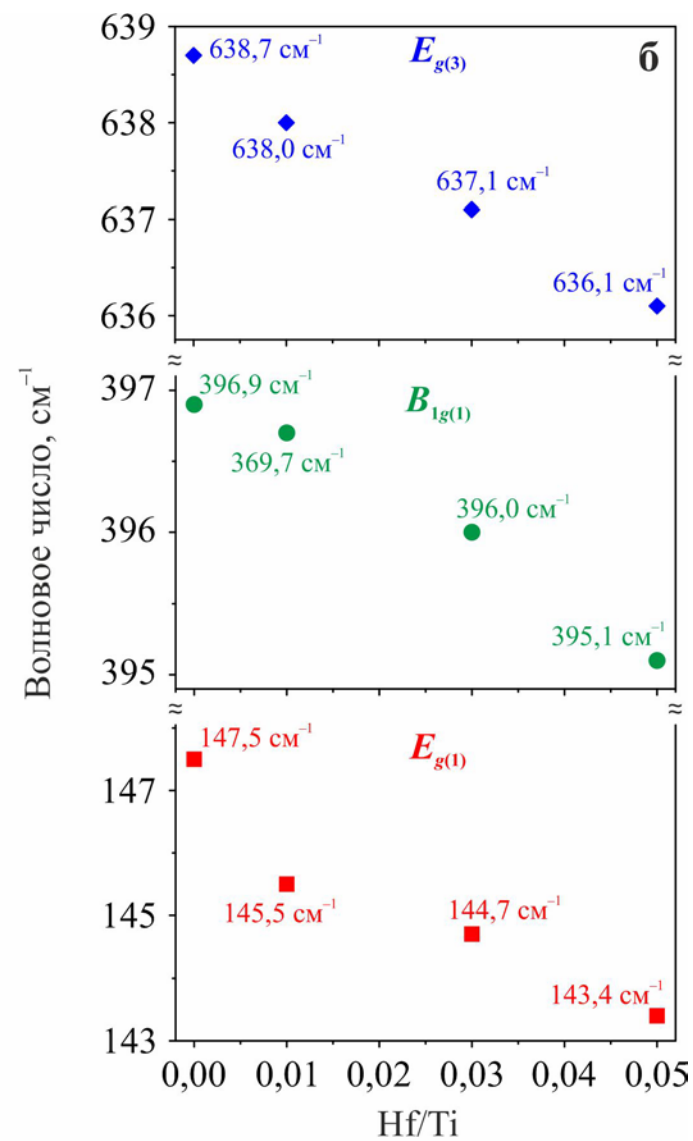
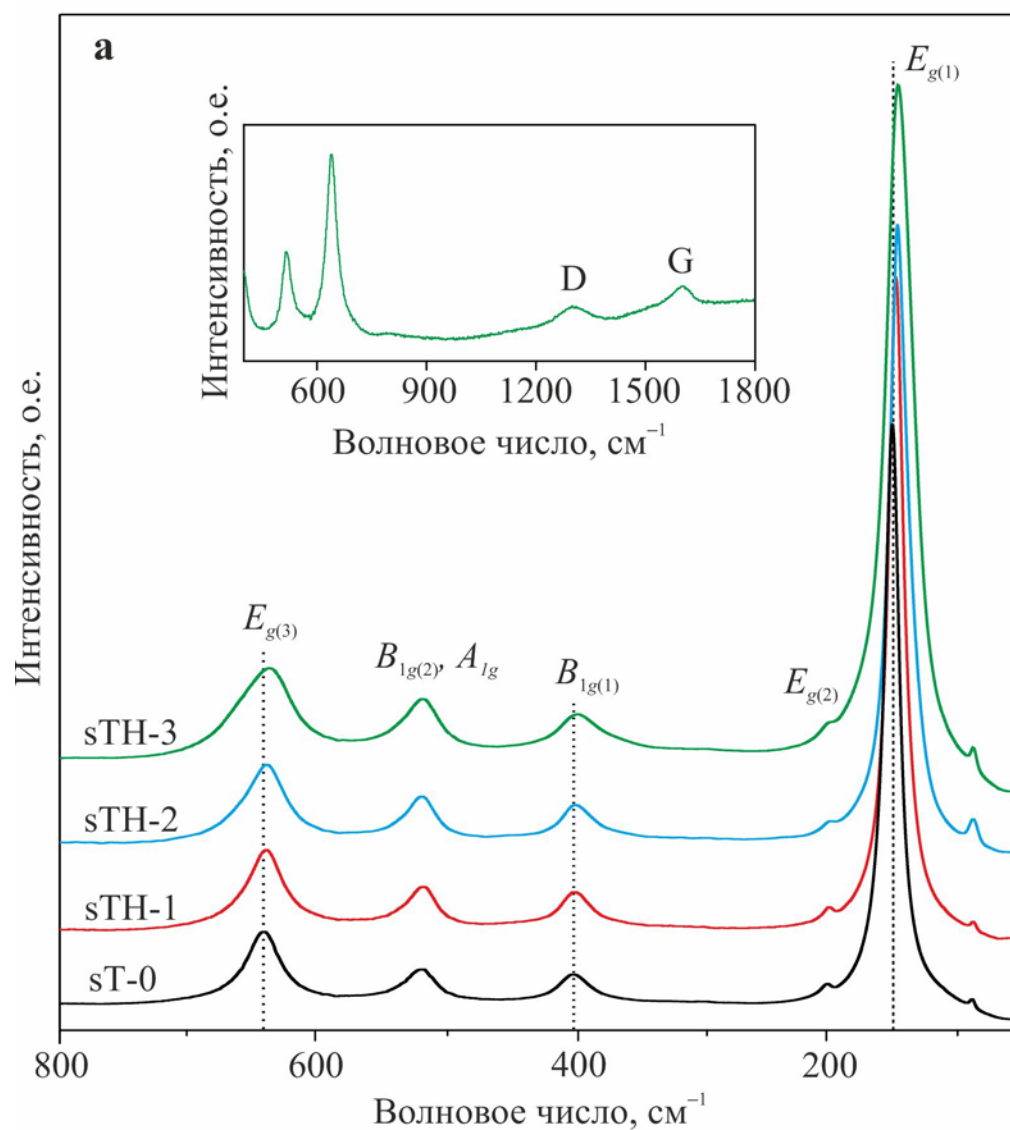


Рисунок 3.6 – КР-спектры материалов sT-0, sTH-1, sTH-2 и sTH-3 (а) и положение мод колебаний решетки анатаза в зависимости от уровня допирования гафнием (б). Вставка к рисунку 3.6а иллюстрирует полосы D и G в спектре sTH-3

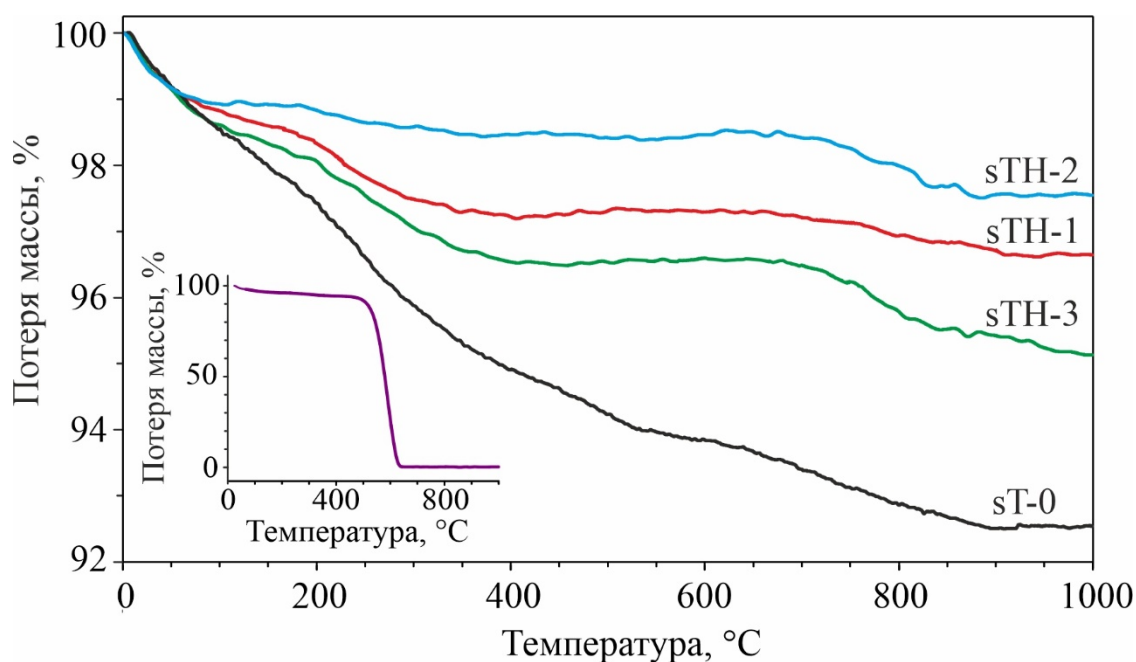


Рисунок 3.7 – Зависимость потери массы от температуры для образцов недопированного и допированного гафнием  $\text{TiO}_2$  и углеродного темплата (вставка)

### 3.1.2 Электрохимические свойства допированного гафнием анатаза

На рисунке 3.8 представлены зарядно-разрядные кривые 1, 5 и 75 циклов для электродов на основе образцов sT-0, sTH-2, sTH-3 и sTH-4 в литиевых полуячейках при плотности тока 33,5 мА/г (что отвечает скорости 0,1С). Внешний вид зарегистрированных кривых, согласно литературным данным [170], соответствует таковому для  $\text{TiO}_2$  со структурой анатаза.

Зарядная (интеркаляционная) удельная емкость первого цикла образцов составляет около 213 мА·ч/г (sT-0), 268 мА·ч/г (sTH-2), 268 мА·ч/г (sTH-3) и 203 мА·ч/г (sTH-4). В ходе первоначального 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 мА·ч/г. 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 0,03 и 0,05 в процессах электрохимического внедрения и извлечения ионов лития. Ухудшение

работоспособности анатаза при введении большего количества допанта объясняется, вероятно, образованием фазы  $\text{HfTiO}_4$ . Фиксируемый положительный эффект от введения в анатаз гафния в вышеуказанном количестве сохраняется и в ходе дальнейшего циклирования. В частности, обратимая емкость электродов из sT-0, sTH-2, sTH-3 и sTH-4 после 5 циклов заряда/разряда при 33,5 мА/г составляет около 122, 168, 176 и 109 мА·ч/г соответственно. На 75 цикле образцы показали удельную емкость, равную 107, 132, 150 и 96 мА·ч/г. Из результатов исследований следует, что наилучшей способностью к обратимой реакции с литием при низких токовых нагрузках из исследуемого ряда образцов  $\text{TiO}_2$  характеризуется гафний-содержащий материал sTH-3 с атомным соотношением  $\text{Hf/Ti} = 0,05$ .

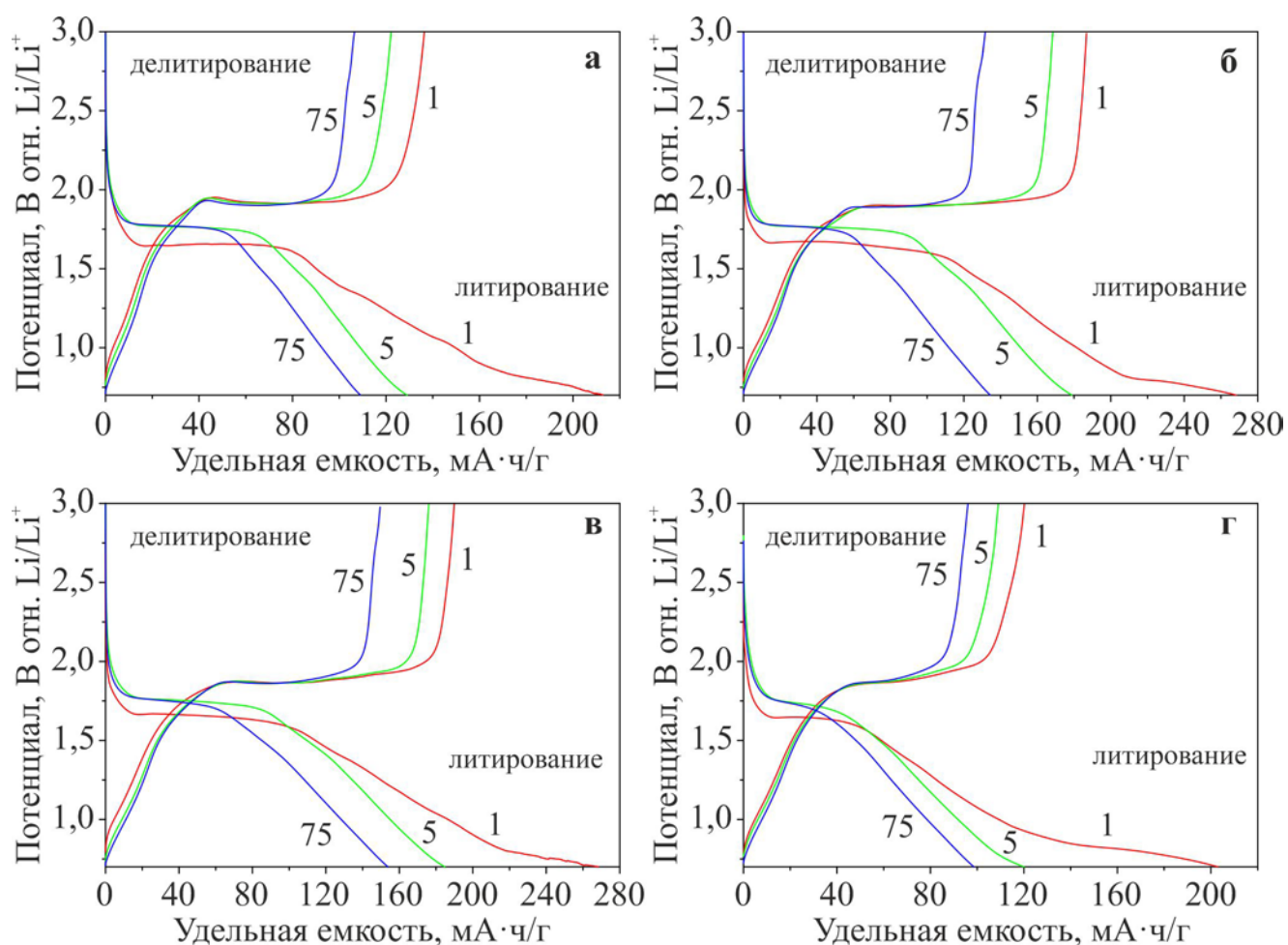


Рисунок 3.8 – Профили заряда-разряда 1, 5 и 75 циклов при плотности тока 33,5 мА/г, записанные в диапазоне потенциалов от 0,7 до 3,0 В, для образцов sT-0 (а), sTH-2 (б), sTH-3 (в) и sTH-4 (г)

Рисунок 3.9 показывает зависимость удельной емкости для образцов недопированного и допированного гафнием диоксида титана от величины токовой нагрузки. Полученные из этих данных значения обратимой (деинтеркаляционной) емкости исследуемых материалов приведены в таблице 3.3. Результаты показывают, что в пределах концентрации примеси гафния в  $\text{TiO}_2$  до  $\text{Hf/Ti} = 0,05$  удельная емкость во всех случаях превышает таковую для недопированного диоксида титана. Допирование гафнием сопровождается деформацией кристаллической решетки анатаза и увеличением объема элементарной ячейки. Это может способствовать облегчению транспорта ионов  $\text{Li}^+$  в твердой фазе. Интересно отметить, что с ростом токовой нагрузки различие в удельной емкости между недопированным  $\text{TiO}_2$  и образцами sTH-2 ( $\text{Hf/Ti} = 0,03$ ) и sTH-3 ( $\text{Hf/Ti} = 0,05$ ) уменьшается.

Возвращение на 73 цикле к низкой плотности тока 33,5 мА/г приводит к более или менее полному восстановлению своей емкости всеми образцами. Последующее циклирование показывает, что все из них, в целом, имеют неплохие показатели цикличности. В то же время на 138 зарядно-разрядном цикле при 33,5 мА/г недопированный  $\text{TiO}_2$  продемонстрировал емкость равную 91 мА·ч/г, что отвечает сохранности на уровне 43 % первоначальной зарядной емкости. Тогда как в случае допированного гафнием диоксида титана (образец sTH-3) эти параметры составили 121 мА·ч/г и 45 %. Из этого следует, что введение в анатаз гафния обеспечивает устойчивость структуры к многократному (де-)литированию.

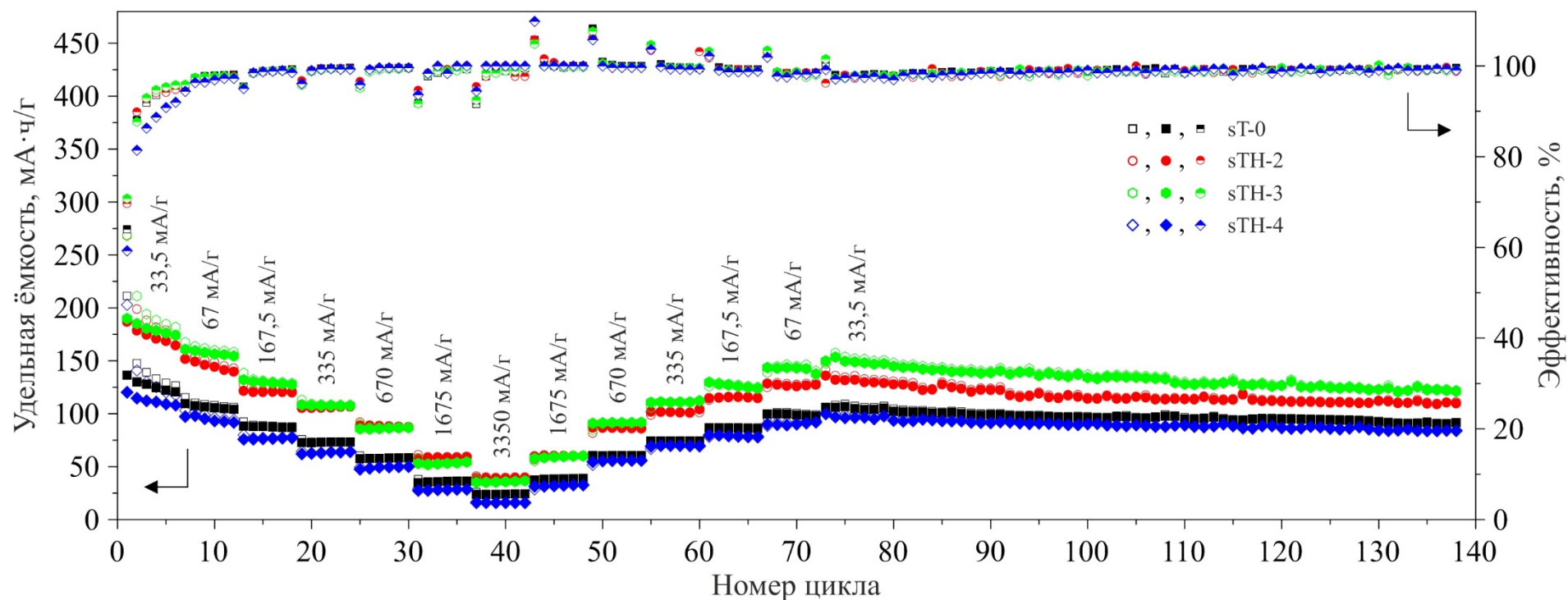


Рисунок 3.9 – Зависимость удельной зарядной и разрядной емкости (пустые символы отвечают процессу заряда, заполненные – процессу разряда) и эффективности процесса (наполовину заполненные символы) от номера цикла заряда-разряда при различных плотностях тока для образцов недопированного и допированного гафнием  $\text{TiO}_2$

Таблица 3.3 – Зависимость удельной емкости исследуемых образцов  $\text{TiO}_2$  от токовой нагрузки

Плотность тока, мА/г (номер цикла)	Удельная зарядная/разрядная емкость, мА·ч/г; эффективность, %			
	sT-0	sTH-2	sTH-3	sTH-4
33,5 (1)	213/136; 64	268/187; 70	268/190; 71	203/120; 59
33,5 (5)	129/122; 95	179/168; 94	185/176; 95	120/109; 91
33,5 (75)	109/107; 98	134/132; 98	154/150; 97	98/96; 97
33,5 (138)	92/91; 99	111/110; 99	122/121; 99	85/84; 99
67 (12)	106/104; 98	143/140; 98	158/154; 97	94/92; 97
67 (72)	99/98; 99	129/127; 98	140/138; 98	93/92; 98
167,5 (18)	88/87; 99	121/120; 99	129/128; 99	78/77; 99
167,5 (66)	87/86; 99	116/115; 99	125/124; 99	79/78; 99
335 (24)	74/73; 99	107/106; 99	108/107; 99	64/64; 100
335 (60)	74/74; 100	101/104; 103	113/112; 99	70/69; 99
670 (30)	59/58; 99	88/87; 99	87/87; 100	50/50; 100
670 (54)	60/60; 100	87/86; 99	92/92; 100	56/56; 100
1675 (36)	36/35; 99	59/59; 100	55/54; 99	28/28; 100
1675 (48)	39/39; 100	60/60; 100	60/60; 100	33/33; 100
3350 (42)	24/24; 100	40/39; 98	37/37; 100	16/16; 100

На рисунке 3.10 представлены результаты исследования полученных материалов на основе  $\text{TiO}_2$  методом циклической вольтамперометрии. Кривые записаны при разных скоростях развертки потенциала в диапазоне от 0,1 до 1 мВ/с. Все образцы характеризуются схожим поведением ЦВА-кривых, что говорит об одинаковом реакционном механизме. Вольтамперограммы имеют классический для  $\text{TiO}_2$  в модификации анатаза вид: катодный полуцикл характеризует процесс внедрения ионов  $\text{Li}^+$ , анодный – процесс их извлечения [171].



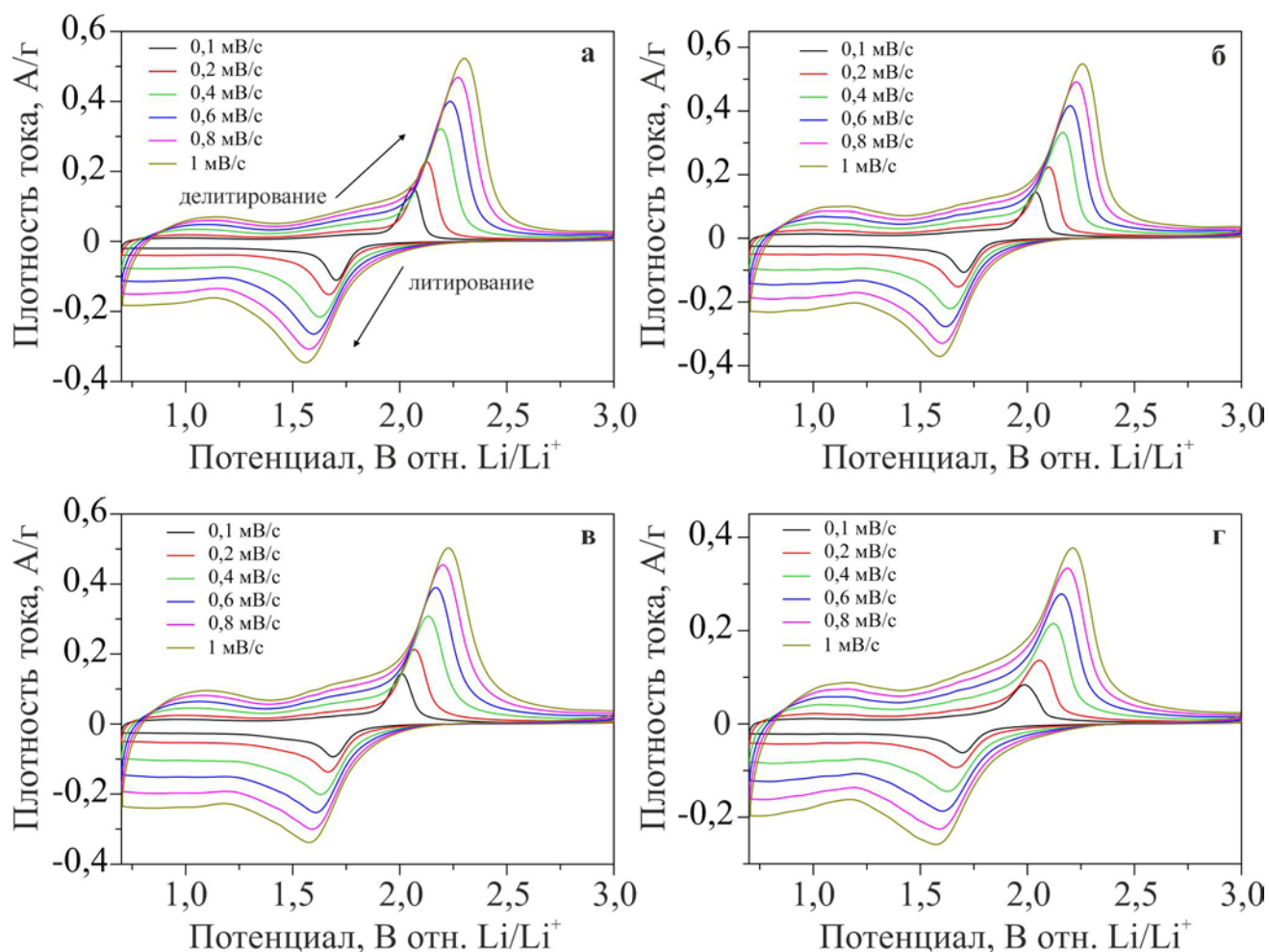


Рисунок 3.10 – Циклические вольтамперограммы для образцов sT-0 (а), sTH-2 (б), sTH-3 (в) и sTH-4 (г), зарегистрированные при различных скоростях развертки потенциала

Как видно, во всех случаях с ростом скорости развертки потенциала увеличивается интенсивность и ширина катодных и анодных пиков, наблюдается их смещение соответственно в катодную и анодную область, с увеличением расстояния между ними. Это говорит о том, что с повышением скорости развертки потенциала фиксируется рост необратимости электрохимического процесса. Для наглядности на рисунке 3.11а приведены зависимости потенциалов анодных и катодных пиков от скорости развертки для электродов из sT-0, sTH-2, sTH-3 и sTH-4. Соответствующие этим зависимостям численные значения даны в таблице 3.4. Из представленных данных следует, что уровень поляризации для исследуемых электродов не одинаков: с увеличением концентрации гафния в TiO<sub>2</sub> дистанция между анодными и катодными пиками тока уменьшается, т.е.



допирование  $\text{TiO}_2$  гафнием способствует снижению поляризации электрода в процессах заряда/разряда.

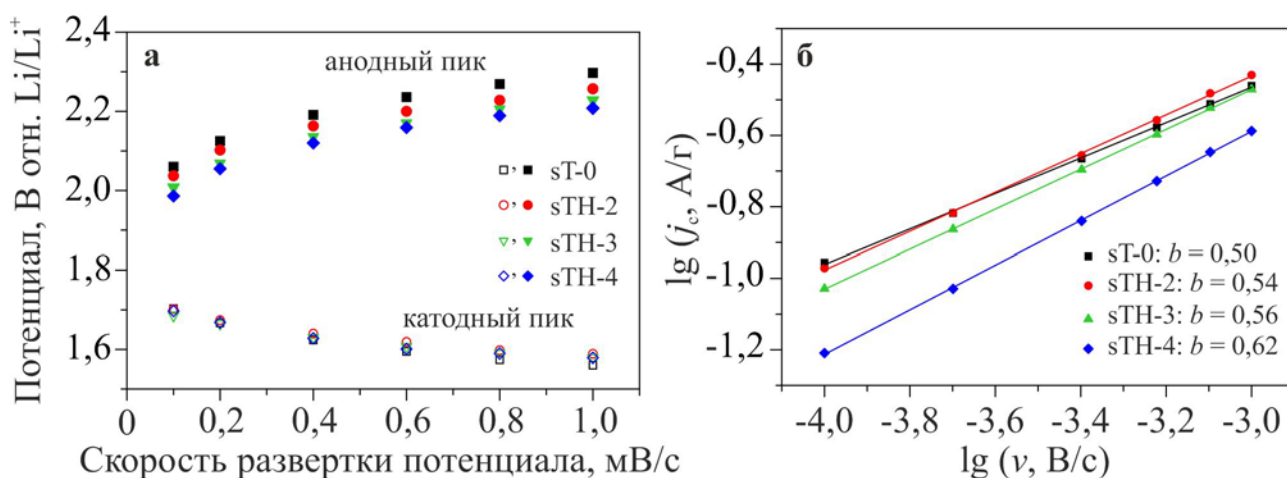


Рисунок 3.11 – Зависимость положения анодных и катодных пиков от скорости развертки потенциала (а) и зависимость логарифма плотности тока катодного пика от логарифма скорости развертки для образцов недопированного и допированного гафнием  $\text{TiO}_2$

Таблица 3.4 – Разность значений потенциала пиковых анодных и катодных токов при различной скорости развертки потенциала

Скорость развертки потенциала, мВ/с	Разница потенциалов катодного и анодного пиков на ЦВА, мВ			
	sT-0	sTH-2	sTH-3	sTH-4
0,1	357	335	323	289
0,2	458	428	403	387
0,4	567	523	505	492
0,6	641	581	563	558
0,8	695	630	615	599
1,0	737	668	649	629

Из ЦВА-кривых, зарегистрированных при разных скоростях сканирования потенциала, можно определить природу тока. Для этого используя данные ЦВА необходимо построить зависимость пикового значения тока от скорости развертки потенциала, которые связаны с помощью уравнений 3.2 и 3.3:

$$i_c = a \cdot v^b \quad (3.2)$$

$$\lg i_c = b \cdot \lg v + \lg a \quad (3.3)$$

где  $i_c$  – ток пика,  $v$  – скорость развертки потенциала,  $a$  – константа,  $b$  – параметр, значение которого соответствует тангенсу угла наклона зависимости  $\lg i$  от  $\lg v$  (критерий Семерано).

Если  $b = 0,5$ , то электрохимическая реакция носит диффузионный характер (внедрение  $\text{Li}^+$  в решетку материала). Когда же  $b = 1$  ток имеет емкостную природу (псевдоемкость и емкость двойного электрического слоя). Рисунок 3.11б показывает результаты расчетов параметра  $b$  для катодного пика ЦВА кривых при скоростях развертки потенциала от 0,1 до 1,0 мВ/с. В нашем случае значение  $b$  для каждого из материалов близко или равняется 0,5 (0,50, 0,54, 0,56 и 0,62 для sT-0, sTH-2, sTH-3 и sH-4 соответственно), что говорит о преимущественно диффузионной природе тока. Емкостные эффекты имеют минимальный вклад и не являются лимитирующими для электрохимического процесса на исследуемых материалах. В то же время, стоит отметить, что с увеличением концентрации допанта в  $\text{TiO}_2$  вклад емкостного тока возрастает. Это коррелирует с данными метода низкотемпературной адсорбции азота, ведь, как известно, емкостные эффекты напрямую связаны с удельной поверхностью материалов.

### 3.2 Твердые растворы $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ со структурой анатаза

С целью углубленного исследования взаимосвязи между изовалентным катионным допированием анатаза и теми свойствами, которые он в таком случае приобретает, были синтезированы и изучены образцы  $\text{TiO}_2\text{:Zr}$  [172–176]. Материалы получены со следующими атомными соотношениями примесного металла к титану ( $\text{Zr/Ti}$ ): 0,01 (sTZ-1), 0,02 (sTZ-2), 0,03 (sTZ-3) и 0,09 (sTZ-4).

### ***3.2.1 Состав, строение и микроструктура поверхности***

Электронные микрофотографии (рисунок 3.13) синтезированных образцов недопированного  $\text{TiO}_2$ , sTZ-1, sTZ-2, sTZ-3 и sTZ-4 представляют зависимость микроструктуры  $\text{TiO}_2$ , допированного Zr, от атомного соотношения Zr/Ti. Согласно результатам, синтезированные образцы 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 Zr/Ti достигает 0,03. Дальнейшее увеличение концентрации Zr приводит к агломерации наночастиц до среднего размера 45–50 нм (sTZ-4).

Результаты, полученные методом ПЭМ, для образцов sT-0 и sTZ-3 представлены на рисунке 3.14. Можно увидеть, что их морфология несколько отличается, так как недопированный  $\text{TiO}_2$  состоит из более крупных сферических частиц нежели образец sTZ-3. Можно сделать вывод, что включение  $\text{Zr}^{4+}$  в кристаллическую структуру  $\text{TiO}_2$  затрудняет рост наночастиц. Кроме того, анализ методом ПЭМ показывает, что образцы sT-0 и sTZ-3 имеют пористую структуру, состоящую из наночастиц с межчастичными порами размером 3–7 нм. Пористая микроструктура, возможно, уменьшает плотность и повышает площадь поверхности наночастиц. Кроме того, это может способствовать сокращению длины объемной диффузии носителей заряда.

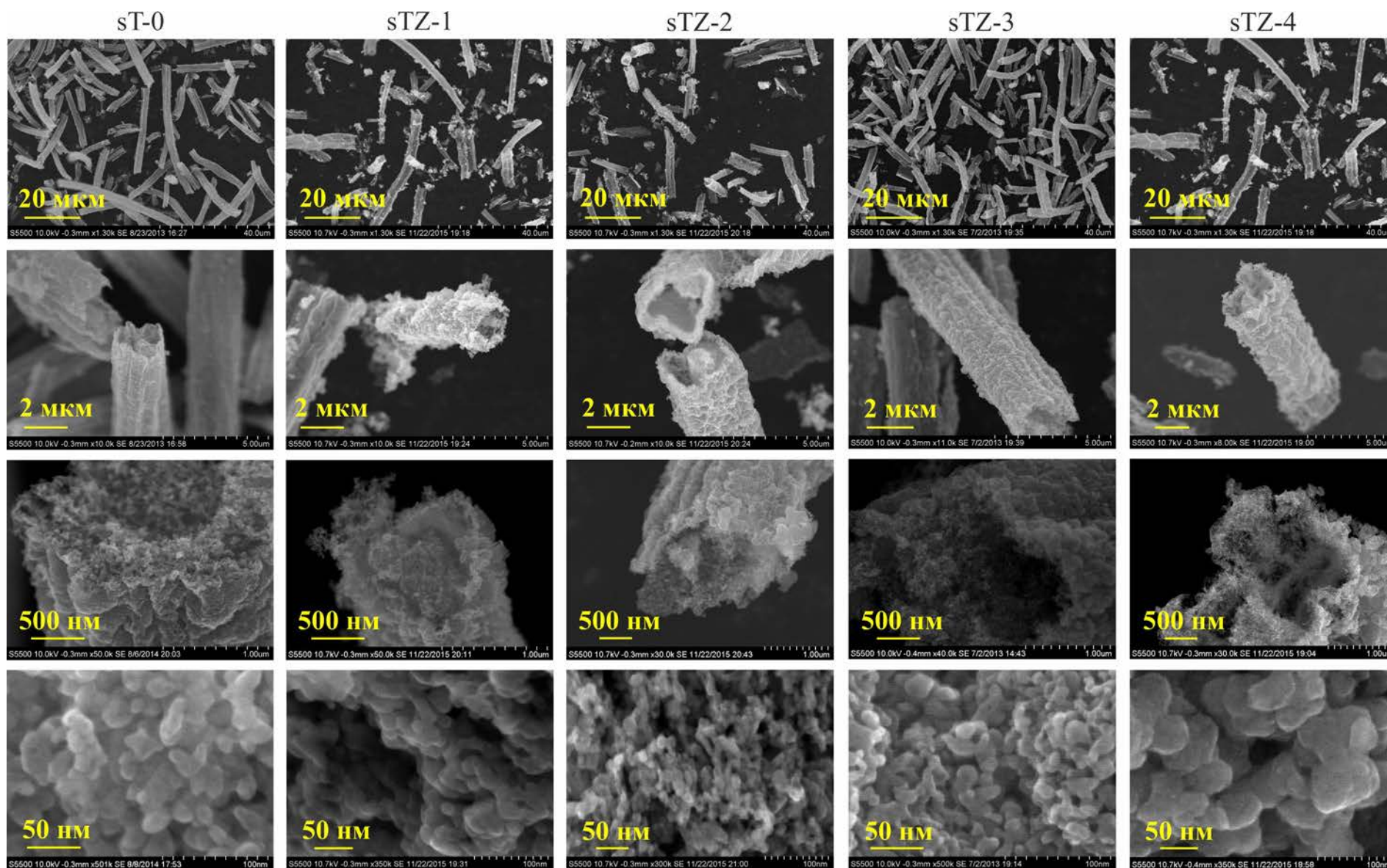


Рисунок 3.13 – СЭМ-микрофотографии материалов sT-0, sTZ-1, sTZ-2, sTZ-3 и sTZ-4 при различном увеличении

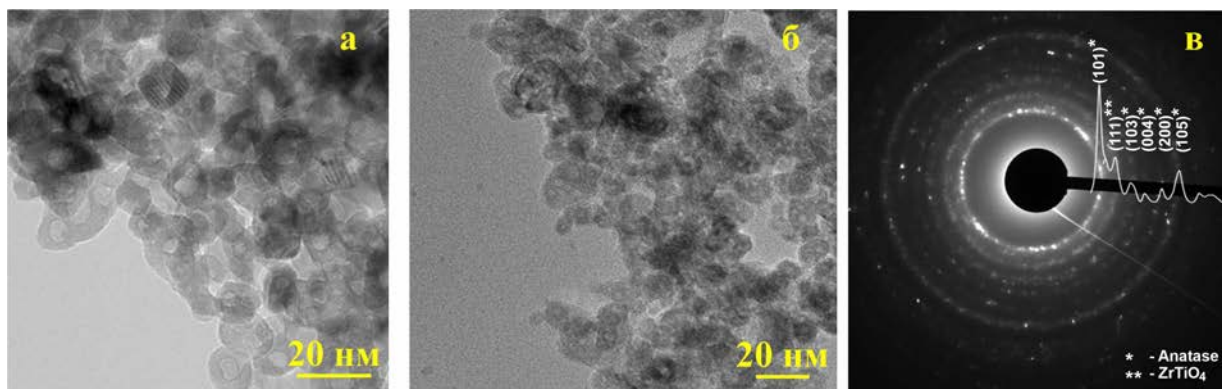


Рисунок 3.14 – ПЭМ-изображения образцов sT-0 (а) и sTZ-3 (б), электронная дифрактограмма sTZ-4 (в).

По результатам электронной дифракции образца sTZ-4 (рисунок 3.14в), кроме концентрических квазиколец, соответствующих анатазной фазе  $\text{TiO}_2$ , представлено дифракционное кольцо (межплоскостное расстояние  $d_{111} = 2,91 \text{ \AA}$ ), относящееся к фазе титаната циркония. Следовательно, высокий уровень допирования цирконием приводит к образованию новой фазы в синтезируемом материале.

Анализ данных, полученных методом ЭДА, показывает наличие Ti, Zr и Si в составе образцов sTZ-1, sTZ-2, sTZ-3 и sTZ-4 (таблица 3.5). Согласно результатам картирования распределения элементов (рисунок 3.15), Ti, Zr и O распределены равномерно на поверхности микротрубок  $\text{TiO}_2$ .

Таблица 3.5 – Элементный состав синтезированных материалов

Образец	Элемент, ат.%			Zr/Ti
	Ti	Zr	Si	
sT-0	31,0	0,0	2,0	0,00
sTZ-1	30,7	0,3	2,0	0,01
sTZ-2	30,4	0,6	2,0	0,02
sTZ-3	30,0	1,0	2,0	0,03
sTZ-4	28,4	2,6	2,0	0,09



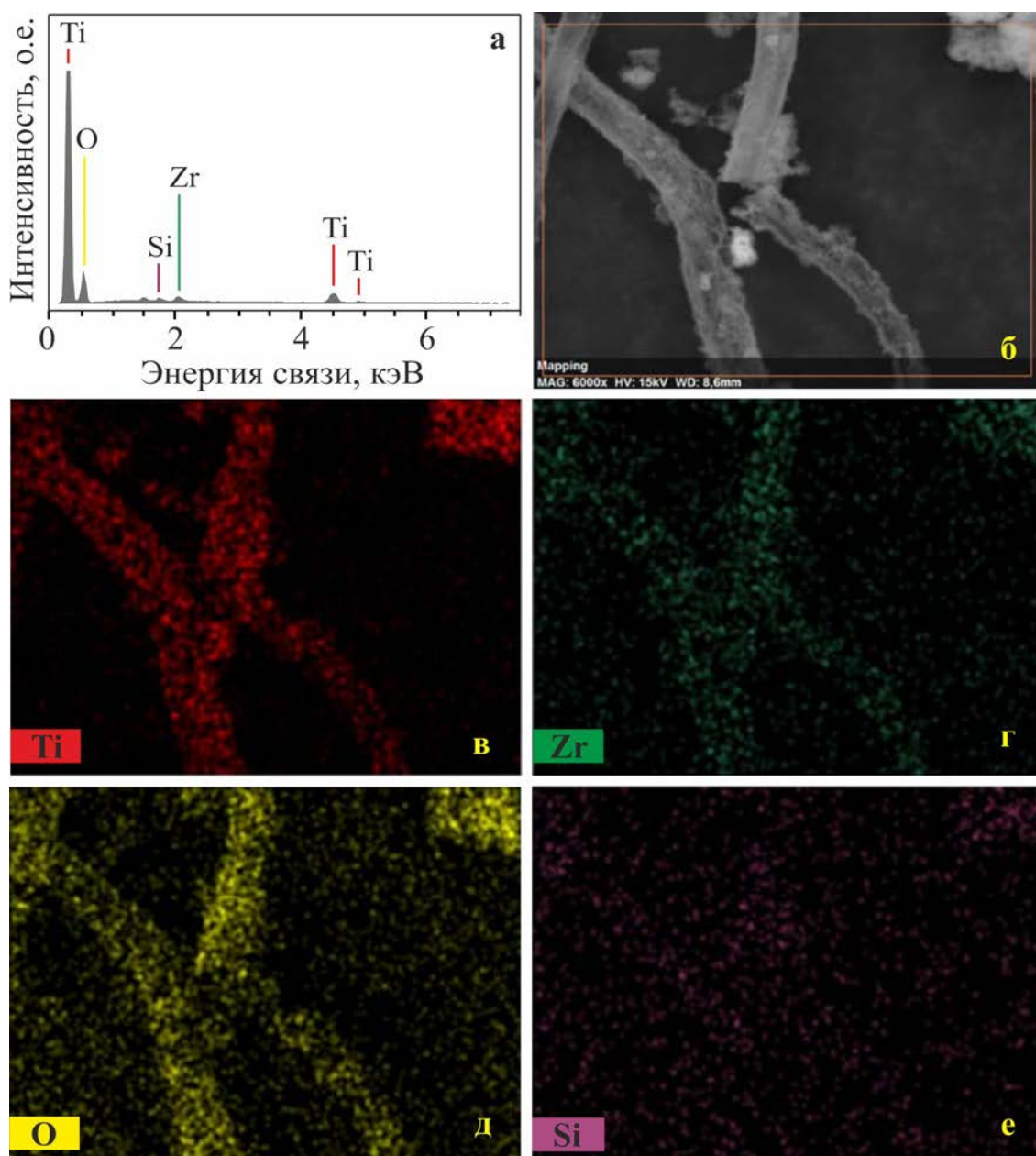


Рисунок 3.15 – Спектр ЭДА (а), анализируемая область (б) и распределение элементов Ti (в), Zr (г), O (д), Si (е) по поверхности образца sTZ-3

КР-спектры (рисунок 3.16) образцов sT-0, sTZ-1, sTZ-2 и sTZ-3 свидетельствуют о наличии в образцах связей, характерных для анатаза (тетрагональная сингония, пространственная группа  $I4_1/amd$ , точечная группа симметрии  $D_{4h}$ ). Согласно полученным результатам, как и в случае изовалентного допирования гафнием, введение ионов  $Zr^{4+}$  существенно влияет на параметры элементарной ячейки  $TiO_2$ (анатаз).

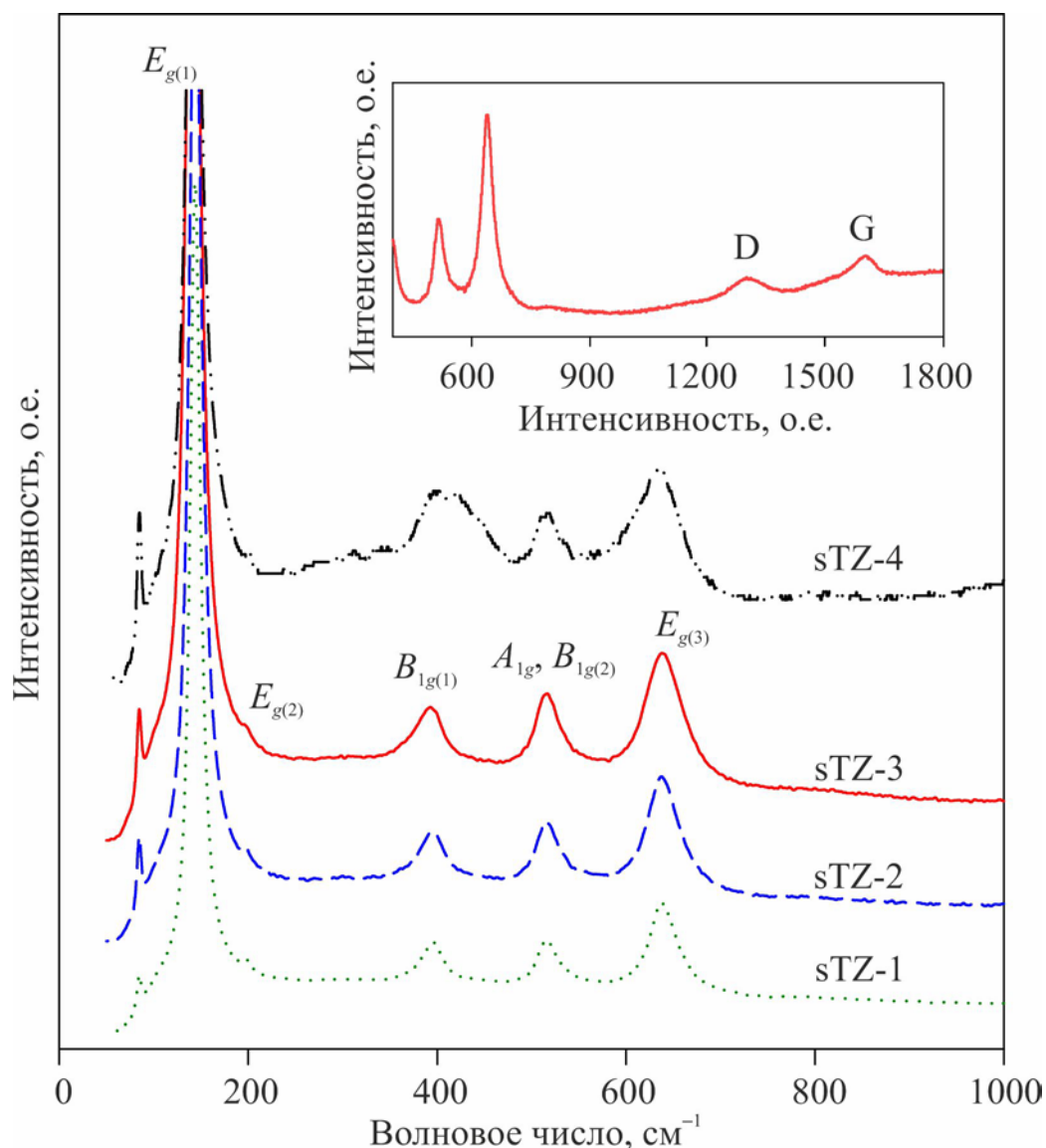


Рисунок 3.16 – КР-спектры для образцов sTZ-1, sTZ-2, sTZ-3 и sTZ-4; вставка показывает D и G полосы в спектре sTZ-3

Для диоксида титана, допированного цирконием, наблюдается сдвиг пиков  $E_{g(3)}$ ,  $B_{1g(1)}$  и  $E_{g(1)}$  в сторону меньших волновых чисел (рисунок 3.16, таблица 3.6), что может указывать на искажение элементарной ячейки анатаза. Ионный радиус  $Zr^{4+}$  составляет 0,72 Å (КЧ = 6), в то время как радиус  $Ti^{4+}$  равен 0,605 Å (КЧ = 6) [162]. Отсюда – разность значений ионных радиусов при введении ионов  $Zr^{4+}$  в структуру  $TiO_2$  может способствовать увеличению параметров кристаллической решетки. По-видимому, так же как в ситуации с гафнием, допирование  $TiO_2$  приводит к внедрению ионов  $Zr^{4+}$  в решетку анатаза путем частичного замещения  $Ti^{4+}$ .

Таблица 3.6 – Смещение пиков  $E_{g3}$ ,  $B_{1g(1)}$  и  $E_{g1}$  вследствие внедрения  $Zr^{4+}$ 

Zr/Ti	Волновое число максимума/см <sup>-1</sup>		
	$E_{g(1)}$	$B_{1g(1)}$	$E_{g(3)}$
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

В КР-спектре образца sTZ-4 наблюдается ряд полос, не относящихся к фазе анатаза. Линии 800 см<sup>-1</sup>, 536 см<sup>-1</sup>, 417 см<sup>-1</sup>, 332 см<sup>-1</sup> и 286 см<sup>-1</sup> соответствуют фазе титаната циркония (ромбическая сингония, пространственная группа  $Pbcn$ , точечная группа симметрии  $D_{2h}$ ). Сдвиг пиков  $B_{1g(1)}$  и  $E_{g(1)}$  до 395,7 см<sup>-1</sup> и 144,7 см<sup>-1</sup> соответственно, связан с уменьшением размера наночастиц по сравнению с sT-0. В то же время сдвиг пиков  $E_{g(3)}$ ,  $B_{1g(1)}$  и  $E_{g(1)}$  для sTZ-4 меньше, чем для sTZ-1, sTZ-2 и sTZ-3, что является результатом частичного введения  $Zr^{4+}$  в кристаллическую решетку  $TiO_2$  и образования фазы  $ZrTiO_4$ .

Несмотря на результаты ЭДА (рисунок 3.15, таблица 3.5) в КР-спектрах материалов отсутствуют пики, относящиеся к фазе  $SiO_2$ .

Таким образом, исследования кристаллической структуры показывают, что допирование диоксида титана цирконием в диапазоне Zr/Ti от 0 до 0,03 приводит к включению  $Zr^{4+}$  в решетку анатаза. Ионы циркония заменяют  $Ti^{4+}$ , образуя твердые растворы  $Ti_{1-x}Zr_xO_2$  ( $x = 0,01, 0,02, 0,03$ ). Дальнейшее повышение степени допирования до  $Zr/Ti = 0,09$  приводит, как к частичному внедрению  $Zr^{4+}$  в кристаллическую решетку  $TiO_2$ , так и образованию фазы  $ZrTiO_4$ .



### **3.2.2 Электрохимическое поведение допированного цирконием диоксида титана**

Результаты испытаний электродов из допированного и недопированного диоксида титана в литиевых полуячейках в диапазоне потенциалов 0,7–3,0 В при различных плотностях тока представлены на рисунке 3.17. Удельная емкость, полученная для цирконий-содержащих образцов диоксида титана sTZ-1 и sTZ-3, в ходе заряда/разряда на первом цикле при плотности тока 33,5 мА/г (0,1С) 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).

Для всех образцов разрядная емкость на первом цикле меньше, чем зарядная из-за потерь, вызванных формированием на электродной поверхности пассивирующей пленки SEI. Значение эффективности первого цикла для sTZ-2 (66 %) и sTZ-3 (67 %) больше, чем для материала sT-0 (64 %). Как видно из рисунка 3.17, образцы выходят на более или менее стабильное циклирование (с эффективностью на уровне 97–98 %) в течение следующих 10 зарядно-разрядных циклов. Это можно объяснить образованием стабильного слоя SEI.

После 6-ти циклов при 33,5 мА/г (0,1С) следовало увеличение плотности тока, постепенно, до 3350 мА/г (10С), которое привело к снижению емкости всех образцов. Последующее уменьшение плотности тока (начиная с 43 цикла) приводит к тому, что удельная емкость материалов возрастает, с сохранением разницы в энергозапасе.

При дальнейшем циклировании в низкотоковом режиме (0,1С) электроды из образцов sTZ-2 и sTZ-3 продемонстрировали стабильность. Обратимая удельная емкость sTZ-2 и sTZ-3 после 138 цикла составила 112 и 130 мА·ч/г соответственно.

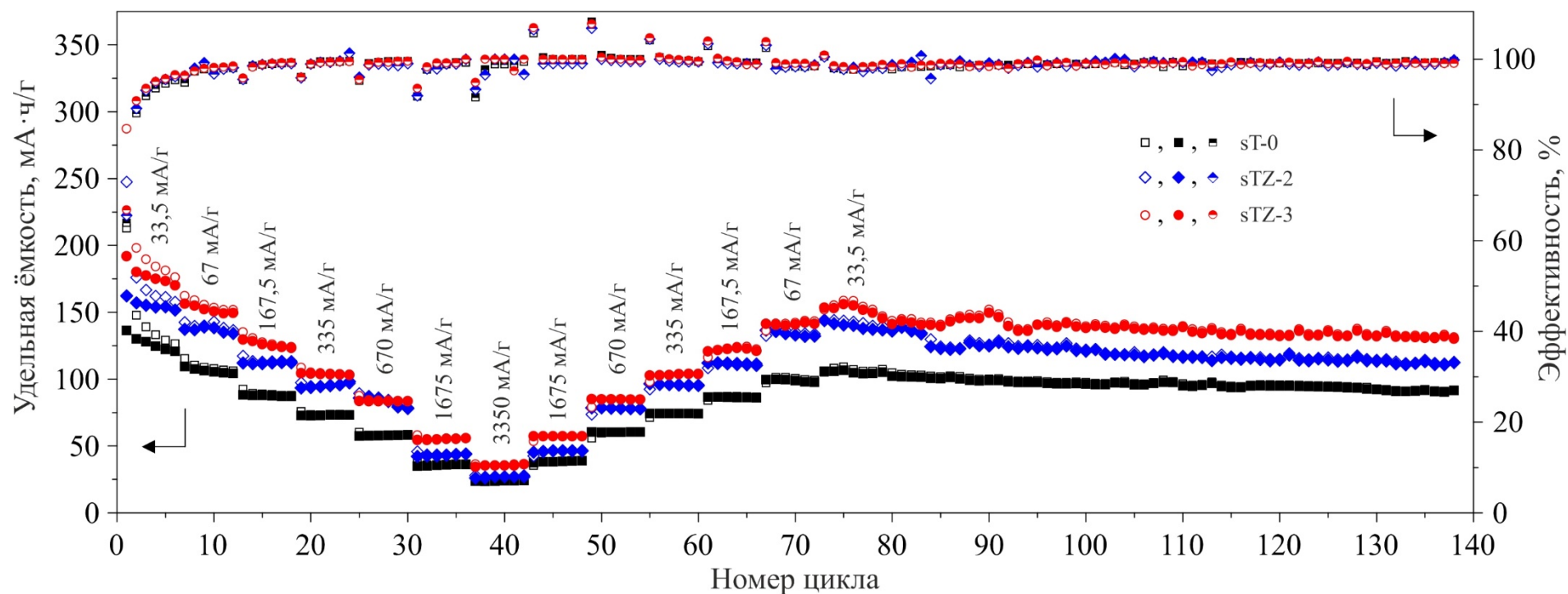


Рисунок 3.17 – Зависимость удельной емкости (пустые символы – зарядная, заполненные – разрядная и наполовину заполненные символы) от плотности тока и номера цикла для электродов из недопированного и допированного цирконием  $\text{TiO}_2$

В таблице 3.7 даны значения удельной зарядной/разрядной емкости и эффективности при различных токовых нагрузках для допированных цирконием образцов в сравнении с недопированным  $\text{TiO}_2$ . Для удобства сравнения поведения исследуемых материалов на рисунке 3.18 показаны соответствующие этим результатам зависимости. Здесь же приведены аналогичные данные и для допированного гафнием диоксида титана (образец sTH-3 с соотношением  $\text{Hf/Ti} = 0,05$ ). Как видно из рисунка, все материалы демонстрируют заметное падение обратимой емкости при увеличении токовой нагрузки, в тоже время, показатели емкости у допированных образцов  $\text{TiO}_2$  выше, чем у недопированного. Стоит отметить и то, что удельная обратимая емкость образцов sTZ-3 ( $\text{Zr/Ti} = 0,03$ ) и sTH-3 ( $\text{Hf/Ti} = 0,05$ ) отличается незначительно.

Таблица 3.7 – Сравнительное влияние плотности тока на обратимую емкость электродов из образцов sT-0, sTZ-2 и sTZ-3

Плотность тока, мА/г (номер цикла)	Удельная зарядная/разрядная емкость, мА·ч/г; эффективность, %		
	sTZ-2	sTZ-3	sT-0
33,5 (1)	248/162; 66	287/192; 67	213/136; 64
33,5 (6)	158/152; 96	176/170; 97	127/121; 95
67 (12)	137/134; 98	152/150; 98	106/104; 98
67 (72)	134/132; 98	143/141; 98	99/98; 99
167,5 (18)	113/112; 99	124/123; 99	88/87; 99
167,5 (66)	112/110; 98	122/121; 99	87/86; 99
335 (24)	98/98; 100	104/103; 99	74/73; 99
335 (60)	96/95; 99	104/103; 99	74/74; 100
670 (30)	79/78; 99	84/83; 99	59/58; 99
670 (54)	78/78; 100	85/85; 100	60/60; 100
1675 (36)	44/44; 100	56/56; 100	36/35; 99
1675 (48)	47/46; 99	57/57; 100	39/39; 100
3350 (42)	28/27; 96	36/36; 100	24/24; 100

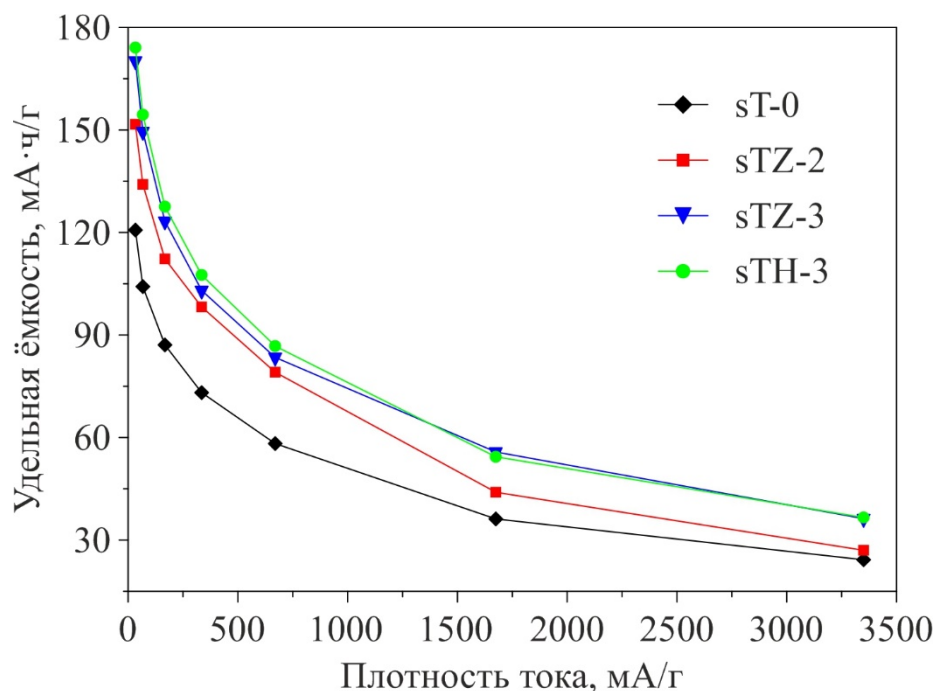


Рисунок 3.18 – Зависимость удельной разрядной емкости от плотности тока для образцов sT-0, sTZ-2, sTZ-3 и sTH-3

На рисунке 3.19 показаны профили заряда и разряда исследуемых электродов на основе sTZ-3, sTZ-2 и sT-0 при различных плотностях тока для избранных циклов. В общем и целом, кривые имеют схожую форму, характерную для анатаза. На заряде при плотности тока 33,5 мА/г (0,1C) наблюдается падение напряжения до ~1,7 В, после чего регистрируется плато, отвечающее за внедрение в анатаз лития с восстановлением  $Ti^{4+}$  до  $Ti^{3+}$ , за которым следует спад вплоть до 0,7 В. Последующий разряд демонстрирует плато при приблизительно 1,8 В, которое связано с обратным процессом – экстракция ионов  $Li^{+}$  и окисление титана до  $Ti^{4+}$ . С увеличением плотности тока для обоих 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. Надо отметить, что для образца sTZ-3 в сравнении с sT-0 потенциал интеркаляции лития оказывается немного положительнее, а деинтеркаляции – несколько отрицательнее; допирование цирконием приводит к уменьшению гистерезиса рабочего потенциала.

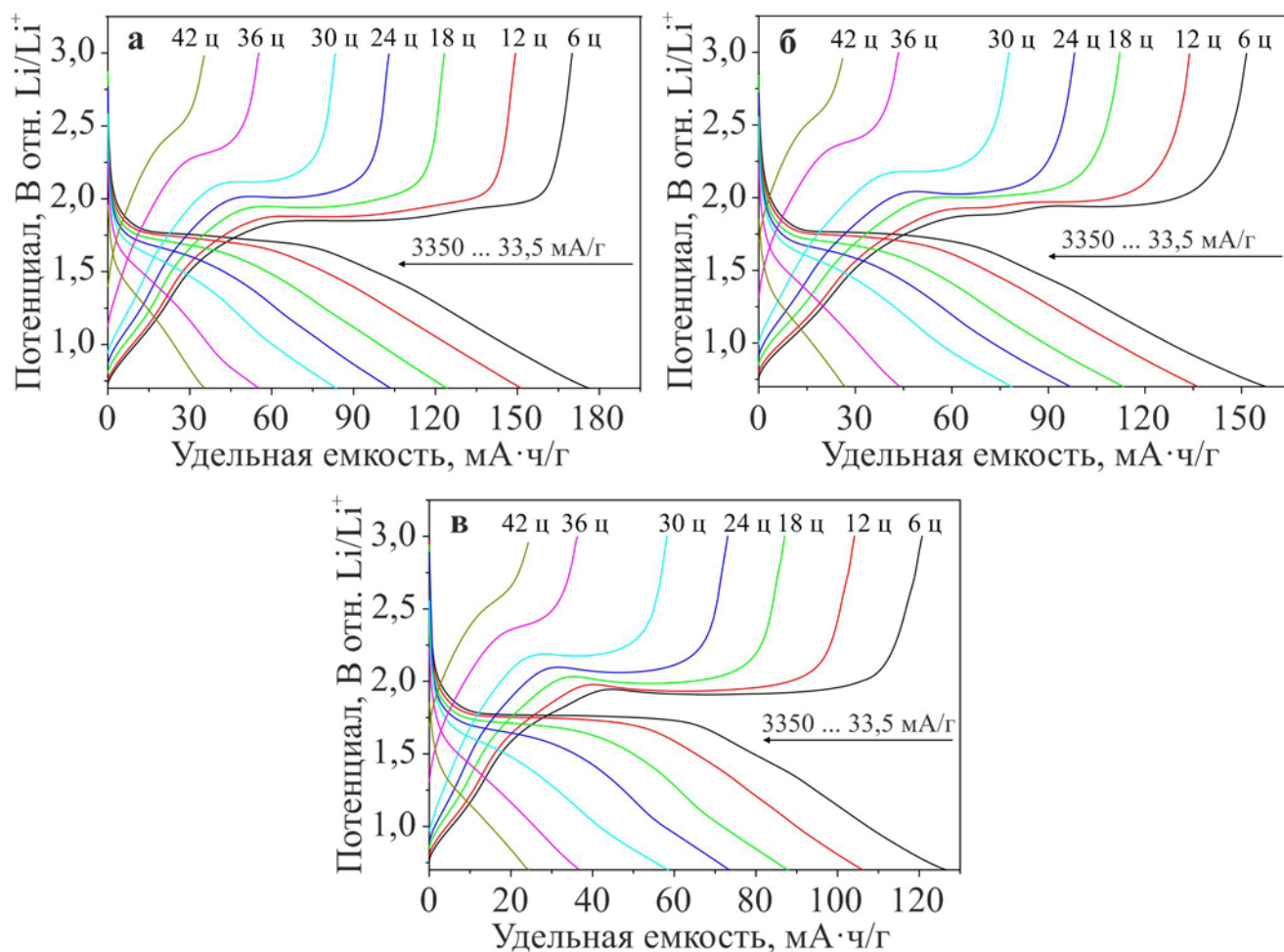


Рисунок 3.19 – Зарядно-разрядные кривые для электродов на основе образцов sTZ-3 (а), sTZ-2 (б) и sT-0 (в), записанные при различных токовых нагрузках (33,5, 67, 167, 335, 670, 1675 и 3350 mA/г)

Представленные здесь для Zr-допированного анатаза данные дополняют описанные ранее для гафнийсодержащего TiO<sub>2</sub>. Результаты демонстрируют возможность улучшения электрохимических характеристик анатаза для литий-ионных аккумуляторов за счет изовалентного металлического допирования цирконием и гафнием, о чем ранее в литературе не сообщалось. Увеличение емкости и устойчивости к токовым нагрузкам электродов из Zr- и Hf-содержащего анатаза, по-видимому, связаны с облегчением диффузии ионов лития из-за расширения кристаллической решетки. Снижение сопротивления массопереносу обеспечивает меньшее перенапряжение потенциала окислительно-восстановительных реакций. Учитывая, что во всех рассматриваемых выше случаях напряжение отсечки при литировании составляет 0,7 В, это в пределах

одного и того же интервала потенциалов позволяет интеркалировать в образцы допированного  $\text{TiO}_2$  по сравнению с недопированным большее количество лития.

### **3.3 Совместно допированный цирконием и фтором анатаз**

С целью дальнейшего улучшения свойств допированного цирконием анатаза, далее проводили содопирование фтором (образец sTZ-3-F). Исследование электрохимических характеристик содопированного цирконием и фтором  $\text{TiO}_2$  выполняли в литиевых и натриевых полуячейках [177–179].

#### ***3.3.1 Структура, состав, электронные и проводящие свойства, морфологические особенности***

На рисунке 3.20а–3.20в, представлены СЭМ-изображения при различном увеличении диоксида титана, содопированного цирконием и фтором. Исследование морфологии материала не обнаружило значимых изменений микроструктуры  $\text{TiO}_2$ (анатаз) в результате содопирования. Как и ранее исследованные материалы  $\text{TiO}_2\text{:Hf}$  и  $\text{TiO}_2\text{:Zr}$ , образец sTZ-3-F представлен наноструктурированными микротрубками, длиной от нескольких десятков до сотен микрометров, с внешним диаметром трубок от 3 до 5 мкм. Наночастицы, из которых сконструированы микротрубки, имеют размер 9–16 нм.

Картирование по элементам (рисунок 3.21) показало однородное распределение элементов Ti, Zr, O, F и Si в микротрубках sTZ-3-F. Следовательно, все легирующие добавки равномерно внедряются в решетку  $\text{TiO}_2$ .

Текстурные характеристики содопированного цирконием и фтором диоксида титана определяли методом адсорбции-десорбции азота при 77,4 К (рисунок 3.22). Анализ показывает, что изотермы адсорбции характерны для IV типа согласно классификации ИЮПАК. Петля капиллярно-конденсационного гистерезиса имеет форму, близкую к H3. Расчет по модели БЭТ показывает, что материал sTZ-3-F обладает удельной площадью поверхности, равной 125 м<sup>2</sup>/г. Удельный объем пор по БДХ для образца достигает 0,684 см<sup>3</sup>/г. Из анализа кривых распределения пор

по размерам (рисунок 3.22, вставка) следует, что образцы имеют мезопористую структуру. При этом, в случае с немодифицированным  $\text{TiO}_2$ , кривая характеризуется наличием нескольких пиков, отвечающих мезопорам со средним диаметром от 6 до 25 нм, в то время как для sTZ-3-F ярко выражен один пик, относящийся к мезопорам с размером 12 нм.

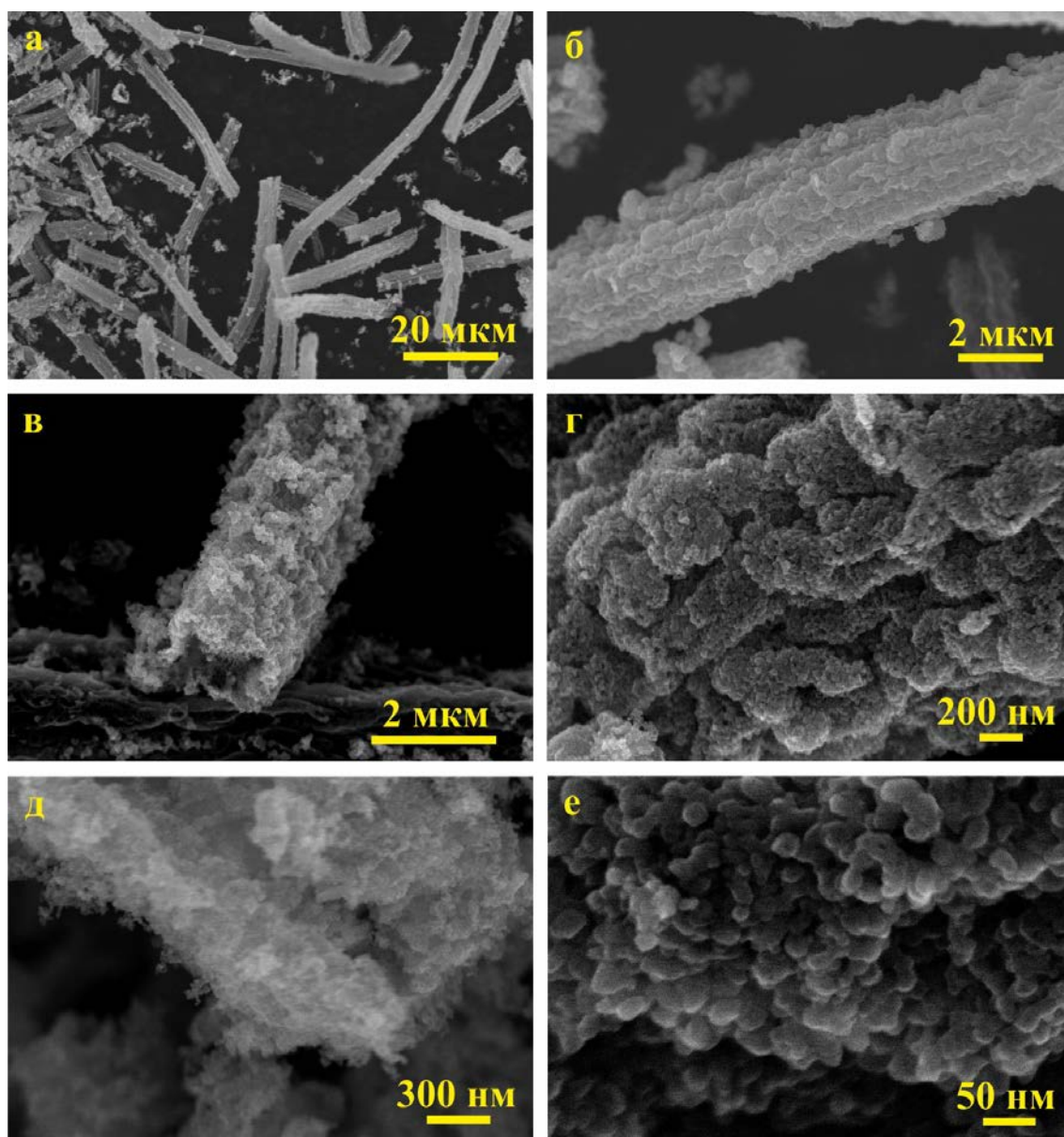


Рисунок 3.20 – СЭМ-изображения образца sTZ-3-F при различном увеличении.



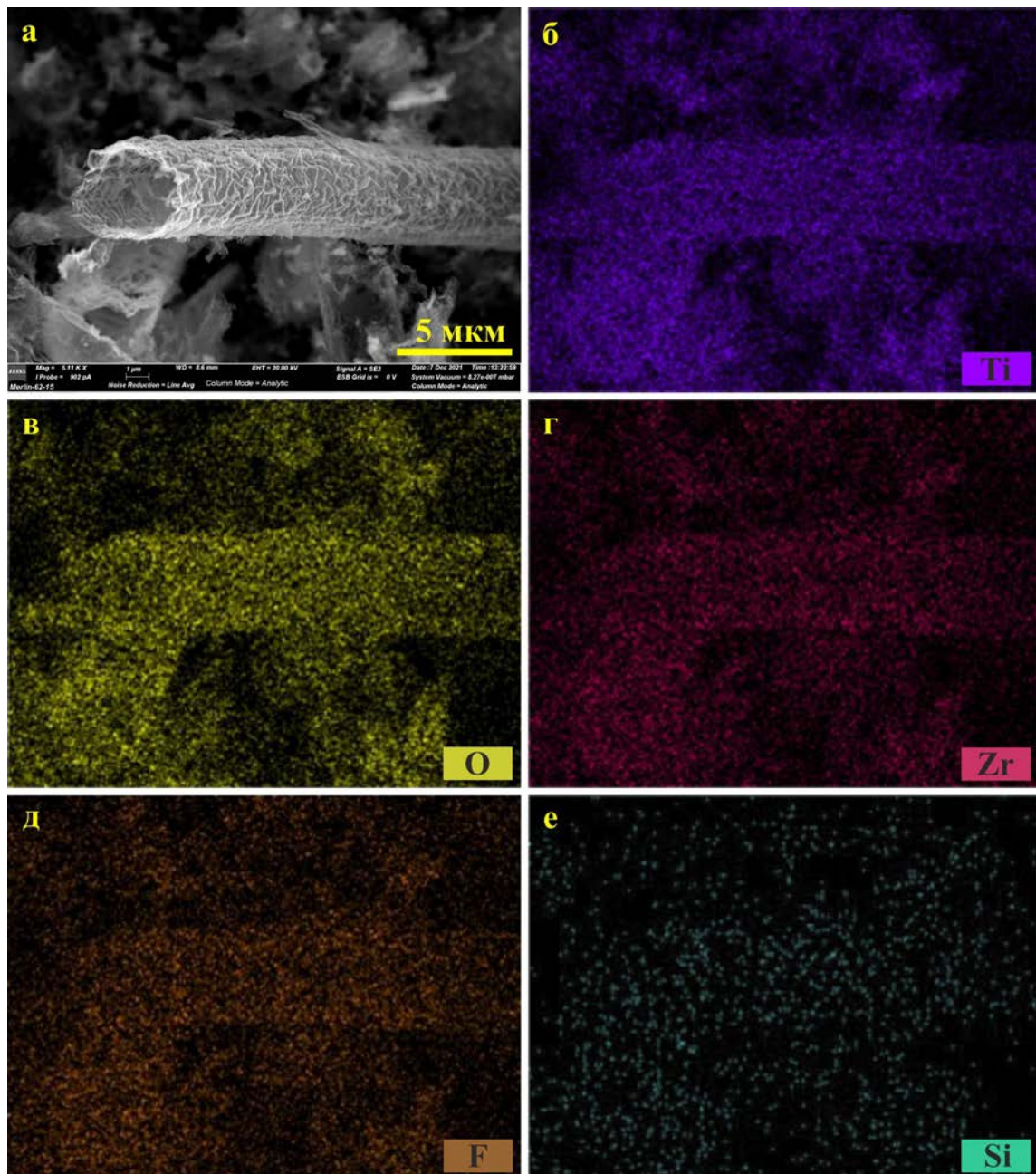


Рисунок 3.21 – Распределение элементов в образце sTZ-3-F



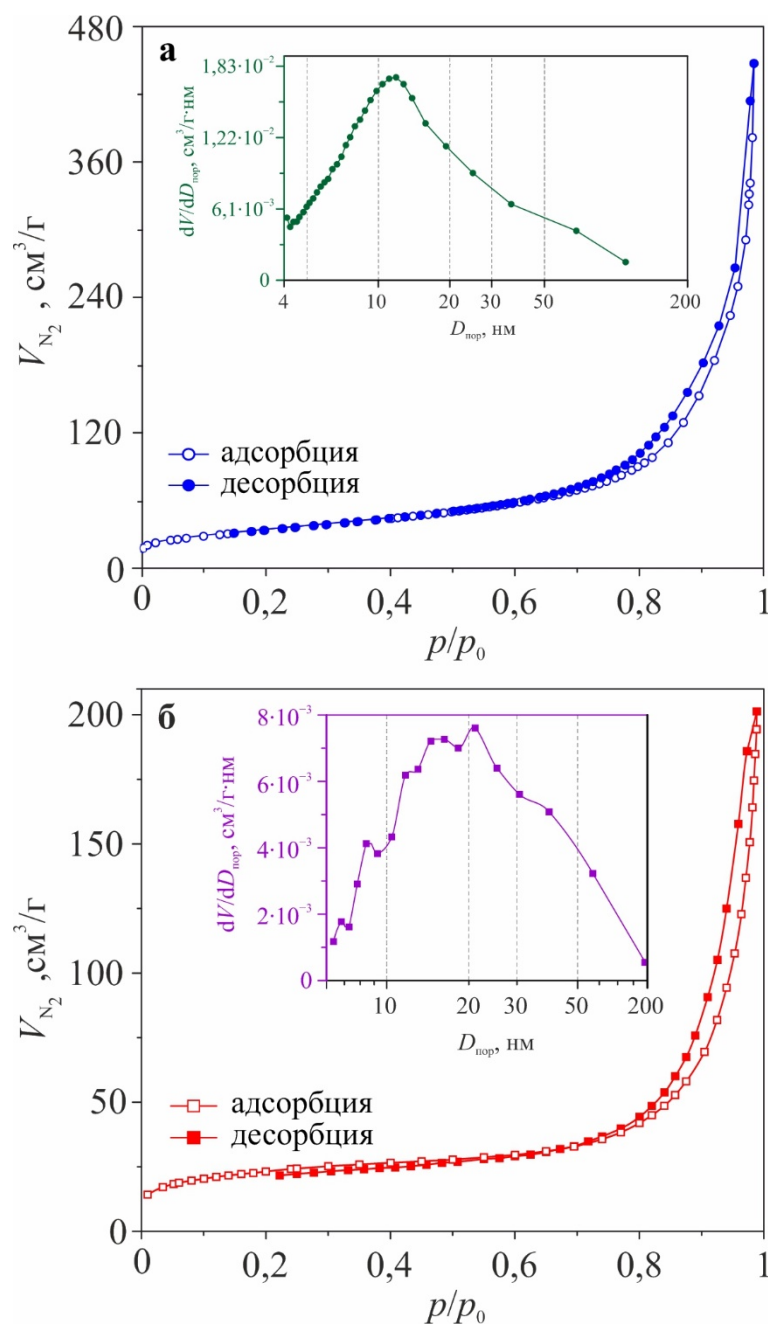


Рисунок 3.22 – Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам (вставка) для образца sTZ-3-F (а) и недопированного  $\text{TiO}_2$  (б)

Химический состав  $\text{TiO}_2$ , содопированного Zr и F, был исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Обзорный спектр (рисунок 3.23а) характеризуется наличием линий Ti 2p, O 1s, Zr 3d, F 1s и C 1s.

Анализ РФЭС-спектра высокого разрешения Ti 2p (рисунок 3.23б) 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. Спектр линии O 1s

является суперпозицией двух компонент (рисунок 3.23в). Пик при 529,9 эВ относится к кислороду диоксида титана, а компонента с энергией связи 532,1 эВ, определяется присутствием органических форм или ОН-групп, адсорбированных на поверхности образцов.

В РФЭС-спектре высокого разрешения (рисунок 3.23г)  $3d$ -уровни Zr представлены двумя линиями при 183,1 и 185,6 эВ, что говорит о нахождении циркония в степени окисления +4 в структуре допированного  $\text{TiO}_2$  (анатаз) [160]. При этом, согласно РФЭС-данным, атомное отношение Zr/Ti составляет 0,034 (таблица 3.8), что согласуется с расчётным значением.

Фотоэлектронная линия F  $1s$  (рисунок 3.23д) представлена двумя компонентами. Значение энергии связи 688,7 эВ соответствует связи металл-фтор [180]. Частичное замещение  $\text{O}^{2-}$  на  $\text{F}^-$  приводит к перераспределению заряда решетке анатаза и образованию  $\text{Ti}^{3+}$ . Компонента с энергией 684,8 эВ отвечает ионам  $\text{F}^-$ , адсорбированным на поверхности  $\text{TiO}_2$ . Спектр высокого разрешения C  $1s$  (рисунок 3.23е) совпадает с ранее описанным спектром для образца sTH-3 (рисунок 3.4д).

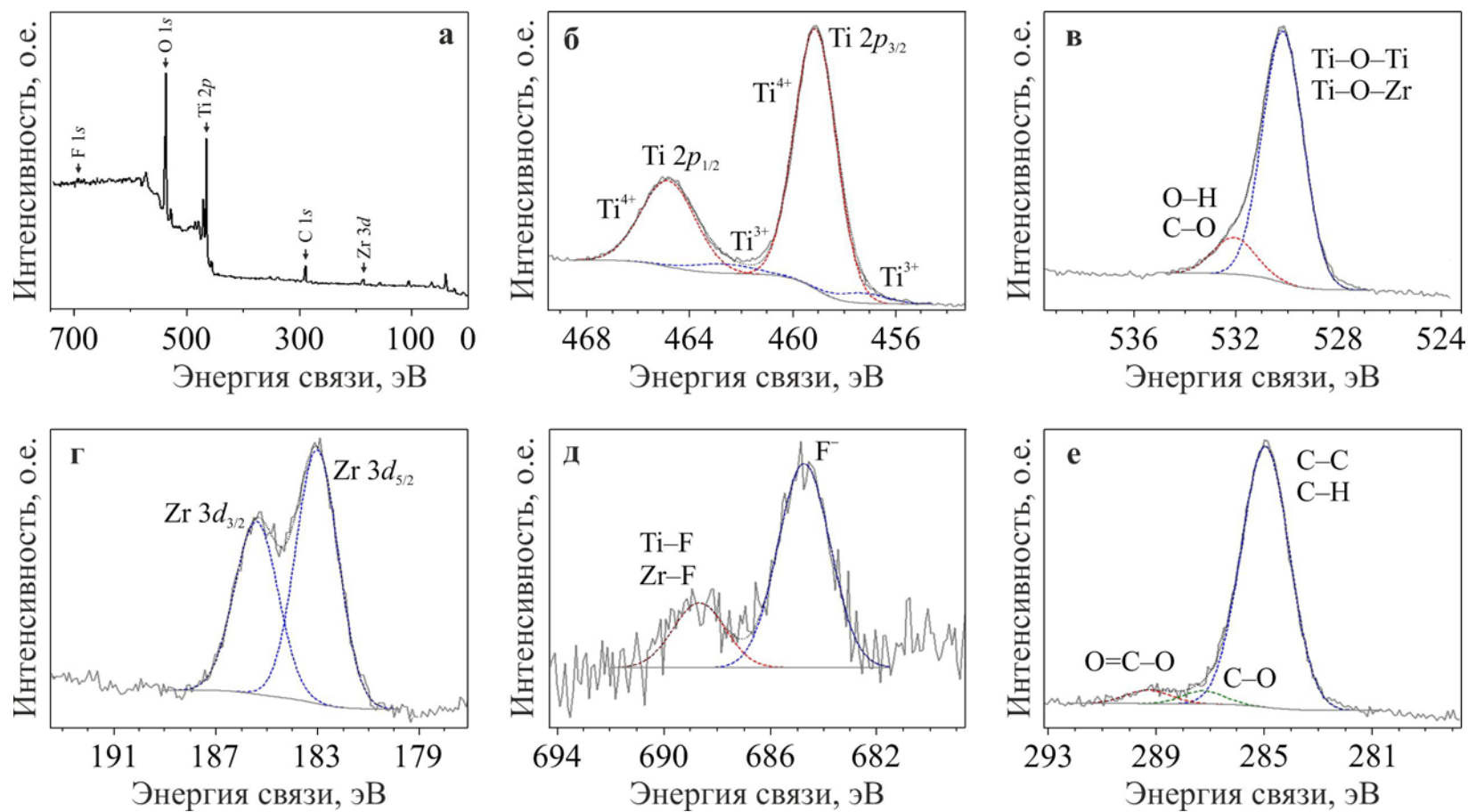


Рисунок 3.23 – Обзорный спектр с обозначением основных линий (а) и спектры высокого разрешения Ti 2p (б), O 1s (в), Zr 3d (г), F 1s (д) и C 1s (е) образца sTZ-3-F по данным РФЭС

Таблица 3.8 – Содержание и энергия связи элементов в образце sTZ-3-F

Пик	Содержание, ат.%	Энергия связи, эВ
Ti 2 <i>p</i>	23,2	456,9
		458,9
O 1 <i>s</i>	58,3	529,9
		532,1
Zr 3 <i>d</i>	0,8	182,1
F 1 <i>s</i>	1,4	684,8
		688,7
C 1 <i>s</i>	16,3	285,0
		286,7
		289,1

Допирование фтором диоксида титана способствует стабилизации полиморфной модификации анатаз при синтезе и предотвращает термический переход анатаз/рутил [181,182]. Для исследования фазовых превращений допированного и недопированного материала проводилась температурная обработка материалов с целью установления влияния фтора на фазовый переход анатаз/рутил. Образцы выдерживались при температурах 600 и 800 °С в течение 3 ч. Рентгенограммы материалов после термической обработки приведены на рисунке 3.24.

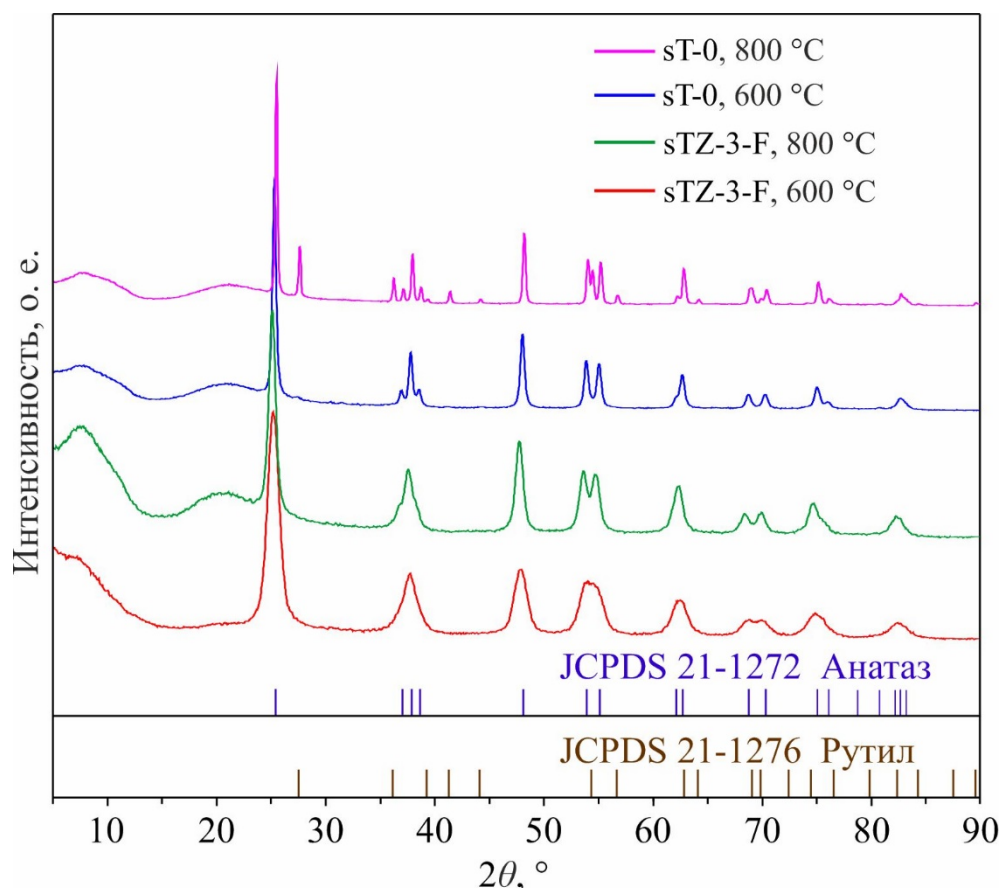


Рисунок 3.24 – Рентгенограммы образцов sT-0 и sTZ-3-F после термообработки при 600 и 800 °C.

При высокотемпературной обработке недопированного  $\text{TiO}_2$  на рентгенограмме фиксируются рефлексы, относящиеся к фазе рутила. В то же время, допированный образец проявляет термическую устойчивость, и на рентгенограммах наблюдается только фаза анатаз. Вероятно, присутствие фтора стабилизирует анатаз, сдвигая температуру фазового перехода анатаз/рутил, что согласуется с литературными данными [181,182].

Структурные исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света подтверждают успешность вхождения циркония и фтора в решетку диоксида титана (рисунок 3.25, вставка таблица), а отличие значений волнового числа пиков от данных, представленных в таблице 3.6, свидетельствует о наличии искажения его элементарной ячейки. Ионный радиус  $\text{Zr}^{4+}$  (0,72 Å) значительно больше, чем  $\text{Ti}^{4+}$  (0,604 Å) и  $\text{Ti}^{3+}$  (0,67 Å), что приводит к увеличению параметров решетки диоксида титана.

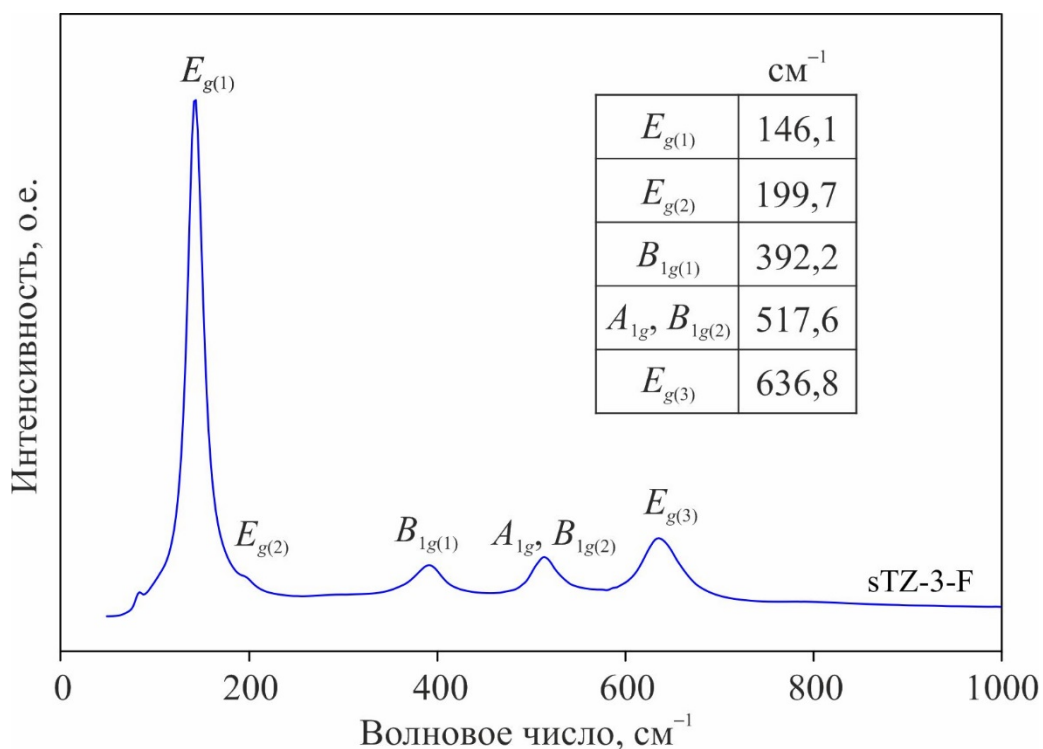


Рисунок 3.25 – КР-спектр материала sTZ-3-F

С целью изучения особенностей электронной структуры материалов, проводили исследования методом УФ-Вид спектроскопии в диапазоне длин волн 200–800 нм. На рисунке 3.26 приведены спектры диффузного отражения для образцов sT-0, sTZ-3 и sTZ-3-F. Исследуемые материалы поглощают УФ-лучи и обладают высоким коэффициентом отражения в области  $\lambda > 400$  нм, что характерно для оксидов титана. Появление плеча на кривой отражения sTZ-3-F в диапазоне 400–500 нм, возможно, обусловлено наличием фтора в материале.

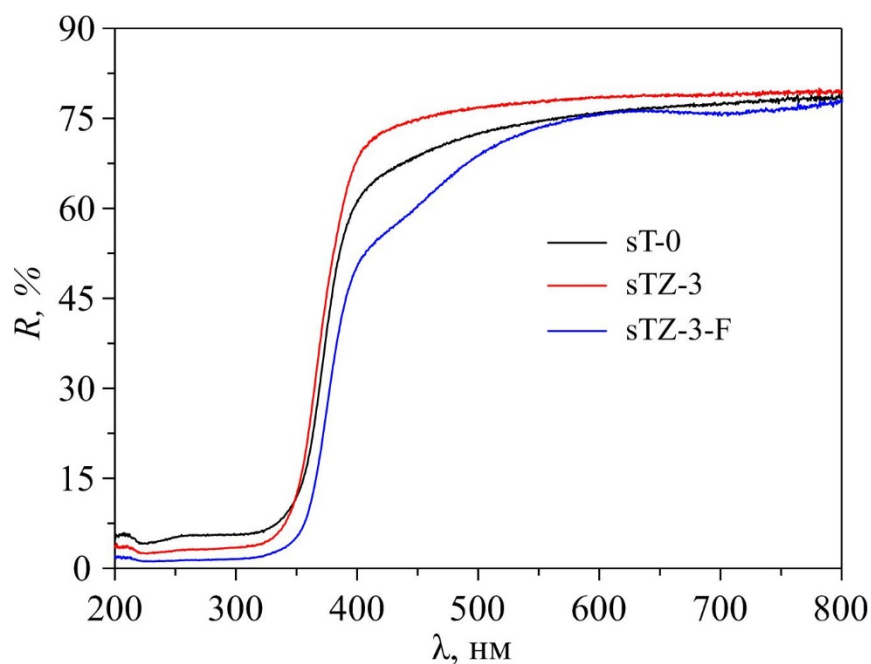


Рисунок 3.26 – Спектры диффузионного отражения sT-0, sTZ-3 и sTZ-3-F

Ширину запрещенной зоны ( $E_g$ ) продукта определяли по методу Тауца для непрямых разрешенных переходов с использованием функции Кубелки–Мунка (уравнение 2.8). Для этого линейные участки кривых sT-0, sTZ-3 и sTZ-3-F на графике  $(F(R_\infty) \cdot \hbar\omega)^{1/2}$  от  $\hbar\omega$  (рисунок 3.27) экстраполировали до пересечения с осью абсцисс (точка пересечения и отвечала величине  $E_g$ ).

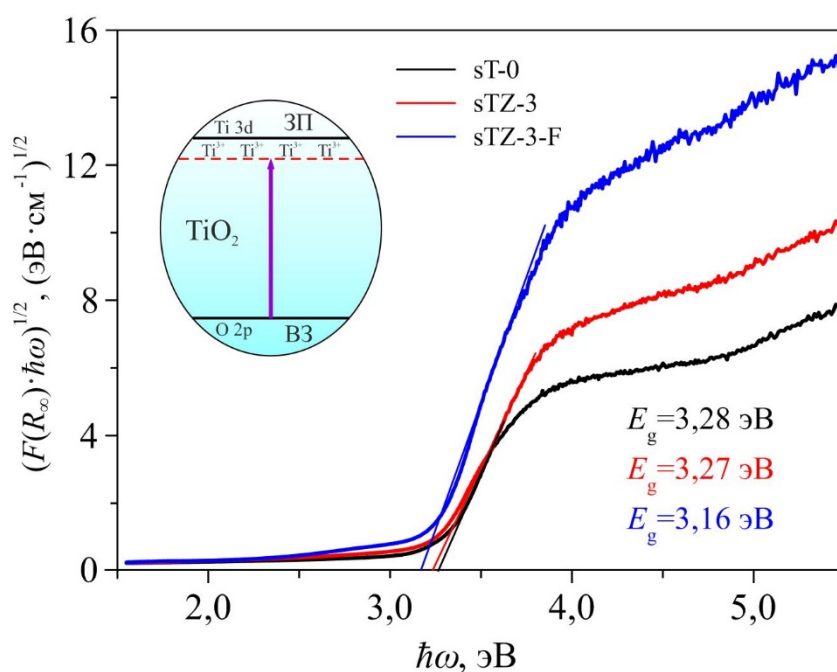


Рисунок 3.27 – Графическая оценка ширины запрещенной зоны образцов sT-0, sTZ-3 и sTZ-3-F и схематическое изображение зонной структуры анатаза

Согласно полученным данным, внедрение ионов циркония практически не изменяет ширину запрещенной зоны диоксида титана, и значение  $E_g$  остается характерным для анатаза. В свою очередь, ширина запрещенной зоны образца sTZ-3-F несколько уменьшилась, до 3,16 эВ. Такое «сужение» может быть обусловлено наличием в запрещенной зоне содопированного  $\text{TiO}_2$  электронных уровней состояний  $\text{Ti}^{3+}$ , возникающих для компенсации разности зарядов при замещении  $\text{O}^{2-}$  анионами  $\text{F}^-$ .

Чтобы оценить влияние уменьшения ширины запрещенной зоны на электронную проводимость диоксида титана, недопированный и допированные образцы были спрессованы в таблетки и исследованы методом электрохимической импедансной спектроскопии. Импедансные спектры (рисунок 3.28) представлены в высокочастотной области полуокружностью, характеризующей собственную проводимость образца, в низкочастотной области – дугой, обусловленной наличием двойного электрического слоя на границе раздела проба/электрод. Интерпретацию полученных импедансных спектров проводили с использованием эквивалентной электрической схемы (рисунок 3.28, вставка), включающей сопротивление электродов ( $R_{el}$ ), объемное сопротивление образца ( $R_b$ ), его емкость ( $C_g$ ), емкость двойного электрического слоя ( $C_{dl}$ ) и фарадеевское сопротивление переносу заряда ( $R_{ct}$ ).

Исходя из результатов моделирования, проводимость цирконий- и фторсодержащего  $\text{TiO}_2$  составила  $1,22 \cdot 10^{-5}$  См/см, что выше, чем у Zr-допированного ( $1,19 \cdot 10^{-6}$  См/см) и недопированного материала ( $0,9 \cdot 10^{-6}$  См/см) соответственно. Повышение электронной проводимости  $\text{TiO}_2$  за счет допирования фтором может оказать благоприятный эффект на работоспособность материала, особенно в режиме повышенных нагрузок.



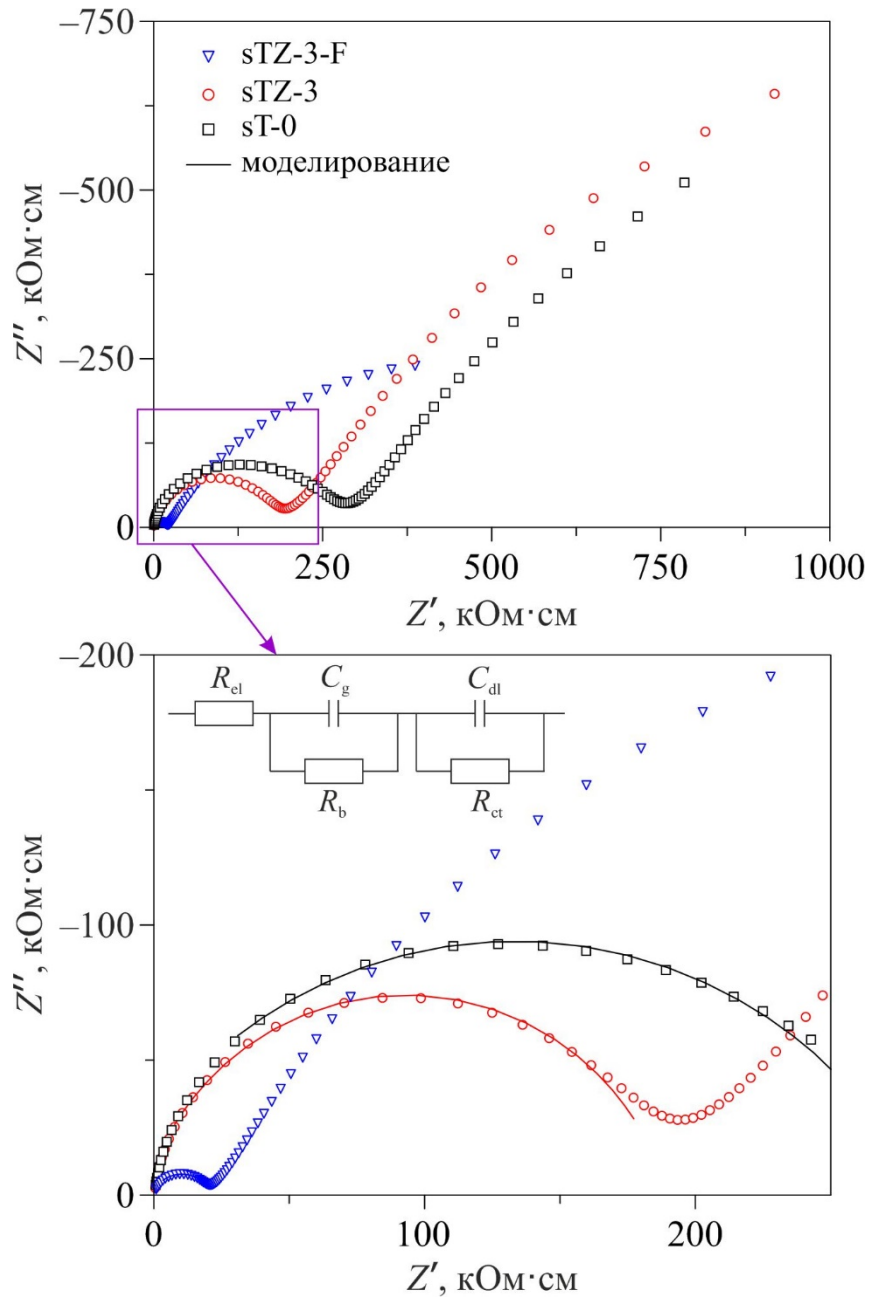


Рисунок 3.28 – Импедансные спектры образцов sT-0, sTZ-3 и sTZ-3-F при комнатной температуре

### 3.3.2 Электрохимические характеристики содопированного цирконием и фтором анатаза

Рисунок 3.29 демонстрирует результаты электрохимических измерений для материала sTZ-3-F в литиевых полужайках. Здесь же, для сравнения, приведены данные, для описанных выше образцов  $\text{TiO}_2$ , допированного цирконием (sTZ-3) и гафнием (sTH-3). Зарегистрированные показатели суммированы в таблице 3.9. Как следует из этих данных, величины начальной емкости и эффективности материалов

близки. Электрод из sTZ-3-F на первом цикле при плотности тока 33,5 мА/г (0,1С) показал в ходе заряда/разряда удельную емкость 293/200 мА·ч/г и эффективность около 68 %. С ростом токовой нагрузки разрядная емкость sTZ-3-F уменьшается, что связано с неравномерностью распределения токообразующего процесса в объеме электрода. Тем не менее, удельная емкость для содопированного цирконием и фтором диоксида титана в ходе нагрузочных испытаний вплоть до 670 мА/г (2С) больше, чем для допированного цирконием и гафнием. Так, при токовых нагрузках 67, 167,5, 335, 670 мА/г обратимая емкость sTZ-3-F равна 158, 137, 113 и 93 мА·ч/г на 10, 16, 22 и 30 циклах 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 испытываемых материалов сопоставим.

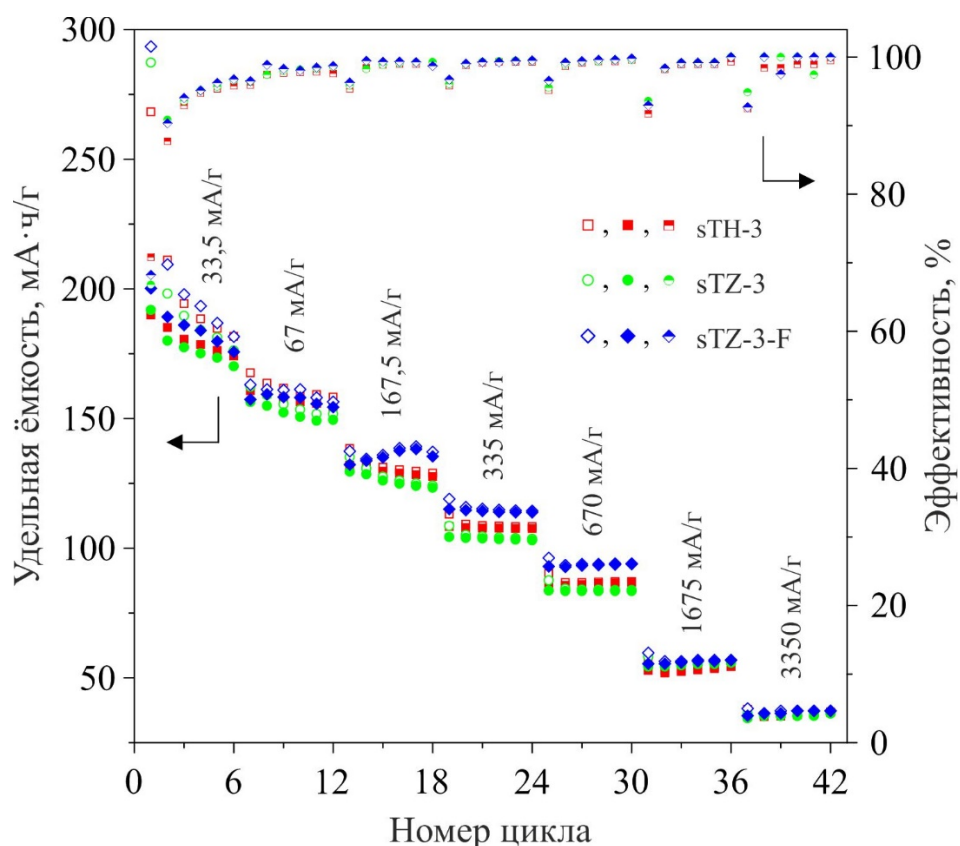


Рисунок 3.29 – Зависимость удельной емкости (пустые символы отвечают процессу литирования, заполненные – процессу делитирования) и эффективности от номера цикла и плотности тока для электродов на основе образцов sTH-3, sTZ-3 и sTZ-3-F

Таблица 3.9 – Значения удельной емкости и эффективности при различных токовых нагрузках для электродов sTZ-3-F, sTH-3 и sTZ-3

Плотность тока, мА/г (номер цикла)	Удельная зарядная/разрядная емкость, мА·ч/г; эффективность, %		
	sTH-3	sTZ-3	sTZ-3-F
33,5 (1)	268/190; 71	287/192; 67	293/201; 69
67 (10)	160/156; 98	153/150; 98	161/158; 98
167,5 (16)	130/129; 99	126/125; 99	138/137; 99
335 (22)	108/107; 99	104/103; 99	114/113; 99
670 (30)	87/87; 100	84/83; 99	94/93; 99
1675 (34)	54/53; 98	56/55; 98	57/56; 99
3350 (40)	36/35; 97	35/35; 100	37/37; 100

На рисунке 3.30 приведены гальваностатические зарядные и разрядные кривые для различных токовых режимов, полученные на электроде из допированного совместно цирконием и фтором диоксида титана.

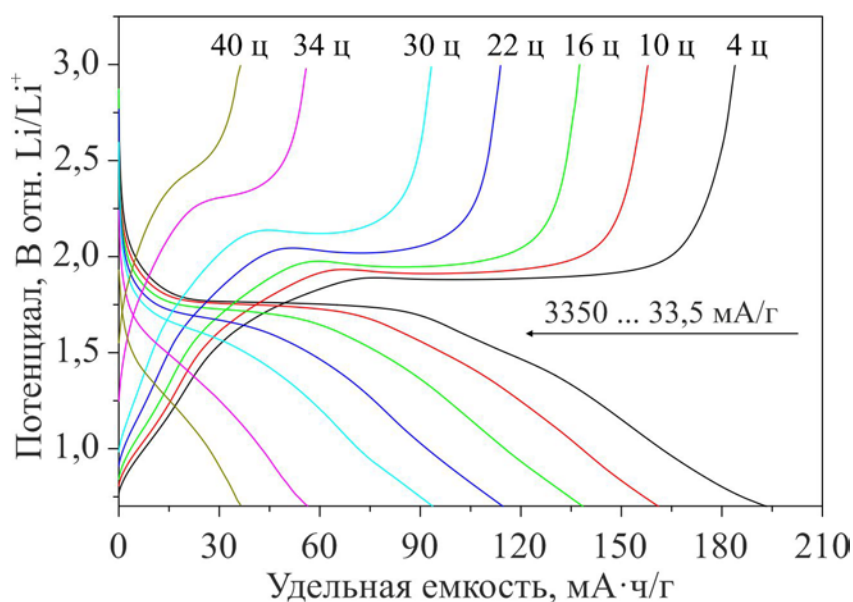


Рисунок 3.30 – Кривые заряда и разряда при различных плотностях тока для некоторых циклов, полученные для электрода sTZ-3-F

Видно, что зависимости по форме соответствуют процессам литирования и делитирования анатаза. При низких и умеренных токовых нагрузках положение плато на кривых изменяется мало. При высоких токовых нагрузках потенциал плато заметно смещается, как в ходе заряда, так и разряда. Отсутствие качественных изменений в характере зарядно-разрядных кривых sTZ-3-F в сравнении с образцами на основе  $\text{TiO}_2$ , уже исследованными в рамках данной работы (рисунки 3.8 и 3.19), свидетельствует, что основные отличия в их поведении связаны с величиной поляризации. Как показано методами спектрофотометрии (рисунок 3.27) и ЭИС (рисунок 3.28) содопирование облегчает транспорт электронов. Этим можно объяснить меньшую электродную поляризацию в случае sTZ-3-F. Вместе с этим, ясно, что рост токовой нагрузки сопровождается и затруднениями массопереноса на границе раздела электрод/электролит.

С целью получения дополнительной информации о влиянии совместного допирования цирконием и фтором анатаза на транспорт ионов лития, далее, записывали ЦВА кривые при различных скоростях развертки, как показано на рисунках 3.31а и 3.31б. На всех вольтамперограммах регистрируются пики, характерные для процессов внедрения и извлечения лития. При допировании наблюдается уменьшение разницы потенциалов анодного и катодного пиков (таблица 3.10). Например, при скорости развертки потенциала 0,1 мВ/с для содопированного  $\text{TiO}_2$  разница потенциалов пиков уменьшилась (по сравнению с sT-0: ~360 мВ) и составила ~320 мВ. При скорости развертки 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 и 1,0 мВ/с для sTZ-3-F разница потенциалов пиков уменьшилась на 59, 68, 90, 105 и 98 мВ соответственно.

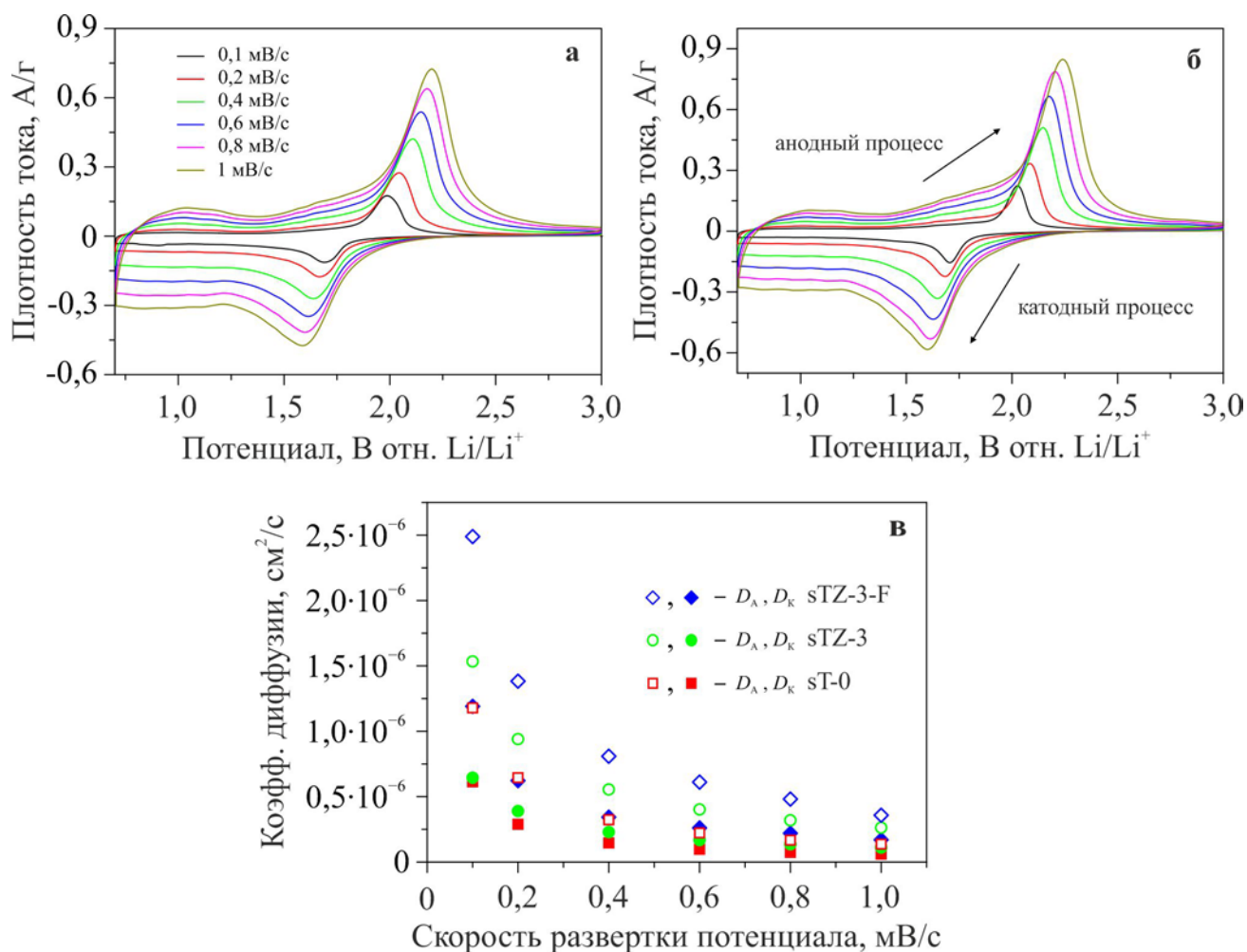


Рисунок 3.31 – ЦВА-кривые при скоростях развертки от 0,1 до 1 мВ/с для sTZ-3 (а) и sTZ-3-F (б), записанные в литиевых полужайках; зависимость коэффициента диффузии Li<sup>+</sup> от скорости развертки потенциала (в) (пустые символы соответствуют анодному процессу, заполненные – катодному)

Таблица 3.10 – Разница между положением анодных и катодных пиков тока на ЦВА при различных скоростях развертки потенциала для образцов sTZ-3-F и sT-0

Скорость развертки потенциала, мВ/с	Разница потенциалов анодного и катодного максимумов на ЦВА, мВ	
	sT-0	sTZ-3-F
0,1	358	318
0,2	457	398
0,4	567	499
0,6	641	551
0,8	696	591
1,0	737	639

В таблице 3.11 представлены рассчитанные с использованием уравнения Рэндлса-Шевчика (уравнение 3.6) по зарегистрированным ЦВА кривым величины коэффициента диффузии лития в процессах заряда и разряда для образцов sTZ-3 и sTZ-3-F. Здесь же даны соответствующие значения для недопированного TiO<sub>2</sub> (найжены из ЦВА данных, приведенных на рисунке 3.10а).

$$i_p = 0,4463 \left( \frac{F^3}{R \cdot T} \right)^{1/2} n^{3/2} S C_{Li} \nu^{1/2} D_{Li}^{1/2}, \quad (3.6)$$

где  $i_p$  – ток пика (А),  $F$  – постоянная Фарадея (Кл/моль),  $R$  – универсальная газовая постоянная (Дж/моль·К),  $T$  – абсолютная температура (К),  $n$  – число электронов, участвующих в реакции,  $S$  – площадь электрода (см<sup>2</sup>),  $C_{Li}$  – концентрация ионов лития в материале (моль/см<sup>3</sup>),  $\nu$  – скорость развертки потенциала (В/с),  $D_{Li}$  – коэффициент диффузии лития (см<sup>2</sup>/с).

Таблица 3.11 – Значения коэффициента диффузии ионов лития, полученные из данных ЦВА для sTZ-3-F, sTZ-3 и sT-0

Скорость развертки потенциала, мВ/с	Коэффициент диффузии ионов лития, см <sup>2</sup> /с					
	Литированное состояние			Делитированное состояние		
	sTZ-3-F	sTZ-3	sT-0	sTZ-3-F	sTZ-3	sT-0
0,1	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
0,2	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$9,4 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-7}$
0,4	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$8,1 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
0,6	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$9,7 \cdot 10^{-8}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$
0,8	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$7,4 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
1,0	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$

Как проиллюстрировано на рисунке 3.31в, для всех образцов с увеличением скорости развертки потенциала наблюдается уменьшение скорости внедрения ионов Li<sup>+</sup>, 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 влияния содопирования цирконием и фтором анатаза на его электрохимическую активность в процессах внедрения и извлечения ионов натрия далее электроды из образцов sTZ-1 и sTZ-3-F аттестовывали в натриевых полуячейках. На рисунке 3.32а приведены начальные профили заряда и разряда, полученные при плотности тока 16,75 мА/г (0,05С) в таких полуячейках.

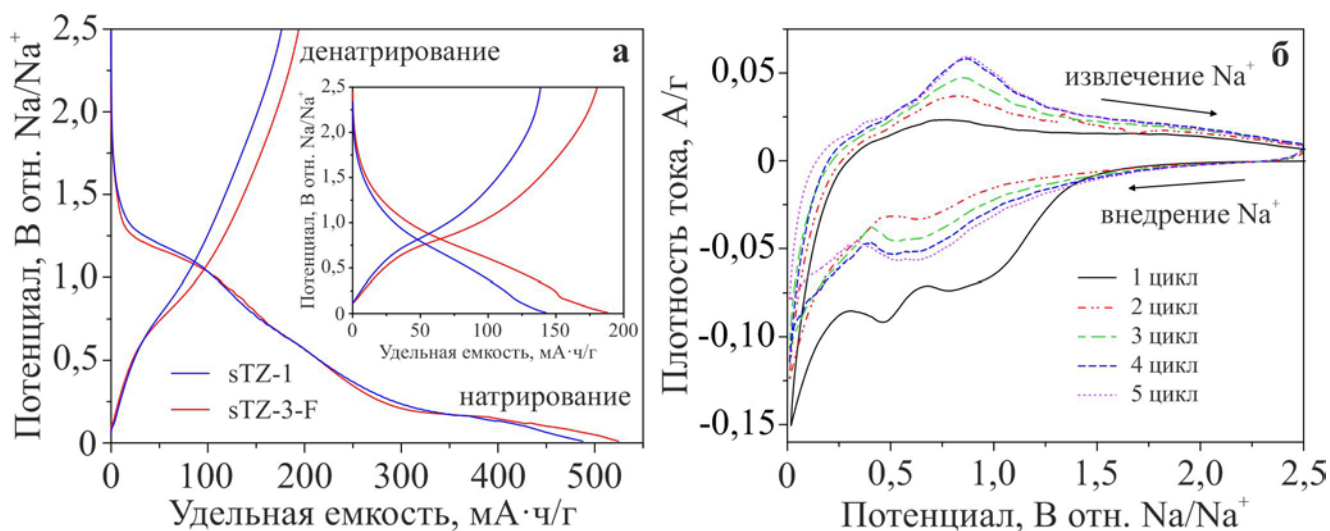


Рисунок 3.32 – Профили заряда/разряда первого и пятого (на вставке) циклов при 16,75 мА/г для sTZ-1 и sTZ-3-F (а), циклические вольтамперограммы для электрода sTZ-3-F (б), записанные в натриевых электрохимических полуячейках

Как видно из формы кривых, первоначальный заряд в обоих случаях происходит в несколько этапов. Согласно литературным представлениям [135–137], к ним относятся протекание псевдоемкостных (фарадеевских) процессов, восстановление компонентов электролита с образованием слоя SEI, интеркаляция ионов Na<sup>+</sup> в решетку анатаза, формирование Na<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub> со структурой делафоссита. Удельная емкость, реализованная в ходе этого многоступенчатого процесса на электродах из sTZ-1 и sTZ-3-F, составила 488 и 525 мА·ч/г соответственно. Разрядная емкость первого цикла материалов sTZ-1 и sTZ-3-F равна 176 и 194 мА·ч/г, соответствующая эффективность – 36 и 37 %. Зарядные кривые 5 цикла

(вставка к рисунку 3.32а) образцов отличаются от первоначальных и характеризуются монотонным изменением потенциала. Последнее объясняется аморфным состоянием фаз, участвующих в реакции. Обратимая удельная емкость sTZ-3-F на 5 цикле составила 180 мА·ч/г, а эффективность – 96 %, что все еще выше, чем для sTZ-1 (138 мА·ч/г и 94 %).

Рисунок 3.32б показывает кривые ЦВА для содопированного цирконием и фтором  $\text{TiO}_2$  (электрода на основе sTZ-3-F), полученные в натриевых полуячейках при скорости развертки потенциала 100 мкВ/с. Зависимости, в общем, имеют вид, характерный для анатаза при (де-)натрировании [183,184]. Следует отметить отличия последующих катодных участков от первого на ЦВА: широкий пик в интервале между ~1,4 и 0,6 В смещается в область меньших потенциалов, максимум вблизи ~0,45 В исчезает, предельный катодный ток уменьшается. Анодная ветвь всех кривых представлена пиком тока, положение которого изменяется при циклировании в сторону больших потенциалов с ~0,75 В (1 анодный полуцикл) до ~0,86 В (5 полуцикл). Интересно отметить, что со 2 и по 5 цикл наблюдается увеличение тока как в катодной, так и в анодной области. Об этом уже сообщалось в литературе [183,184].

Рисунок 3.33 показывает результаты исследований полуячеек при различной токовой нагрузке для совместно допированного цирконием и фтором  $\text{TiO}_2$  в сравнении с образцом sTZ-1. Видно, что образец sTZ-3-F в режимах между 33,5 мА/г (0,1С) и 1675 мА/г (5С) демонстрирует большие значения электрохимической емкости. Такое поведение содопированного цирконием и фтором анатаза объясняется, по-видимому, улучшенным транспортом носителей заряда. Вместе с тем, при максимальном токе (3350 мА/г) показатели материалов идентичны. Это говорит о достижении предела в улучшении транспортных свойств  $\text{TiO}_2$  по данному способу. Последующее циклирование с поэтапным возвратом к низкой плотности тока ведет к постепенному увеличению удельной емкости материалов, при этом разница в их поведении остается прежней. К 73 циклу обратимая емкость 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).



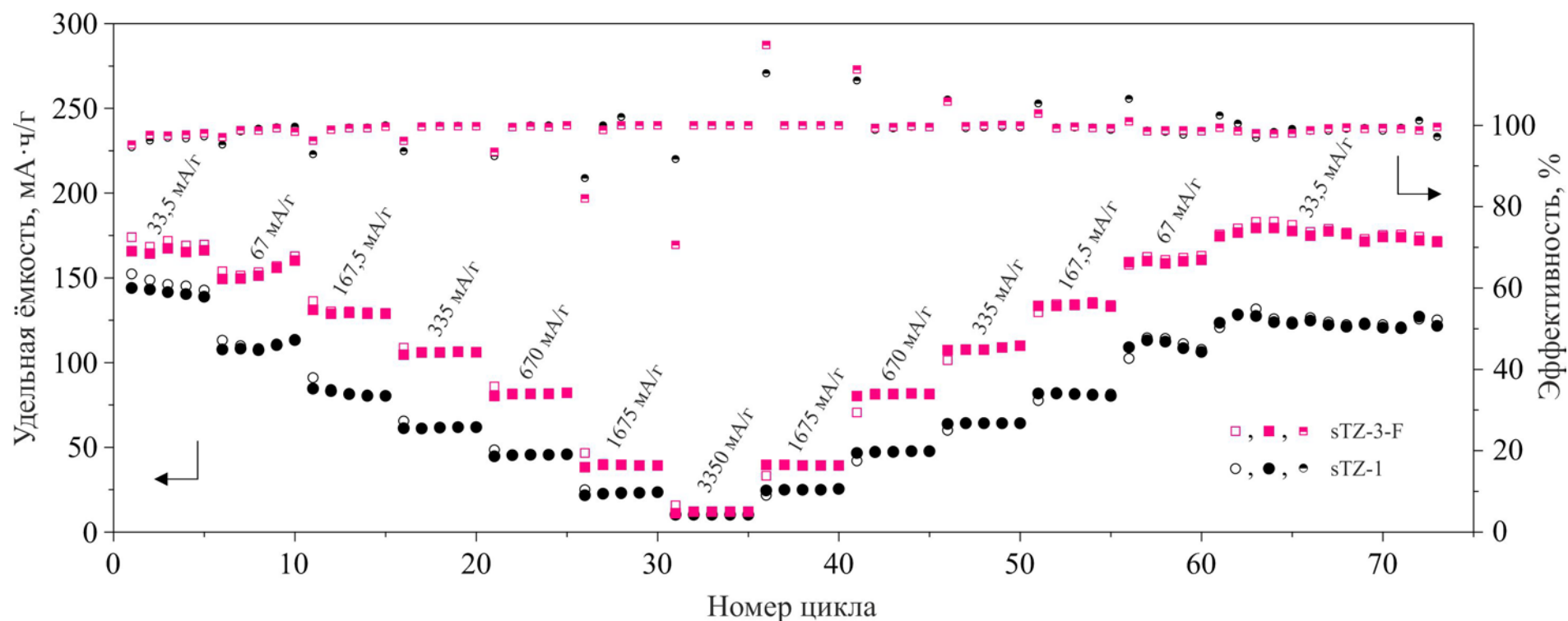


Рисунок 3.33 – Зависимость удельной зарядной и разрядной емкости от плотности тока и номера цикла (диапазон потенциалов: от 0,01 до 2,5 В) для электродов на основе допированного только цирконием ( $Zr/Ti = 0,01$ ) и содопированного цирконием и фтором (образец sTZ-3-F) диоксида титана в натриевых полужелатках

Зарегистрированные в ходе экспериментов значения удельной емкости изучаемых образцов, для удобства, приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Значения разрядной и остаточной (относительно емкости на 5 цикле при плотности тока 16,75 мА/г) емкости в ходе циклирования с разной скоростью

Плотность тока, мА/г	Разрядная емкость, мА·ч/г; остаточная емкость, %	
	sTZ-3-F	sTZ-1
33,5	167; 93	141; 86
67	151; 84	107; 65
167,5	129; 72	81; 49
335	106; 59	62; 38
670	82; 45	46; 28
1675	40; 22	23; 14
3350	12; 7	10; 6
1675	40; 22	25; 15
670	81; 45	47; 28
335	108; 60	64; 39
167,5	134; 74	82; 50
67	158; 88	112; 68
33,5	177; 98	122; 74

На рисунке 3.34 проиллюстрирован вид зарядно-разрядных кривых в различных токовых режимах от 33,5 до 3350 мА/г для электродов sTZ-1 и STZ-3-F в натриевых электрохимических полужайках. В целом для изучаемых образцов вид этих зависимостей схож. С увеличением плотности тока расхождение между кривыми заряда и разряда (гистерезис потенциала) увеличивается, поляризация нарастает (таблица 3.13). В случае образца sTZ-1 по крайней мере до 670 мА/г поляризация такого электрода выше.

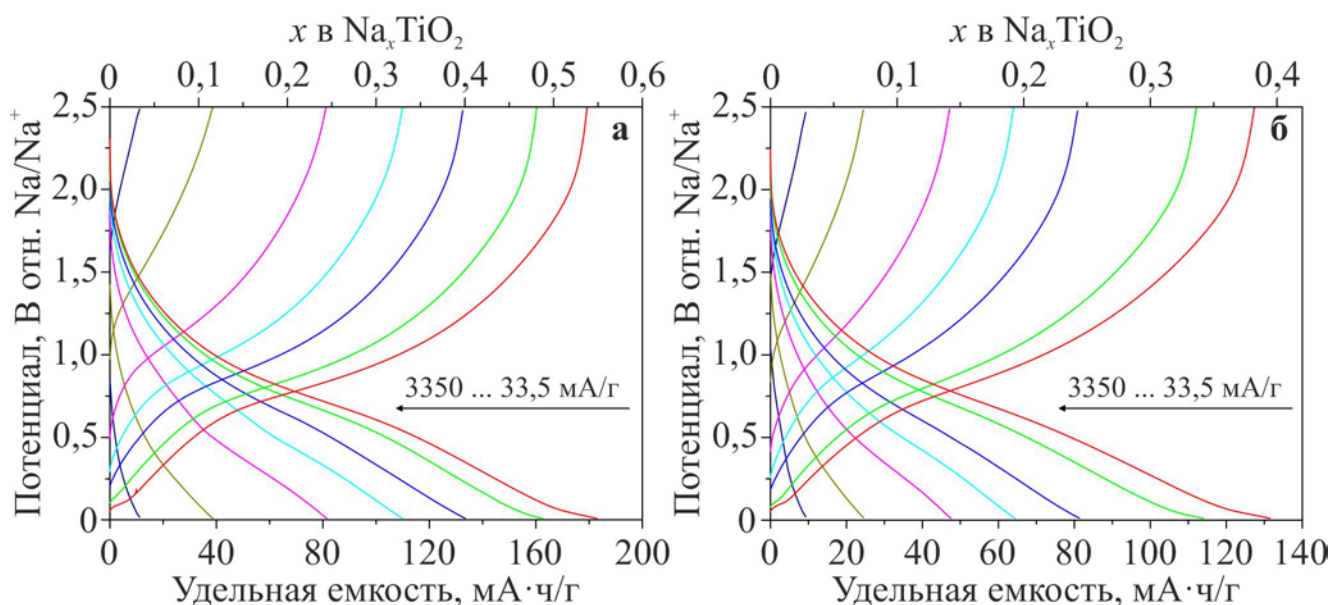


Рисунок 3.34 – Зарядно-разрядные кривые для sTZ-3-F (а) и sTZ-1 (б) при различных токовых нагрузках для избранных циклов

Таблица 3.13 – Средний потенциал электродов из sTZ-3-F и sTZ-1 при (де-)натрировании

Плотность тока, mA/г	Средний потенциал натрирования/денатрирования, мВ	
	sTZ-3-F	sTZ-1
16,75	641/975	621/990
33,5	657/886	626/920
67	657/925	613/950
167,5	638/1017	593/1048
335	580/1118	538/1139
670	474/1307	466/1276
1675	348/1720	372/1590
3350	223/2121	301/1978

Таким образом, методом темплатного золь-гель синтеза получены наноструктурированные микротрубки на основе  $\text{TiO}_2$  в модификации анатаза, содержащего примеси гафния, циркония и фтора. Установлено, что при изовалентном допировании образование твердых растворов замещения  $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Hf}, \text{Zr}$ ) возможно в ограниченном диапазоне концентраций. Повышение содержания допанта  $\text{M}/\text{Ti} > 0,05$  (в величинах атомного соотношения примесного

металла к титану) приводит к появлению примесных фаз  $\text{HfTiO}_4$  и  $\text{ZrTiO}_4$ . Введение обозначенных металлических примесей в кристаллическую решетку  $\text{TiO}_2$  приводит к увеличению параметров элементарной ячейки за счет разницы ионных радиусов  $\text{Zr}^{4+}$  (0,72 Å),  $\text{Hf}^{4+}$  (0,71 Å) и  $\text{Ti}^{4+}$  (0,604 Å). С другой стороны, модифицирование  $\text{TiO}_2$  неметаллом приводит к «сужению» запрещенной зоны и увеличению электропроводности. Кроме того, присутствие фтора стабилизирует фазу анатаз, предотвращая его переход в рутил.

Исследование полученных материалов в качестве анодов для литий-ионных аккумуляторов показало, что изовалентное допирование анатаза гафнием и цирконием обеспечивает увеличение удельной емкости в 1,4–1,6 раз при плотностях тока от 33,5 до 3350 мА/г. Содопирование цирконием и фтором  $\text{TiO}_2$  позволяет увеличить емкость при умеренных токовых нагрузках до 670 мА/г.

Также показана возможность использования твердого раствора  $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}\text{F}_y$  в роли активной составляющей для отрицательного электрода натрий-ионных электрохимических источников тока.

Основными причинами улучшенной работоспособности допированного  $\text{TiO}_2$  в модификации анатаза являются: 1) увеличение объема элементарной ячейки за счет введения гафния и циркония; 2) повышение проводимости и снижение доли рутила за счет модифицирования фтором.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны основы темплатного золь-гель синтеза наноматериалов с иерархической микро/наноархитектурой (в форме наноструктурированных микротрубок), на основе оксида титана(IV) в структурной модификации анатаза, допированного примесями катионного и смешанного катионно-анионного типа. Синтезированы такие твердые растворы замещения, как  $\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_2$  и  $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  в пределах содержания допанта не выше, чем  $M/\text{Ti} = 0,05$  (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  $\text{Ti}^{4+}$ , 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  $\text{TiO}_2$  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 мА/г (0,1С) до 3350 мА/г (10С). Содопирование цирконий-содержащей производной  $\text{TiO}_2$  фтором позволяет дополнительно увеличить емкость при умеренных токовых нагрузках (до 670 мА/г): прирост составляет около 10 %. В ряду изученных материалов такой материал продемонстрировал наилучшие показатели: обратимая емкость составила 201, 158, 137, 113, 93, 56 и 37 мА·ч/г при скоростях 33,5, 67, 167,5, 335, 670, 1675 и 3350 мА/г соответственно.

4. Установлено, что увеличение удельной емкости допированного  $\text{TiO}_2$  обусловлено повышением в 2–3 раза коэффициента диффузии ионов  $\text{Li}^+$ , а также увеличением электронной проводимости при допировании фтором.

5. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность использования синтезированного материала  $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-y}\text{F}_y$  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  $\text{mA} \cdot \text{ч/г}$  при плотностях тока 33,5, 67, 167,5, 335, 670 и 1675  $\text{mA/г}$  соответственно, что больше чем у  $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kulova T.L. New electrode materials for lithium-ion batteries (Review) // Russian Journal of Electrochemistry. 2013. Vol. 49, № 1. P. 1–25.
2. Marom R., Amalraj S.F., Leifer N., Jacob D., Aurbach D. A review of advanced and practical lithium battery materials // Journal of Materials Chemistry. 2011. Vol. 21, № 27. P. 9938–9954.
3. Brand M., Gläser S., Geder J., Menacher S., Obpacher S., Jossen A., Quinger D. Electrical safety of commercial Li-ion cells based on NMC and NCA technology compared to LFP technology // World Electric Vehicle Journal. 2013. Vol. 6, № 3. P. 572–580.
4. Marom R., Amalraj S.F., Leifer N., Jacob D., Aurbach D. A review of advanced and practical lithium battery materials // Journal of Materials Chemistry. 2011. Vol. 21, № 27. P. 9938.
5. Das D., Manna S., Puravankara S. Electrolytes, additives and binders for NMC cathodes in Li-ion batteries—a review // Batteries. 2023. Vol. 9, № 4. P. 193.
6. Brutti S., Gentili V., Menard H., Scrosati B., Bruce P.G. TiO<sub>2</sub>-(B) nanotubes as anodes for lithium batteries: Origin and mitigation of irreversible capacity // Advanced Energy Materials. 2012. Vol. 2, № 3. P. 322–327.
7. Heiskanen S.K., Kim J., Lucht B.L. Generation and evolution of the solid electrolyte interphase of lithium-ion batteries // Joule. 2019. Vol. 3, № 10. P. 2322–2333.
8. Yi T.F., Yang S.Y., Xie Y. Recent advances of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> as a promising next generation anode material for high power lithium-ion batteries // Journal of Materials Chemistry A. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 3, № 11. P. 5750–5777.
9. Pang W.K., Peterson V.K., Sharma N., Shiu J.J., Wu S.H. Structure of the Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> anode during charge-discharge cycling // Powder Diffraction. 2014. Vol. 29, № December. P. S59–S63.
10. Ohzuku T., Ueda A., Yamamoto N. Zero-strain insertion material of

- Li[Li<sub>1/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>]O<sub>4</sub> for rechargeable lithium cells // *Journal of The Electrochemical Society*. 1995. Vol. 142, № 5. P. 1431–1435.
11. Madian M., Eychmüller A., Giebeler L. Current advances in TiO<sub>2</sub>-based nanostructure electrodes for high performance lithium ion batteries // *Batteries*. 2018. Vol. 4, № 1. P. 7.
  12. Vaalma C., Buchholz D., Weil M., Passerini S. A cost and resource analysis of sodium-ion batteries // *Nature Reviews Materials*. 2018. Vol. 3, № 4. P. 18013.
  13. Wang Y., Zhu W., Guerfi A., Kim C., Zaghib K. Roles of Ti in electrode materials for sodium-ion batteries // *Frontiers in Energy Research*. 2019. Vol. 7. P. 1–12.
  14. Nagaura T., Tozawa K. Lithium ion rechargeable battery // *Progress in Batteries & Solar Cells*. 1990. Vol. 9. P. 209–211.
  15. Wang X., Shang J., Luo Z., Tang L., Zhang X., Li J. Reviews of power systems and environmental energy conversion for unmanned underwater vehicles // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012. Vol. 16, № 4. P. 1958–1970.
  16. Scrosati B. Lithium rocking chair batteries: An old concept? // *Journal of The Electrochemical Society*. 1992. Vol. 139, № 10. P. 2776–2781.
  17. Groß A. Fundamental Challenges for modeling electrochemical energy storage systems at the atomic scale // *Topics in Current Chemistry*. 2018. Vol. 376, № 3. P. 17.
  18. Kulova T.L., Skundin A.M. The problems of low-temperature lithium-ion batteries // *Electrochemical Energetics*. 2017. Vol. 17, № 2. P. 61–88.
  19. Rauhala T., Jalkanen K., Romann T., Lust E., Omar N., Kallio T. Low-temperature aging mechanisms of commercial graphite/LiFePO<sub>4</sub> cells cycled with a simulated electric vehicle load profile—A post-mortem study // *Journal of Energy Storage*. 2018. Vol. 20. P. 344–356.
  20. Rulev A.A., Sergeev A. V., Yashina L. V., Jacob T., Itkis D.M. Electromigration in lithium whisker formation plays insignificant role during electroplating // *ChemElectroChem*. 2019. Vol. 6, № 5. P. 1324–1328.
  21. Luo H., Wang Y., Feng Y.-H., Fan X.-Y., Han X., Wang P.-F. Lithium-ion batteries under low-temperature environment: challenges and prospects // *Materials*. 2022.



- Vol. 15, № 22. P. 8166.
22. Moharana S., West G., Walker M., Yan X.S., Loveridge M. Controlling li dendritic growth in graphite anodes by potassium electrolyte additives for li-ion batteries // ACS Applied Materials & Interfaces. 2022. Vol. 14, № 37. P. 42078–42092.
  23. Belgibayeva A., Rakhmetova A., Rakhatkyzy M., Kairova M., Mukushev I., Issatayev N., Kalimuldina G., Nurpeissova A., Sun Y.K., et al. Lithium-ion batteries for low-temperature applications: Limiting factors and solutions // Journal of Power Sources. 2023. Vol. 557. P. 232550.
  24. Tsivadze A.Y., Kulova T.L., Skundin A.M. Fundamental problems of lithium-ion rechargeable batteries // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2013. Vol. 49, № 2. P. 145–150.
  25. Stenina I.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Yaroslavtsev A.B. High grain boundary density  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /anatase- $\text{TiO}_2$  nanocomposites as anode material for Li-ion batteries // Materials Research Bulletin. 2016. Vol. 75. P. 178–184.
  26. Stenina I.A., Sobolev A.N., Kuz'mina A.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Tabachkova N.Y., Yaroslavtsev A.B. Electrochemical properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}/\text{Ag}$  nanomaterials // Inorganic Materials. 2017. Vol. 53, № 10. P. 1039–1045.
  27. Yi T.-F., Zhu Y.-R., Tao W., Luo S., Xie Y., Li X.-F. Recent advances in the research of  $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$  ( $\text{M} = 2\text{Na}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ) anode materials for Li-ion batteries // Journal of Power Sources. 2018. Vol. 399. P. 26–41.
  28. Yang Z., Choi D., Kerisit S., Rosso K.M., Wang D., Zhang J., Graff G., Liu J. Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanites and titanium oxides: A review // Journal of Power Sources. 2009. Vol. 192, № 2. P. 588–598.
  29. Jiang C., Zhang J. Nanoengineering titania for high rate lithium storage: A review // Journal of Materials Science and Technology. 2013. Vol. 29, № 2. P. 97–122.
  30. Choi M.G., Lee Y.G., Song S.W., Kim K.M. Lithium-ion battery anode properties of  $\text{TiO}_2$  nanotubes prepared by the hydrothermal synthesis of mixed (anatase and rutile) particles // Electrochimica Acta. 2010. Vol. 55, № 20. P. 5975–5983.

31. Fehse M., Ventosa E. Is  $\text{TiO}_2(\text{B})$  the future of titanium-based battery materials? // *ChemPlusChem*. 2015. Vol. 80, № 5. P. 785–795.
32. Palacín M.R. Recent advances in rechargeable battery materials: A chemist's perspective // *Chemical Society Reviews*. 2009. Vol. 38, № 9. P. 2565–2575.
33. Cabana J., Monconduit L., Larcher D., Palacín M.R. Beyond intercalation-based Li-ion batteries: The state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions // *Advanced Materials*. 2010. Vol. 22, № 35. P. 170–192.
34. Whittingham M.S. The role of ternary phases in cathode reactions // *Journal of The Electrochemical Society*. 1976. Vol. 123, № 3. P. 315–320.
35. Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G. Li-ion battery materials: present and future // *Materials Today*. 2015. Vol. 18, № 5. P. 252–264.
36. Chan M.K.Y., Wolverton C., Greeley J.P. First principles simulations of the electrochemical lithiation and delithiation of faceted crystalline silicon // *Journal of the American Chemical Society*. 2012. Vol. 134, № 35. P. 14362–14374.
37. Wu H., Cui Y. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries // *Nano Today*. 2012. Vol. 7, № 5. P. 414–429.
38. Schmidt W., Bottke P., Sternad M., Gollob P., Hennige V., Wilkening M. Small change-great effect: Steep increase of Li ion dynamics in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  at the early stages of chemical Li insertion // *Chemistry of Materials*. 2015. Vol. 27, № 5. P. 1740–1750.
39. Tsai P., Hsu W.-D., Lin S. Atomistic structure and Ab initio electrochemical properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  defect spinel for Li-ion batteries // *Journal of The Electrochemical Society*. 2014. Vol. 161, № 3. P. A439–A444.
40. Кулова Т.Л. Новые электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов (Обзор) // *Электрохимия*. 2013. Vol. 49, № 1. P. 3–28.
41. Yi T.-F., Yang S.-Y., Xie Y. Recent advances of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as a promising next generation anode material for high power lithium-ion batteries // *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. Vol. 3, № 11. P. 5750–5777.
42. Wen S., Li G., Ren R., Li C. Preparation of spherical  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode materials by

- spray drying // *Materials Letters*. 2015. Vol. 148. P. 130–133.
43. Liu G., Zhang R., Bao K., Xie H., Zheng S., Guo J., Liu G. Synthesis of nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material for lithium ion batteries by a biphasic interfacial reaction route // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42, № 9. P. 11468–11472.
  44. Yang L., Li H.Z., Liu J., Lu Y., Li S., Min J., Yan N., Men Z., Lei M. Effects of  $\text{TiO}_2$  phase on the performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode for lithium-ion batteries // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 689. P. 812–819.
  45. Li Y., Wang Z., Zhao D., Zhang L. Gd doped single-crystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$  nanosheets composites as superior anode material in lithium ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 182. P. 368–375.
  46. Ezhyeh Z.N., Khodaei M., Torabi F. Review on doping strategy in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as an anode material for Lithium-ion batteries // *Ceramics International*. 2023. Vol. 49, № 5. P. 7105–7141.
  47. Fang W., Cheng X., Zuo P., Ma Y., Yin G. A facile strategy to prepare nano-crystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  anode material via polyvinyl alcohol as carbon source for high-rate rechargeable Li-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2013. Vol. 93. P. 173–178.
  48. Kuo Y.C., Lin J.Y. One-pot sol-gel synthesis  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  anode materials for high-performance Li-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 142. P. 43–50.
  49. Ren Y., Lu P., Huang X., Zhou S., Chen Y., Liu B., Chu F., Ding J. In-situ synthesis of nano-  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  composite as an anode material for Li-ion batteries // *Solid State Ionics*. 2015. Vol. 274. P. 83–87.
  50. Ge M., Cao C., Huang J., Li S., Chen Z., Zhang K.Q., Al-Deyab S.S., Lai Y. A review of one-dimensional  $\text{TiO}_2$  nanostructured materials for environmental and energy applications // *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. Vol. 4, № 18. P. 6772–6801.
  51. Zhang H., Banfield J.F. Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  // *Chemical Reviews*. 2014. Vol. 114, № 19. P. 9613–9644.
  52. Liu Y., Yang Y. Recent progress of  $\text{TiO}_2$ -based anodes for Li-ion batteries //

Journal of Nanomaterials. 2016. Vol. 2016, № 2.

53. Opra D.P., Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S.L. Recent efforts in design of  $\text{TiO}_2(\text{B})$  anodes for high-rate lithium-ion batteries: A review // Journal of Power Sources. 2019. Vol. 442. P. 227225.
54. Wang Q., Watanabe M., Edalati K. Visible-light photocurrent in nanostructured high-pressure  $\text{TiO}_2\text{-II}$  (columbite) phase // The Journal of Physical Chemistry C. 2020. Vol. 124, № 25. P. 13930–13935.
55. Zhu T., Gao S.P. The stability, electronic structure, and optical property of  $\text{TiO}_2$  polymorphs // Journal of Physical Chemistry C. 2014. Vol. 118, № 21. P. 11385–11396.
56. Takahashi Y., Kijima N., Akimoto J. Synthesis, structural change upon heating, and electronic structure of ramsdellite-type  $\text{TiO}_2$  // Chemistry of Materials. 2006. Vol. 18, № 3. P. 748–752.
57. Dylla A.G., Henkelman G., Stevenson K.J. Lithium insertion in nanostructured  $\text{TiO}_2(\text{B})$  architectures // Accounts of Chemical Research. 2013. Vol. 46, № 5. P. 1104–1112.
58. Кудряшова М.В., Пиотровская Е.М., де Леу С.В. Интеркаляция ионов лития в диоксид титана. Расчет методом функционала плотности // Вестник СПбГУ. 2006. Vol. 4, № 1. P. 99–110.
59. Zhang Y., Jiang Z., Huang J., Lim L.Y., Li W., Deng J., Gong D., Tang Y., Lai Y., et al. Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: A review // RSC Advances. 2015. Vol. 5, № 97. P. 79479–79510.
60. Koudriachova M. V., Harrison N.M., de Leeuw S.W. Effect of diffusion on lithium intercalation in titanium dioxide // Physical Review Letters. 2001. Vol. 86, № 7. P. 1275–1278.
61. Koudriachova M. Diffusion of Li-ions in rutile. An ab initio study // Solid State Ionics. 2003. Vol. 157, № 1–4. P. 35–38.
62. Hu Y.S., Kienle L., Guo Y.G., Maier J. High lithium electroactivity of nanometer-sized rutile  $\text{TiO}_2$  // Advanced Materials. 2006. Vol. 18, № 11. P. 1421–1426.
63. Baudrin E., Cassaignon S., Koelsch M., Jolivet J.P., Dupont L., Tarascon J.M.

- Structural evolution during the reaction of Li with nano-sized rutile type  $\text{TiO}_2$  at room temperature // *Electrochemistry Communications*. 2007. Vol. 9, № 2. P. 337–342.
64. Vijayakumar M., Kerisit S., Wang C., Nie Z., Rosso K.M., Yang Z., Graff G., Liu J., Hu J. Effect of chemical lithium insertion into rutile  $\text{TiO}_2$  nanorods // *Journal of Physical Chemistry C*. 2009. Vol. 113, № 32. P. 14567–14574.
65. Reddy M.A., Kishore M.S., Pralong V., Caignaert V., Varadaraju U.V., Raveau B. Room temperature synthesis and Li insertion into nanocrystalline rutile  $\text{TiO}_2$  // *Electrochemistry Communications*. 2006. Vol. 8, № 8. P. 1299–1303.
66. Jiang C., Honma I., Kudo T., Zhou H. Nanocrystalline rutile  $\text{TiO}_2$  electrode for high-capacity and high-rate lithium storage // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2007. Vol. 10, № 5. P. 127–129.
67. Wang D., Choi D., Yang Z., Viswanathan V.V., Nie Z., Wang C., Song Y., Zhang J.G., Liu J. Synthesis and Li-ion insertion properties of highly crystalline mesoporous rutile  $\text{TiO}_2$  // *Chemistry of Materials*. 2008. Vol. 20, № 10. P. 3435–3442.
68. Aravindan V., Lee Y.S., Yazami R., Madhavi S.  $\text{TiO}_2$  polymorphs in “rocking-chair” Li-ion batteries // *Materials Today*. 2015. Vol. 18, № 6. P. 345–351.
69. Chen J.S., Lou X.W.  $\text{SnO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  nanosheets for lithium-ion batteries // *Materials Today*. 2012. Vol. 15, № 6. P. 246–254.
70. Wagemaker M., Van Well A.A., Kearley G.J., Mulder P.M. The life and times of lithium in anatase  $\text{TiO}_2$  // *Solid State Ionics*. 2004. Vol. 175, № 1–4. P. 191–193.
71. Sudant G., Baudrin E., Larcher D., Tarascon J.M. Electrochemical lithium reactivity with nanotextured anatase-type  $\text{TiO}_2$  // *Journal of Materials Chemistry*. 2005. Vol. 15, № 12. P. 1263–1269.
72. Chen L., Shen L., Nie P., Zhang X., Li H. Facile hydrothermal synthesis of single crystalline  $\text{TiOF}_2$  nanocubes and their phase transitions to  $\text{TiO}_2$  hollow nanocages as anode materials for lithium-ion battery // *Electrochimica Acta*. 2012. Vol. 62. P. 408–415.
73. Wagemaker M., Van de Krol R., Kentgens A.P.M., Van Well A.A., Mulder F.M.

- Two phase morphology limits lithium diffusion in  $\text{TiO}_2$  (anatase): A  $^7\text{Li}$  MAS NMR study // *Journal of the American Chemical Society*. 2001. Vol. 123, № 46. P. 11454–11461.
74. Wagemaker M., Borghols W.J.H., Mulder F.M. Large impact of particle size on insertion reactions. A case for anatase  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  // *Journal of the American Chemical Society*. 2007. Vol. 129, № 14. P. 4323–4327.
75. Sushko M.L., Rosso K.M., Liu J. Mechanism of  $\text{Li}^+$ /electron conductivity in rutile and anatase  $\text{TiO}_2$  nanoparticles // *Journal of Physical Chemistry C*. 2010. Vol. 114, № 47. P. 20277–20283.
76. Liang K., Chen X., Guo Z., Hou T., Zhang X., Li Y. Lithium intercalation and diffusion in  $\text{TiO}_2$  nanotubes: A first-principles investigation // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016. Vol. 18, № 35. P. 24370–24376.
77. Qi F., Moiseev A., Deubener J., Weber A. Thermostable photocatalytically active  $\text{TiO}_2$  anatase nanoparticles // *Journal of Nanoparticle Research*. 2011. Vol. 13, № 3. P. 1325–1334.
78. Bakri A.S., Sahdan M.Z., Adriyanto F., Raship N.A., Said N.D.M., Abdullah S.A., Rahim M.S. Effect of annealing temperature of titanium dioxide thin films on structural and electrical properties // *AIP Conference Proceedings*. 2017. Vol. 1788.
79. Wang Y., Smarsly B.M., Djerdj I. Niobium doped  $\text{TiO}_2$  with mesoporosity and its application for lithium insertion // *Chemistry of Materials*. 2010. Vol. 22, № 24. P. 6624–6631.
80. Lü X., Yang W., Quan Z., Lin T., Bai L., Wang L., Huang F., Zhao Y. Enhanced electron transport in Nb-doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles via pressure-induced phase transitions // *Journal of the American Chemical Society*. 2014. Vol. 136, № 1. P. 419–426.
81. Zhang W., Zhou W., Wright J.H., Kim Y.N., Liu D., Xiao X. Mn-doped  $\text{TiO}_2$  nanosheet-based spheres as anode materials for lithium-ion batteries with high performance at elevated temperatures // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2014. Vol. 6, № 10. P. 7292–7300.

82. Ata-Ur-Rehman, Ali G., Badshah A., Chung K.Y., Nam K.W., Jawad M., Arshad M., Abbas S.M. Superior shuttling of lithium and sodium ions in manganese-doped titania@functionalized multiwall carbon nanotube anodes // *Nanoscale*. 2017. Vol. 9, № 28. 9859–9871 p.
83. Lübke M., Johnson I., Makwana N.M., Brett D., Shearing P., Liu Z., Darr J.A. High power TiO<sub>2</sub> and high capacity Sn-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterial anodes for lithium-ion batteries // *Journal of Power Sources*. 2015. Vol. 294. P. 94–102.
84. Wang Y., Xu M., Peng Z., Zheng G. Direct growth of mesoporous Sn-doped TiO<sub>2</sub> thin films on conducting substrates for lithium-ion battery anodes // *Journal of Materials Chemistry A*. 2013. Vol. 1, № 42. P. 13222–13226.
85. Kyeremateng N.A., Vacandio F., Sougrati M.T., Martinez H., Jumas J.C., Knauth P., Djenizian T. Effect of Sn-doping on the electrochemical behaviour of TiO<sub>2</sub> nanotubes as potential negative electrode materials for 3D Li-ion micro batteries // *Journal of Power Sources*. Elsevier B.V, 2013. Vol. 224. P. 269–277.
86. Aldon L., Kubiak P., Picard A., Jumas J.C., Olivier-Fourcade J. Size particle effects on lithium insertion into Sn-doped TiO<sub>2</sub> anatase // *Chemistry of Materials*. 2006. Vol. 18, № 6. P. 1401–1406.
87. Thi T.V., Rai A.K., Gim J., Kim S., Kim J. Effect of Mo<sup>6+</sup> doping on electrochemical performance of anatase TiO<sub>2</sub> as a high performance anode material for secondary lithium-ion batteries // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 598. P. 16–22.
88. Xia Y., Rong C., Yang X., Lu F., Kuang X. Encapsulating Mo-doped TiO<sub>2</sub> anatase in N-doped amorphous carbon with excellent lithium storage performances // *Frontiers in Materials*. 2019. Vol. 6. P. 1–12
89. Zhang J., Huang T., Zhang L., Yu A. Molybdenum-doped titanium dioxide and its superior lithium storage performance // *Journal of Physical Chemistry C*. 2014. Vol. 118, № 44. P. 25300–25309.
90. Kashale A.A., Rasal A.S., Kamble G.P., Ingole V.H., Dwivedi P.K., Rajoba S.J., Jadhav L.D., Ling Y.C., Chang J.Y., et al. Biosynthesized Co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles based anode for lithium-ion battery application and investigating the

- influence of dopant concentrations on its performance // *Composites Part B: Engineering*. 2019. Vol. 167, № 2019. P. 44–50.
91. Kashale A.A., Dwivedi P.K., Sathe B.R., Shelke M. V., Chang J.Y., Ghule A.V. Biomass-mediated synthesis of Cu-doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles for improved-performance lithium-ion batteries // *ACS Omega*. American Chemical Society, 2018. Vol. 3, № 10. P. 13676–13684.
  92. Zhang W., Gong Y., Mellott N.P., Liu D., Li J. Synthesis of nickel doped anatase titanate as high performance anode materials for lithium ion batteries // *Journal of Power Sources*. Elsevier B.V, 2015. Vol. 276. P. 39–45.
  93. Anh L.T., Rai A.K., Thi T.V., Gim J., Kim S., Shin E.C., Lee J.S., Kim J. Improving the electrochemical performance of anatase titanium dioxide by vanadium doping as an anode material for lithium-ion batteries // *Journal of Power Sources*. 2013. Vol. 243. P. 891–898.
  94. Ali Z., Cha S.N., Sohn J.I., Shakir I., Yan C., Kim J.M., Kang D.J. Design and evaluation of novel Zn doped mesoporous  $\text{TiO}_2$  based anode material for advanced lithium ion batteries // *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22, № 34. P. 17625–17629.
  95. Zhang C., Qi Y., Liu S., Men Y., Cui F. Novel mesoporous Al-doped  $\text{TiO}_2$  with improved lithium storage performance // *Materials Chemistry and Physics*. 2019. Vol. 237, № July. P. 121822.
  96. Zhang J., Zhang J., Ren H., Yu L., Wu Z., Zhang Z. High rate capability and long cycle stability of  $\text{TiO}_{2-\delta}$ -La composite nanotubes as anode material for lithium ion batteries // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 609, № 3. P. 178–184.
  97. Lai Y., Liu W., Fang J., Qin F., Wang M., Yu F., Zhang K. Fe-doped anatase  $\text{TiO}_2$ /carbon composite as an anode with superior reversible capacity for lithium storage // *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 5, № 114. P. 93676–93683.
  98. Bi Z., Paranthaman M.P., Guo B., Unocic R.R., Meyer H.M., Bridges C.A., Sun X.G., Dai S. High performance Cr, N-codoped mesoporous  $\text{TiO}_2$  microspheres for lithium-ion batteries // *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. Vol. 2, № 6. P.



1818–1824.

99. Wang Y., Chen T., Mu Q. Electrochemical performance of W-doped anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles as an electrode material for lithium-ion batteries // *Journal of Materials Chemistry*. 2011. Vol. 21, № 16. P. 6006–6013.
100. Jung H.G., Yoon C.S., Prakash J., Sun Y.K. Mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> with high surface area and controllable pore size by F<sup>-</sup>-ion doping: Applications for high-power Li-ion battery anode // *Journal of Physical Chemistry C*. 2009. Vol. 113, № 50. P. 21258–21263.
101. Park J.W., Lee H. Investigation into the influence of fluorine and carbon on the lithium electrochemical behavior of titania nanotubes // *Electronic Materials Letters*. 2014. Vol. 10, № 1. P. 235–239.
102. Hasegawa G., Sato T., Kanamori K., Nakanishi K., Abe T. Synthesis and electrochemical performance of hierarchically porous N-doped TiO<sub>2</sub> for Li-ion batteries // *New Journal of Chemistry*. 2014. Vol. 38, № 4. P. 1380–1384.
103. Ming H., Li X., Su L., Liu M., Jin L., Bu L., Kang Z., Zheng J. One step synthesis of C&N co-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> with enhanced performance in a lithium-ion battery // *RSC Advances*. 2013. Vol. 3, № 12. P. 3836–3839.
104. Cherian C.T., Reddy M. V., Magdaleno T., Sow C.H., Ramanujachary K. V., Rao G.V.S., Chowdari B.V.R. (N,F)-Co-doped TiO<sub>2</sub>: Synthesis, anatase-rutile conversion and Li-cycling properties // *CrystEngComm*. 2012. Vol. 14, № 3. P. 978–986.
105. Sabaghi D., Madian M., Omar A., Oswald S., Uhlemann M., Maghrebi M., Baniadam M., Mikhailova D. Directly anodized sulfur-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes as improved anodes for li-ion batteries // *Batteries*. 2020. Vol. 6, № 4. P. 1–10.
106. He Z., Que W., Chen J., He Y., Wang G. Surface chemical analysis on the carbon-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalysts after post-thermal treatment: XPS and FTIR characterization // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2013. Vol. 74, № 7. P. 924–928.
107. Jeong J.H., Jung D.W., Shin E.W., Oh E.S. Boron-doped TiO<sub>2</sub> anode materials for high-rate lithium ion batteries // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 604.

- P. 226–232.
108. Li L., Zhang J., Zou Y., Jiang W., Lei W., Ma Z. High-rate and long-term cycle stability of lithium-ion batteries enabled by boron-doping TiO<sub>2</sub> nanofiber anodes // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2019. Vol. 833. P. 573–579.
  109. Ren Y., Li J., Yu J. Enhanced electrochemical performance of TiO<sub>2</sub> by Ti<sup>3+</sup> doping using a facile solvothermal method as anode materials for lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 138. P. 41–47.
  110. Andriamiadamanana C., Laberty-Robert C., Sougrati M.T., Casale S., Davoisne C., Patra S., Sauvage F. Room-temperature synthesis of iron-doped anatase TiO<sub>2</sub> for lithium-ion batteries and photocatalysis // *Inorganic Chemistry*. 2014. Vol. 53, № 19. P. 10129–10139.
  111. Fang J., Liu W., Yu F., Qin F., Wang M., Zhang K., Lai Y. Fe, S co-doped anatase TiO<sub>2</sub> nanotubes as anodes with improved electrochemical performance for lithium ion batteries // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6, № 74. P. 70133–70140.
  112. Kumar Prajapati A., Bhatnagar A. A review on anode materials for lithium/sodium-ion batteries // *Journal of Energy Chemistry*. 2023. Vol. 83. P. 509–540.
  113. Skundin A.M., Kulova T.L., Yaroslavl'tsev A.B. Sodium-ion batteries (a Review) // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2018. Vol. 54, № 2. P. 113–152.
  114. Samigullin R., Zakharkin M., Drozhzhin O., Antipov E. Thermal stability of NASICON-Type Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Na<sub>4</sub>VMn(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as cathode materials for sodium-ion batteries // *Energies*. 2023. Vol. 16, № 7. P. 3051.
  115. CRC Handbook of Chemistry and Physics / ed. Haynes W.M. CRC Press, 2014.
  116. Zhao L., Zhang T., Li W., Li T., Zhang L., Zhang X., Wang Z. Engineering of sodium-ion batteries: Opportunities and challenges // *Engineering*. 2023. Vol. 24. P. 172–183.
  117. Kim E.J., Kumar P.R., Gossage Z.T., Kubota K., Hosaka T., Tatara R., Komaba S. Active material and interphase structures governing performance in sodium and potassium ion batteries // *Chemical Science*. 2022. Vol. 13, № 21. P. 6121–6158.
  118. Izatt S.R., Izatt R.M., Bruening R.L., Krakowiak K.E., Navarro L. Platinum group metals: Highly selective separations by MRT<sup>TM</sup> (molecular recognition

- technology<sup>TM</sup>) – review of individual separations of palladium, platinum, rhodium, iridium and ruthenium from industrial feedstocks and comparison with classical pgm separation processes 2023. Vol. 4. P. 78–115
119. Survey U.S.G. Rare Earth Elements — Critical Resources for High Technology. 2002. P. 1–11.
  120. Dou X., Hasa I., Saurel D., Vaalma C., Wu L., Buchholz D., Bresser D., Komaba S., Passerini S. Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry // *Materials Today*. 2019. Vol. 23. P. 87–104.
  121. Li N., Su D. In-situ structural characterizations of electrochemical intercalation of graphite compounds // *Carbon Energy*. 2019. Vol. 1, № 2. P. 200–218.
  122. Li Y., Lu Y., Adelhelm P., Titirici M.-M., Hu Y.-S. Intercalation chemistry of graphite: alkali metal ions and beyond // *Chemical Society Reviews*. 2019. Vol. 48, № 17. P. 4655–4687.
  123. Kosova N. V., Shindrov A.A. Effect of mixed  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$ -ion electrolyte on electrochemical performance of  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  in hybrid batteries // *Batteries*. 2019. Vol. 5, № 2. P. 39.
  124. Mao L., Zhao X., Cheng Q., Yang G., Liao F., Chen L., He P., Chen S. Recent advances and perspectives of two-dimensional Ti-based electrodes for electrochemical energy storage // *Sustainable Energy & Fuels*. 2021. Vol. 5, № 20. P. 5061–5113.
  125. Ding S., Li H., Yuan J., Yuan X., Li M. N-modified carbon-coated  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  as an anode with high capacity and long lifetime for sodium-ion batteries // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2023. Vol. 25, № 18. P. 13094–13103.
  126. Kim D., Park H., Avdeev M., Kim M., Kang B. Newly developed  $\gamma\text{-NaTiOPO}_4$  by simple solid-state synthesis for anode material of Na-ion batteries in both nonaqueous and aqueous electrolytes // *Journal of Power Sources*. 2022. Vol. 541. P. 231692.
  127. Xu J., Dou Y., Wei Z., Ma J., Deng Y., Li Y., Liu H., Dou S. Recent progress in graphite intercalation compounds for rechargeable metal (Li, Na, K, Al)-ion batteries // *Advanced Science*. 2017. Vol. 4, № 10.

128. Lou S., Zhao Y., Wang J., Yin G., Du C., Sun X. Ti-based oxide anode materials for advanced electrochemical energy storage: Lithium/sodium ion batteries and hybrid pseudocapacitors // *Small*. 2019. Vol. 15, № 52. P. 1–44.
129. Xu Y., Lotfabad E.M., Wang H., Farbod B., Xu Z., Kohandehghan A., Mitlin D. Nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub>: A new anode material for rechargeable sodium ion batteries // *Chemical Communications*. 2013. Vol. 49, № 79. P. 8973–8975.
130. Kim K.T., Ali G., Chung K.Y., Yoon C.S., Yashiro H., Sun Y.K., Lu J., Amine K., Myung S.T. Anatase titania nanorods as an intercalation anode material for rechargeable sodium batteries // *Nano Letters*. 2014. Vol. 14, № 2. P. 416–422.
131. Hwang J.-Y., Myung S.-T., Lee J.-H., Abouimrane A., Belharouak I., Sun Y.-K. Ultrafast sodium storage in anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles embedded on carbon nanotubes // *Nano Energy*. 2015. Vol. 16. P. 218–226.
132. Zhao F., Wang B., Tang Y., Ge H., Huang Z., Liu H.K. Niobium doped anatase TiO<sub>2</sub> as an effective anode material for sodium-ion batteries // *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. Vol. 3, № 45. P. 22969–22974.
133. Xiong Y., Qian J., Cao Y., Ai X., Yang H. Graphene-supported TiO<sub>2</sub> nanospheres as a high-capacity and long-cycle life anode for sodium ion batteries // *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. Vol. 4, № 29. P. 11351–11356.
134. Xiong Y., Qian J., Cao Y., Ai X., Yang H. Electrospun TiO<sub>2</sub>/C nanofibers as a high-capacity and cycle-stable anode for sodium-ion batteries // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016. Vol. 8, № 26. P. 16684–16689.
135. Li W., Fukunishi M., Morgan B.J., Borkiewicz O.J., Chapman K.W., Pralong V., Maignan A., Lebedev O.I., Ma J., et al. A reversible phase transition for sodium insertion in anatase TiO<sub>2</sub> // *Chemistry of Materials*. 2017. Vol. 29, № 4. P. 1836–1844.
136. Wu L., Bresser D., Buchholz D., Giffin G.A., Castro C.R., Ochel A., Passerini S. Unfolding the mechanism of sodium insertion in anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles // *Advanced Energy Materials*. 2015. Vol. 5, № 2. P. 1401142
137. Fehse M., Henry A., Zitolo A., Boury B., Louvain N., Stievano L. Revisiting the sodiation mechanism of TiO<sub>2</sub> via operando X-ray absorption spectroscopy //

Applied Sciences. 2020. Vol. 10, № 16. P. 5547

138. González J.R., Alcántara R., Nacimiento F., Ortiz G.F., Tirado J.L. Microstructure of the epitaxial film of anatase nanotubes obtained at high voltage and the mechanism of its electrochemical reaction with sodium // *CrystEngComm*. 2014. Vol. 16, № 21. P. 4602–4609.
139. González J.R., Alcántara R., Nacimiento F., Ortiz G.F., Tirado J.L. Improving the electrochemistry of anatase for sodium ion batteries by using self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared by anodization under variable voltage // *ECS Transactions*. 2014. Vol. 62, № 1. P. 45–56.
140. Li F., Wang C., Zhao X.S. Sodium-Ion Storage Properties of Thermally Stable Anatase // *Energy Material Advances*. 2022. Vol. 2022. P. 1–12
141. Bresser D., Oschmann B., Tahir M.N., Mueller F., Lieberwirth I., Tremel W., Zentel R., Passerini S. Carbon-coated anatase TiO<sub>2</sub> nanotubes for Li- and Na-ion anodes // *Journal of The Electrochemical Society*. 2015. Vol. 162, № 2. P. A3013–A3020.
142. Tao H., Zhou M., Wang K., Cheng S., Jiang K. Glycol derived carbon-TiO<sub>2</sub> as low cost and high performance anode material for sodium-ion batteries // *Scientific Reports*. Nature Publishing Group, 2017. Vol. 7. P. 2–8.
143. Wang J., Liu G., Fan K., Zhao D., Liu B., Jiang J., Qian D., Yang C., Li J. N-doped carbon coated anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles as superior Na-ion battery anodes // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018. Vol. 517. P. 134–143.
144. Cha H.A., Jeong H.M., Kang J.K. Nitrogen-doped open pore channeled graphene facilitating electrochemical performance of TiO<sub>2</sub> nanoparticles as an anode material for sodium ion batteries // *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. Vol. 2, № 15. P. 5182–5186.
145. Xu Y., Zhou M., Wen L., Wang C., Zhao H., Mi Y., Liang L., Fu Q., Wu M., et al. Highly ordered three-dimensional Ni-TiO<sub>2</sub> nanoarrays as sodium ion battery anodes // *Chemistry of Materials*. 2015. Vol. 27, № 12. P. 4274–4280.
146. Eroğlu Ö., Kizil H. The effect of the iron doping on anatase TiO<sub>2</sub> anode for electrochemical performance of sodium-ion batteries // *Solid State Ionics*. 2023.

Vol. 393, № November 2022.

147. Li Y.N., Su J., Lv X.Y., Long Y.F., Yu H., Huang R.R., Xie Y.C., Wen Y.X. Zn<sup>2+</sup> doped TiO<sub>2</sub>/C with enhanced sodium-ion storage properties // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43, № 13. P. 10326–10332.
148. Wang B., Zhao F., Du G., Porter S., Liu Y., Zhang P., Cheng Z., Liu H.K., Huang Z. Boron-doped anatase TiO<sub>2</sub> as a high-performance anode material for sodium-ion batteries // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2016. Vol. 8, № 25. P. 16009–16015.
149. Nie S., Liu L., Liu J., Xie J., Zhang Y., Xia J., Yan H., Yuan Y., Wang X. Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub>–C composite nanofibers with high-capacity and long-cycle life as anode materials for sodium-ion batteries // *Nano-Micro Letters*. 2018. Vol. 10, № 4. P. 1–13.
150. Wang H., Xiong J., Cheng X., Chen G., Kups T., Wang D., Schaaf P. Hydrogen–nitrogen plasma assisted synthesis of titanium dioxide with enhanced performance as anode for sodium ion batteries // *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10, № 1. P. 1–12.
151. Guan D., Yu Q., Xu C., Tang C., Zhou L., Zhao D., Mai L. Aerosol synthesis of trivalent titanium doped titania/carbon composite microspheres with superior sodium storage performance // *Nano Research*. 2017. Vol. 10, № 12. P. 4351–4359.
152. Patra J., Wu S.C., Leu I.C., Yang C.C., Dhaka R.S., Okada S., Yeh H.L., Hsieh C.M., Chang B.K., et al. Hydrogenated anatase and rutile TiO<sub>2</sub> for sodium-ion battery anodes // *ACS Applied Energy Materials*. 2021. Vol. 4, № 6. P. 5738–5746.
153. Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // *Physica B: Condensed Matter*. 1993. Vol. 192, № 1–2. P. 55–69.
154. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF, in commission on powder diffraction (IUCr) // *Newsletter*. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
155. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Zheleznov 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. Vol. 5. P. 171811.
156. 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.
  157. 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  $\text{TiO}_2$  для литий-ионных аккумуляторов в морской технике // Морские интеллектуальные технологии. 2018. № 41(3). С. 122–127.
  158. Xie J., Jiang D., Chen M., Li D., Zhu J., Lü X., Yan C. Preparation and characterization of monodisperse Ce-doped  $\text{TiO}_2$  microspheres with visible light photocatalytic activity // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2010. Vol. 372, № 1–3. P. 107–114.
  159. Benjwal P., Kar K.K. Removal of methylene blue from wastewater under a low power irradiation source by Zn, Mn co-doped  $\text{TiO}_2$  photocatalysts // RSC Advances. 2015. Vol. 5, № 119. P. 98166–98176.
  160. Reddy B.M., Bharali P., Saikia P., Park S.-E., van den Berg M.W.E., Muhler M., Grünert W. Structural characterization and catalytic activity of nanosized  $\text{Ce}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Zr}$  and  $\text{Hf}$ ) mixed oxides // The Journal of Physical Chemistry C. 2008. Vol. 112, № 31. P. 11729–11737.
  161. Gnedenkov S. V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Kuryavyi V.G., Ustinov A.Y., Sergienko V.I. Structural and electrochemical investigation of nanostructured C: $\text{TiO}_2$ - $\text{TiOF}_2$  composite synthesized in plasma by an original method of pulsed high-voltage discharge // Journal of Alloys and Compounds. 2015. Vol. 621. P. 364–370.
  162. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallographica Section A. 1976. Vol. 32, № 5. P. 751–767.
  163. Busca G., Ramis G., Amores J.M.G., Escribano V.S., Piaggio P. FT Raman and

- FTIR studies of titanias and metatitanate powders // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1994. Vol. 90, № 20. P. 3181.
164. Frank O., Zukalova M., Laskova B., Kürti J., Koltai J., Kavan L. Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18) // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012. Vol. 14, № 42. P. 14567.
165. Šćepanović M., Aškrabić S., Berec V., Golubović A., Dohčević-Mitrović Z., Kremenović A., Popović Z.V. Characterization of La-doped TiO<sub>2</sub> nanopowders by raman spectroscopy // *Acta Physica Polonica A*. 2009. Vol. 115, № 4. P. 771–774.
166. Киселева Е.С. Физико-механические свойства и структура пленок диоксида и оксинитрида титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Киселева Евгения Сергеевна. – М., 2016. – 113 с.
167. Roy D., Barber Z.H., Clyne T.W. Ag nanoparticle induced surface enhanced Raman spectroscopy of chemical vapor deposition diamond thin films prepared by hot filament chemical vapor deposition // *Journal of Applied Physics*. 2002. Vol. 91, № 9. P. 6085–6088.
168. Xu W., Wang T., Yu Y., Wang S. Synthesis of core-shell TiO<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub> composites for lithium-ion battery anodes // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 689. P. 460–467.
169. Vassiliev S.Y., Yusipovich A.I., Rogynskaya Y.E., Chibirova F.K., Skundin A.M., Kulova T.L. Nanostructured SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> films as related to lithium intercalation // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2005. Vol. 9, № 10. P. 698–705.
170. Mancini M., Nobili F., Tossici R., Marassi R. Study of the electrochemical behavior at low temperatures of green anodes for Lithium ion batteries prepared with anatase TiO<sub>2</sub> and water soluble sodium carboxymethyl cellulose binder // *Electrochimica Acta*. 2012. Vol. 85. P. 566–571.
171. Xiu Z., Alfaruqi M.H., Gim J., Song J., Kim S., Duong P.T., Baboo J.P., Mathew V., Kim J. MOF-derived mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> as anode material for lithium-ion batteries with high rate capability and long cycle stability // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 674. P. 174–178.



172. 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.
173. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sokolov A.A., Zheleznov V.V., Voit E.I., Sushkov Yu.V., Sinebryukhov S.L. Enhancing the reversible capacity of nanostructured  $\text{TiO}_2$ (anatase) by Zr-doping using a sol-gel template method // Scripta Materialia. 2015. Vol. 107. P. 136–139.
174. 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.
175. 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.
176. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Voit E.I., Sokolov A.A., Modin E.B., Podgorbunsky A.B., Sushkov Y.V., Zheleznov V.V. Characterization and electrochemical properties of nanostructured Zr-doped anatase  $\text{TiO}_2$  tubes synthesized by sol-gel template route // Journal of Materials Science and Technology. 2017. Vol. 33. P. 527–534.
177. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Voit E.I., Sokolov A.A., Ustinov A.Y., Zheleznov V.V.  $\text{Zr}^{4+}/\text{F}^-$  co-doped  $\text{TiO}_2$ (anatase) as high performance anode material for lithium-ion battery // Progress in Natural Science: Materials International. 2018. Vol. 28. P. 542–547.
178. Sokolov A.A., Opra D.P.  $\text{Zr}^{4+}/\text{F}^-$ -substituted anatase titanium dioxide with enhanced electrochemical performance // XXI Mendeleev congress on general and applied chemistry (Saint-Petersburg, 09–13 May 2019). Saint Petersburg, 2019. P. 131.

179. Sokolov A.A., Opra D.P., Podgorbunsky A.B. Electrochemical lithium storage performance of  $\text{TiO}_2$  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.
180. Schmitz A., Schütte K., Ilievski V., Barthel J., Burk L., Mülhaupt R., Yue J., Smarsly B., Janiak C. Synthesis of metal-fluoride nanoparticles supported on thermally reduced graphite oxide // Beilstein Journal of Nanotechnology. 2017. Vol. 8. P. 2474–2483.
181. Dozzi M.V., D’Andrea C., Ohtani B., Valentini G., Selli E. Fluorine-doped  $\text{TiO}_2$  materials: Photocatalytic activity vs time-resolved photoluminescence // The Journal of Physical Chemistry C. 2013. Vol. 117, № 48. P. 25586–25595.
182. Li D., Haneda H., Hishita S., Ohashi N. Visible-light-driven N-F-codoped  $\text{TiO}_2$  photocatalysts. 1. Synthesis by spray pyrolysis and surface characterization // Chemistry of Materials. 2005. Vol. 17, № 10. P. 2588–2595.
183. Yang X., Wang C., Yang Y., Zhang Y., Jia X., Chen J., Ji X. Anatase  $\text{TiO}_2$  nanocubes for fast and durable sodium ion battery anodes // Journal of Materials Chemistry A. 2015. Vol. 3, № 16. P. 8800–8807.
184. Wei W., Valvo M., Edström K., Nyholm L. Size-dependent electrochemical performance of monolithic anatase  $\text{TiO}_2$  nanotube anodes for sodium-ion batteries // ChemElectroChem. 2018. Vol. 5, № 4. P. 674–684.

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. Сушкова.

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