

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.653.2

ВЛИЯНИЕ ИЗОВАЛЕНТНОГО ДОПИРОВАНИЯ ИОНАМИ Zr^{4+}
НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ $TiO_2(V)$

© 2019 г. Д. П. Опра^{1, *}, С. В. Гнеденков¹, С. Л. Синебрюхов¹, А. Ю. Устинов^{1, 2},
А. Б. Подгорбунский¹, А. А. Соколов^{1, 2}

¹Институт химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159д, Владивосток, 690022 Россия

²Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток, 690950 Россия

*E-mail: dp.opra@gmail.com

Поступила в редакцию 27.10.2018 г.

После доработки 27.10.2018 г.

Принята к публикации 05.11.2018 г.

В гидротермальных условиях синтезированы соединения на основе $TiO_2(V)$ (β -фаза TiO_2), допированного ионами Zr^{4+} ($Zr/Ti = 0.03; 0.06$). Показано, что материалы представляют собой наноленты (толщина 10–15 нм, ширина 50–100 нм, длина несколько микрометров, удельная поверхность 72–76 м²/г). Установлено, что введение Zr^{4+} в структуру $TiO_2(V)$ сопровождается образованием твердого раствора $Ti_{1-x}Zr_xO_2(V)$ ($x = 0.03; 0.06$), причем объем элементарной ячейки увеличивается с ростом содержания циркония. Для допированного $TiO_2(V)$ зафиксировано повышение электропроводности на два порядка: с 1.6×10^{-11} (недопированный образец) до 8.2×10^{-10} См/см ($Zr/Ti = 0.06$). После 90 циклов заряда/разряда в режиме $C/10$ на электродах из $Ti_{0.94}Zr_{0.06}O_2(V)$ реализована емкость 165 мАч/г. В то же время для недопированного $TiO_2(V)$ значение этого параметра составило 135 мАч/г. При этом $Ti_{0.94}Zr_{0.06}O_2(V)$ сохраняет обратимую емкость около 107 мАч/г даже в условиях повышенной токовой нагрузки 5С. Основными факторами, влияющими на электрохимическое поведение $Ti_{0.94}Zr_{0.06}O_2(V)$, являются повышенная устойчивость структуры при внедрении/извлечении ионов Li^+ и улучшенная электропроводность.

Ключевые слова: Li-ионный аккумулятор, анод, $TiO_2(V)$, допирование, стабильность

DOI: 10.1134/S0044457X19050143

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), основу которых составляют углеродный анод (обычно графит) и катод на основе литированного оксида металла ($LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$), широко применяются в качестве источников питания портативной электронной техники, электроинструмента, медицинских устройств. В последнее время достаточно успешно (в основном за счет применения многокомпонентных слоистых оксидов) происходит коммерциализация данных устройств в качестве систем энергоснабжения электротранспорта, робототехнических комплексов, модулей накопления и хранения энергии от возобновляемых источников и т.д. При этом ряд проблем, характерных для электродных материалов ЛИА, остаются нерешенными по сей день. В частности, одной из задач, определяющей прогресс в данной области, является разработка новых усовершенствованных анодных материалов, способных безопасно функционировать в условиях форсированного заряда, в том числе при температурах ниже 0°C [1–3]. На этом фоне пер-

спективной альтернативой анодным материалам на основе углеродного сырья являются соединения титана, например, титанат лития $Li_4Ti_5O_{12}$ и диоксид титана TiO_2 , обладающие трехмерной кристаллической решеткой, способной свободно интеркалировать/деинтеркалировать ионы Li^+ , а также высоким потенциалом относительно металлического лития (около 1.5 В [4]), значение которого находится в пределах окна стабильности (1.2–4.3 В) типичных электролитов ЛИА. Стоит отметить, что в настоящее время коммерциализация титаната лития, характеризующегося превосходной устойчивостью структуры при внедрении/извлечении ионов Li^+ (объемные деформации решетки не превышают 1% [5]), в то время как для графита данный параметр составляет 10% [6]), уже фактически произошла (например, в качестве анода ЛИА электрокара Mitsubishi i-MiEV). Вместе с тем максимальная удельная емкость, реализующаяся при электрохимической интеркаляции ионов лития в структуру $Li_4Ti_5O_{12}$, невысока и составляет 175 мАч/г [7]. Последний факт может стать серьезным недостатком титана-

талития при его использовании в паре с потенциально высокочастотными (>200 мАч/г) катодными материалами, такими как слоистые тройные оксиды никеля-кобальта-алюминия $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ или марганца-никеля-кобальта $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$) [8–10].

С другой стороны, теоретическая емкость диоксида титана может достигать 335 мАч/г в расчете на заряженную форму LiTiO_2 [11]. Для TiO_2 известно четыре устойчивые кристаллографические модификации: брукит, рутил, анатаз и $\text{TiO}_2(\text{B})$ (или β -фаза), которые все состоят из искаженных октаэдров TiO_6 , соединенных между собой через общие вершины и ребра [12, 13]. В то же время каждая из кристаллографических структур TiO_2 характеризуется собственным характером соединения и искажения октаэдров (например, для TiO_2 (анатаз) на один октаэдр TiO_6 приходится четыре общих ребра, в то время как для TiO_2 (рутил) – два [13]), именно это является причиной различия их физико-химических характеристик и, соответственно, применения для решения задач в той или иной области [14–21].

Исходя непосредственно из особенностей кристаллической структуры, широкий интерес в качестве анодного материала представляет менее плотная ($3.64\text{--}3.76$ г/см³) по сравнению с другими полиморфными модификациями β -фаза TiO_2 , кристаллизующаяся в пространственной группе $C2/m$ моноклинной сингонии. Структура $\text{TiO}_2(\text{B})$ представлена слоями в плоскостях ab , состоящими из связанных ребрами и вершинами октаэдров TiO_6 . Слои соединены друг с другом в направлении оси c мостиковыми связями, где мостиком является кислород [22, 23]. Таким образом, β -фаза диоксида титана характеризуется наличием открытых каналов вдоль оси b , что делает ее перспективным трехмерным каркасом для размещения ионов, таких как Li^+ . Действительно, как было показано в [24], элементарная ячейка $\text{TiO}_2(\text{B})$ имеет 10 кристаллографических позиций (потенциально вмещающих ионы лития) трех типов: A1 (4 позиции), A2 (4 позиции), C (2 позиции). A1 и A2 представляют собой позиции для лития, пятикратно координированные атомами кислорода (LiO_5) и расположенные, соответственно, в поперечной и продольной плоскостях симметрии. Наиболее “просторная” позиция C, имеющая четырехкратную координацию с мостиковыми атомами кислорода (LiO_4), находится в центре канала вдоль кристаллографической оси b . Размещение ионов лития во всех 10 позициях предполагает высокую теоретическую емкость $\text{TiO}_2(\text{B})$ вплоть до 420 мАч/г, что соответствует 1.25 Li^+ на структурную единицу диоксида титана [25]. Принимая во внимание электростатическое отталкивание ($\text{Li}^+ - \text{Li}^+$), под влиянием которого ионы Li^+ стремятся

увеличить расстояние между собой, термодинамически благоприятным является заполнение не более 8 позиций [26], что подразумевает внедрение ионов лития в решетку $\text{TiO}_2(\text{B})$ вплоть до 1 Li^+ на структурную единицу. Важным обстоятельством, отличающим β -фазу диоксида титана от других кристаллографических модификаций, является то, что, как было впервые показано в [27], внедрение ионов лития в решетку $\text{TiO}_2(\text{B})$ осуществляется по принципу псевдоемкости – протекание быстрых фарадеевских реакций с переносом заряда, скорость которых не ограничивается твердотельной диффузией Li^+ . К сожалению, использованию $\text{TiO}_2(\text{B})$ в качестве анода ЛИА препятствует большая ширина запрещенной зоны (3.0–3.2 эВ), результатом которой является его низкая электропроводность ($\sim 10^{-12}$ См/см), [27, 28]. Кроме того, деформация кристаллической решетки диоксида титана при внедрении/извлечении ионов лития заметно выше (до 3% [29]) по сравнению с $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Известно, что перспективным способом модифицирования соединений является введение в их кристаллическую структуру ионов металлов, которое может приводить к получению уникальных функциональных свойств. При этом выбор допирующего агента определяет физико-химические особенности материала [30–32]. Однако количество публикаций, посвященных введению ионов металлов в решетку β -фазы диоксида титана, досадно мало. Здесь следует упомянуть результаты работы [33], в которой авторы показывают, что отрицательные электроды на основе $\text{TiO}_2(\text{B})$, допированного Fe^{3+} , проявляют существенно более стабильное циклирование (230 мАч/г) при низкой скорости C/10 по сравнению с недопированным материалом (165 мАч/г). В работе [34] продемонстрировано устойчивое циклирование допированного ионами ниобия композитного материала $\text{TiO}_2(\text{анатаз})/\text{TiO}_2(\text{B})$ даже при повышенных нагрузках вплоть до 30°C (около 120 мАч/г). В целом, анализ литературы отражает недостаток сведений в рамках данной проблематики.

В настоящей работе гидротермальным способом синтезированы соединения $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2(\text{B})$ ($x = 0.03; 0.06$). С использованием комплекса различных методов исследования изучены физико-химические особенности синтезированных материалов. Оценена эффективность изовалентного допирования ионами циркония β -фазы диоксида титана с точки зрения использования в качестве анодного материала ЛИА. Выбор циркония в качестве допирующего агента обусловлен вероятностью его положительного влияния на устойчивость структуры $\text{TiO}_2(\text{B})$ в процессе внедрения/извлечения ионов Li^+ .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При синтезе образцов $Ti_{1-x}Zr_xO_2(B)$ в качестве исходных веществ использовали порошкообразный TiO_2 (анатаз), оксихлорид циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, а также 10 М водный раствор NaOH. Для оптимизации концентрации циркония в кристаллической решетке диоксида титана поддерживали следующие расчетные отношения Zr/Ti : 0.03 ($Ti_{0.97}Zr_{0.03}O_2$) и 0.06 ($Ti_{0.94}Zr_{0.06}O_2$). Гидротермальную обработку веществ осуществляли в автоклаве Shijishuangke KH-25 объемом 20 мл при температуре 170°C в течение 96 ч. Степень заполнения автоклава составляла ~80%. После завершения стадии гидротермальной обработки автоклав извлекали из печи и охлаждали до комнатной температуры. Полученный продукт помещали в 0.05 М раствор HCl на 72 ч при постоянном перемешивании на магнитной мешалке IKA C-MAG HS 7 с целью осуществления ионного обмена Na^+ на H^+ . Раз в 24 ч производили замену раствора HCl. По окончании стадии ионообмена осадок отделяли от раствора на центрифуге Hettich EVA 200, промывали дистиллированной водой до pH 7, а затем сушили на воздухе в течение 12 ч при температуре 80°C. Кристаллизацию образцов проводили путем выдержки в атмосфере воздуха при температуре 400°C в течение 3 ч. Сравнение свойств допированного цирконием диоксида титана осуществляли относительно недопированного TiO_2 , синтезированного в тех же условиях, но в отсутствие оксихлорида циркония.

Анализ морфологии проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью Hitachi S5500 (Япония). Распределение элементов исследовали на микроскопе Hitachi TM3000 (Япония) с приставкой Bruker Quantax 70 (Германия) для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Кристаллическую структуру изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра Stoe Stadi P (ФРГ). Анализ экспериментальных РФА-дифрактограмм проводили с привлечением программного обеспечения EVA в соответствии с базой эталонных данных PDF-2 (2006 г.). Удельную поверхность определяли методом Брунауэра–Эмметта–Теллера (БЭТ) на анализаторе Micrometrics ASAP 2020 V3.04 H (США). Химический состав поверхности исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью комплекса SPECS (ФРГ) на основе 150 мм полусферического электростатического анализатора Phoibos-150. Калибровку РФЭС-спектров проводили по линии C1s углеводородов, энергия связи которой полагалась равной 285.0 эВ. Электропроводность исследовали при комнатной температуре методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) по двухэлектродной схеме с помощью анализатора

частотного отклика Solartron 1260 (Великобритания). Пробоподготовку для ЭИС-измерений проводили прессованием образца в форме таблетки, на торцы которой наносили серебряную электропроводную краску Dotite D-550 (Япония), обеспечивающую электрический контакт с измерительным устройством.

Электродную массу получали путем смешения в N-метилпирролидоне 80 мас. % $Ti_{1-x}Zr_xO_2(B)$, 10 мас. % ацетиленовой сажи Super P и 10 мас. % поливинилиденфторида. С помощью автоматического устройства МТИ EQ-AFA-I (США) массу наносили равномерным слоем толщиной 50 мкм на медный токосъемник. Электродную пластину подвергали сушке при 60°C в течение 5 ч, после чего вырубали электродные диски площадью 1.75 см². Содержание активного вещества на 1 см² площади электрода составляло около 2 мг.

Источник тока изготавливали в боксе Plas-Labs 890-NB (США) в атмосфере аргона (99.999%) с использованием двухэлектродной ячейки Bio-Logic ECC-STD Cell (Франция). Диск металлического лития использовали в качестве и противоелектрода, и электрода сравнения. Электролит представлял собой 1 М раствор $LiClO_4$ в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана в объемном соотношении 5 : 1. Электрохимические испытания проводили с использованием потенциостата/гальваностата Solartron 1470E (Великобритания) в режиме гальваностатического заряда/разряда в диапазоне от 1.0 до 3.0 В при различных плотностях тока. Механизм электрохимического внедрения/извлечения ионов лития в/из $Ti_{1-x}Zr_xO_2(B)$ изучали методом циклической вольтамперометрии (ЦВ) при скорости развертки потенциала 100 мкВ/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены дифрактограммы $Ti_{1-x}Zr_xO_2(B)$ ($x = 0; 0.03; 0.06$) соединений, синтезированных гидротермальным способом. Положение рефлексов позволяет идентифицировать образцы как β -фазу диоксида титана (JSCD 74-1940) моноклинной сингонии (пр. гр. $C2/m$). Введение Zr^{4+} вплоть до отношения $Zr/Ti = 0.06$ не приводит к изменению фазового состава материала. В то же время наблюдается сдвиг дифракционных пиков, характеризующий искажение элементарной ячейки $TiO_2(B)$. Ионный радиус Zr^{4+} составляет 0.72 Å (КЧ = 6), в то время как радиус иона Ti^{4+} равен 0.604 Å (КЧ = 6) [35]. Следовательно, за счет разницы в значениях ионных радиусов частичное замещение ионов Ti^{4+} на Zr^{4+} способно вызвать изменение параметров решетки. Действительно, анализ дифрактограмм показывает, что повышение концентрации Zr допанта в $Ti_{1-x}Zr_xO_2(B)$ приводит к увеличению параметров a , b , c и β элемен-

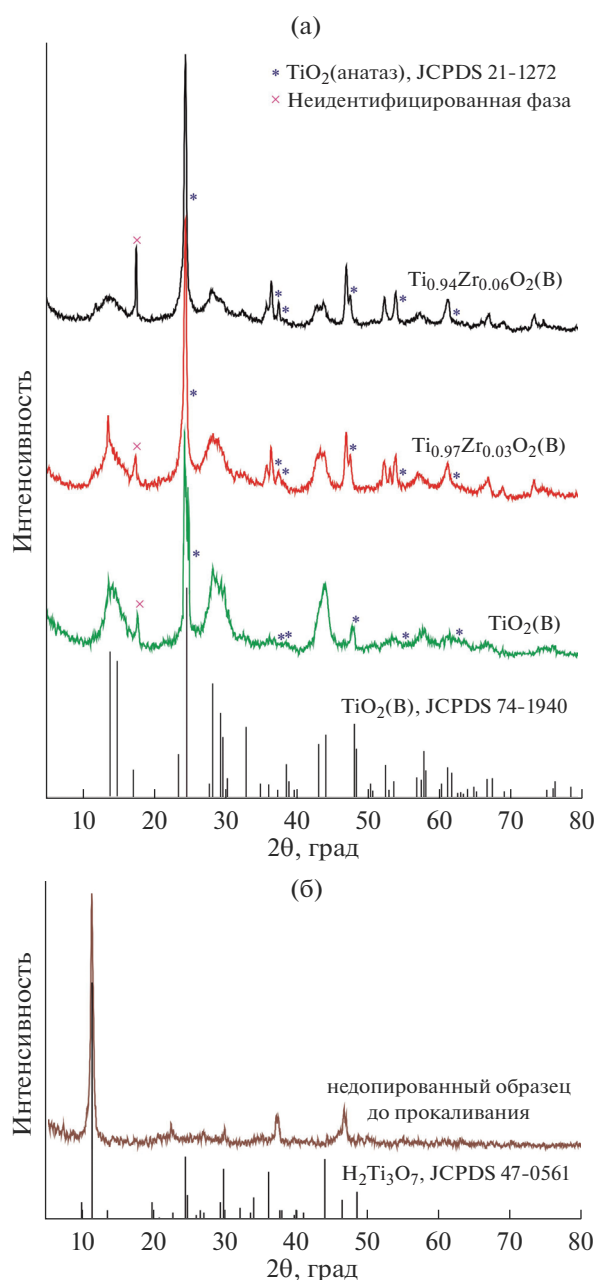


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы: а – всех синтезированных образцов $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2(\text{B})$ ($x = 0; 0.03; 0.06$); б – недопированный образец после сушки при 80°C (до прокаливания при 400°C).

тарной ячейки (табл. 1), подтверждая тем самым факт внедрения Zr^{4+} в решетку $\text{TiO}_2(\text{B})$ с образованием твердого раствора $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2(\text{B})$ ($x = 0.03; 0.06$). Значение объема элементарной ячейки (V) $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2(\text{B})$, меняющееся в диапазоне $279.394\text{--}281.086 \text{ \AA}^3$ (табл. 1), строго коррелирует с атомным отношением Zr/Ti . При этом увеличение объема элементарной ячейки $\text{TiO}_2(\text{B})$ потенциально способно привести к уменьшению структурных напряжений в кристаллической ре-

шетке, вызванных внедрением/извлечением ионов, например, Li^+ . Следует отметить, что на дифрактограммах образцов $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2(\text{B})$ ($x = 0; 0.03; 0.06$) регистрируются рефлексы тетрагональной (пр. гр. $I41/amd$) фазы $\text{TiO}_2(\text{анатаз})$ (JSCD 214-1272), которая образуется в следовых количествах в процессе прокаливании при $350\text{--}500^\circ\text{C}$ слоистого протонированного титаната [36, 37]. Действительно, дифрактограмма (рис. 1б) недопированного $\text{TiO}_2(\text{B})$ образца после сушки при 80°C (т.е. до прокаливании при 400°C) демонстрирует наличие пиков, характерных только для $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, подтверждая тем самым, что прекурсор $\text{TiO}_2(\text{анатаз})$ полностью прореагировал с раствором гидроксида натрия в процессе гидротермальной обработки в среде NaOH .

Исследование методом СЭМ показывает, что образцы $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2(\text{B})$ ($x = 0; 0.03; 0.06$) обладают схожей морфологией. В качестве примера на рис. 2 представлены изображения, характеризующие микроструктуру образца $\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_2(\text{B})$. Как следует из полученных данных, гидротермальная обработка в среде NaOH при 170°C в течение 96 ч приводит к трансформации частиц $\text{TiO}_2(\text{анатаз})$ в ленточные (nanobelts) наноструктуры $\text{TiO}_2(\text{B})$ толщиной $10\text{--}15 \text{ нм}$, шириной $50\text{--}100 \text{ нм}$ и длиной в несколько микрометров. Для более глубокого анализа особенностей микроструктуры синтезированных образцов методом адсорбции азота были проведены измерения величин их удельной поверхности. Полученные данные показывают, что площадь поверхности $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2(\text{B})$ ($x = 0; 0.03; 0.06$) практически не изменяется и составляет $72\text{--}76 \text{ м}^2/\text{г}$. Таким образом, допирование β -фазы диоксида титана ионами циркония не приводит к значимому изменению микроструктуры поверхности.

Картирование (рис. 3) показало однородное распределение в нанолентах $\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_2(\text{B})$ элементов Ti , Zr и O . Следовательно, цирконий равномерно внедряется в решетку $\text{TiO}_2(\text{B})$, причем отношение Zr/Ti для исследуемого образца составило 0.059 , что близко к расчетному значению (0.06).

Результаты исследования состава поверхностных слоев $\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_2(\text{B})$ методом РФЭС находятся в полном соответствии с данными ЭДС. В частности, обзорный спектр (рис. 4а) показывает присутствие сигналов $\text{Ti}2p$ -, $\text{O}1s$ - и $\text{Zr}3d$ -линий. Анализ спектра высокого разрешения $\text{Ti}2p$ (рис. 4б) показывает наличие линий $\text{Ti}2p_{1/2}$ при 464.6 эВ и $\text{Ti}2p_{3/2}$ при 458.8 эВ , соответствующих титану в степени окисления $+4$ [38]. Выявить в энергетическом спектре $\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_2(\text{B})$ наличие титана в состоянии Ti^{3+} (около 455.0 эВ [39]) не удалось. Спектр $\text{O}1s$ (рис. 4в) представлен неравномерно уширенной линией, что говорит о его

многокомпонентности. Линия $O1s$ при 532.1 эВ позволяет предположить наличие $H-O-$, $C-O-$, и $O=C-O-$ групп [40], в то время как полоса энергии связи 530.1 эВ относится к $O1s$ -электронам TiO_2 [41]. Следует отметить, что, согласно экспериментальным данным (табл. 2), атомное отношение O/Ti близко к 2 (44.3/20.1). РФЭС-спектр высокого разрешения $Zr3d$ (рис. 4г) имеет фотоэлектронные линии $Zr3d_{5/2}$ при 182.3 эВ и $Zr3d_{3/2}$ при 184.8 эВ, что говорит о нахождении циркония в степени окисления +4 в структуре допированного $TiO_2(B)$ [42]. Согласно РФЭС-данным, атомное отношение Zr/Ti в $Ti_{0.94}Zr_{0.06}O_2(B)$ составляет 0.064 (табл. 2), что согласуется с расчетным значением и результатами ЭДС. Обработка спектра $C1s$ (рис. 4д) показывает, что пик углерода состоит из нескольких компонент. Значения энергии связи 289.0 и 286.6 эВ соответствуют углероду, входящему в состав $C=O-$ и $C-O-$ групп соответственно [40]. Линия при 285.0 эВ в спектре $C1s$ отражает наличие алифатического углерода [43].

Согласно данным ЭИС (рис. 5), электропроводность недопированного $TiO_2(B)$, $Ti_{0.97}Zr_{0.03}O_2(B)$ и $Ti_{0.94}Zr_{0.06}O_2(B)$ составила 1.6×10^{-11} , 1.7×10^{-10} и 8.2×10^{-10} См/см соответственно. Наблюдаемое в результате внедрения Zr^{4+} увеличение проводимости диоксида титана, в целом, невысоко. Действительно, электронные свойства TiO_2 определяются концентрацией свободных электронов в зоне проводимости и/или дырок в валентной зоне. Как известно, эффективным способом генерации свободных носителей заряда является допирование TiO_2 ионами металлов, имеющих степень окисления выше или ниже +4. Например, внедрение в TiO_2 (анатаз) ионов V^{5+} приводит к увеличению электропроводности материала до 1.2×10^{-6} См/см [44].

С целью изучения влияния изовалентного допирования ионами циркония β -фазы диоксида титана на его электрохимическое поведение в качестве анода ЛИА в рамках данного проекта были проведены исследования методами гальваностатического заряда/разряда и циклической вольтамперометрии.

На рис. 6а представлены кривые заряда/разряда первого цикла для образцов $Ti_{0.97}Zr_{0.03}O_2(B)$, $Ti_{0.94}Zr_{0.06}O_2(B)$ и недопированного $TiO_2(B)$ при скорости циклирования $C/10$ (плотность тока 33.5 мА/г). Следует отметить типичный для диоксида титана в кристаллографической модификации бронз вид кривых, на которых присутствуют относительно пологие участки (с малым углом наклона) при 1.5–1.6 В. Соответствующие представленным кривым процессы интеркаляции и деинтеркаляции ионов лития протекают согласно реакциям:

Таблица 1. Изменение параметров решетки $TiO_2(B)$ в результате допирования ионами Zr^{4+}

Образец	a , Å	b , Å	c , Å	β , град	V , Å ³
$TiO_2(B)$	12.246	3.735	6.366	106.353	279.394
$Ti_{0.97}Zr_{0.03}O_2(B)$	12.255	3.741	6.371	106.288	280.362
$Ti_{0.94}Zr_{0.06}O_2(B)$	12.268	3.745	6.372	106.230	281.086

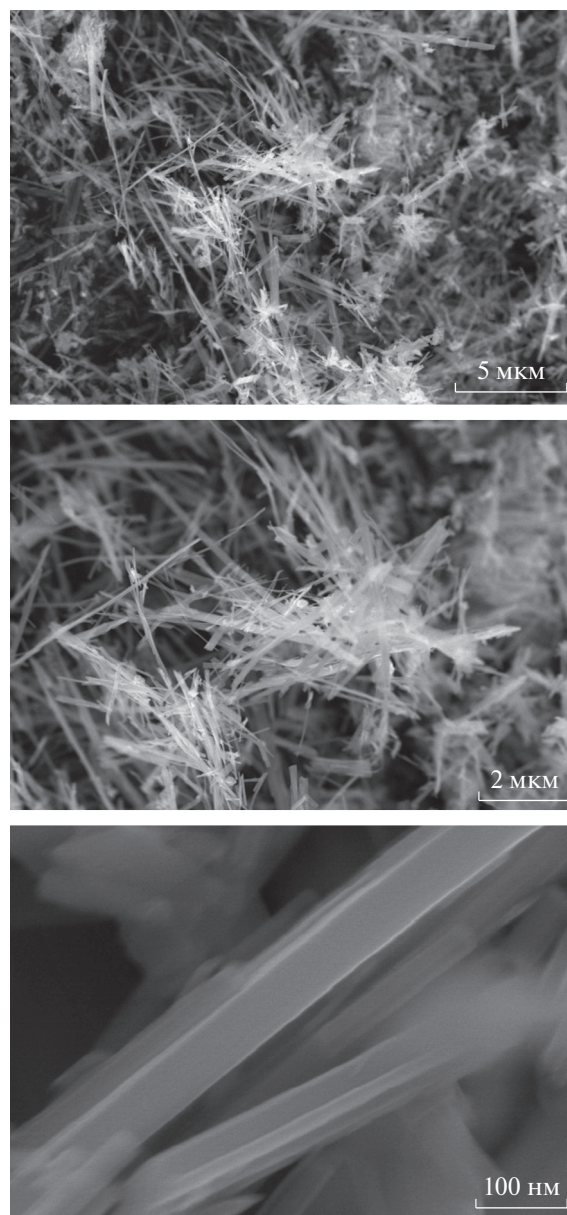


Рис. 2. СЭМ-изображения образца $Ti_{0.94}Zr_{0.06}O_2(B)$ при различном увеличении.

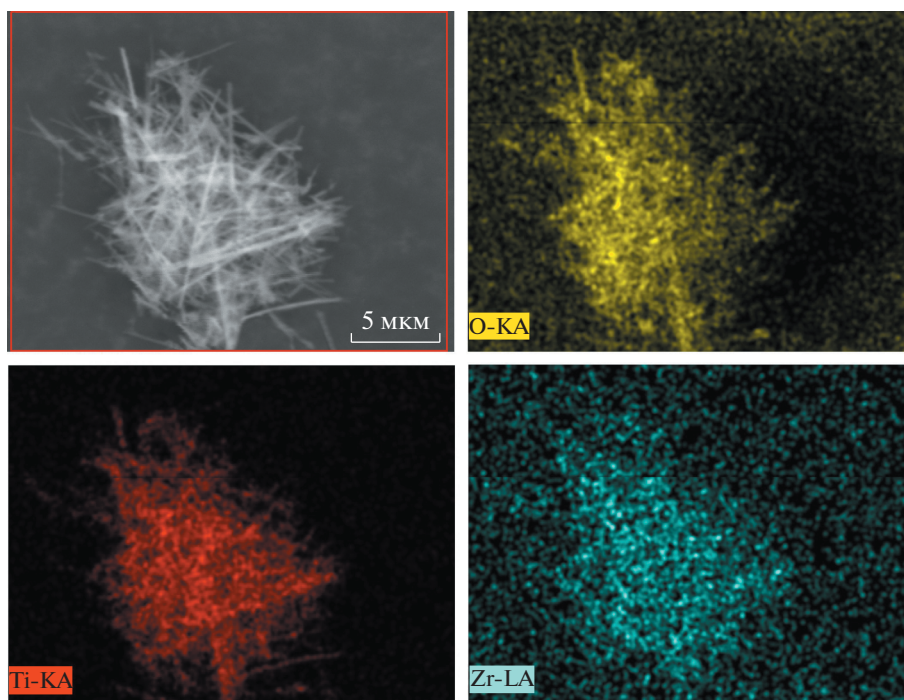


Рис. 3. Распределение элементов в $\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_2(\text{B})$.

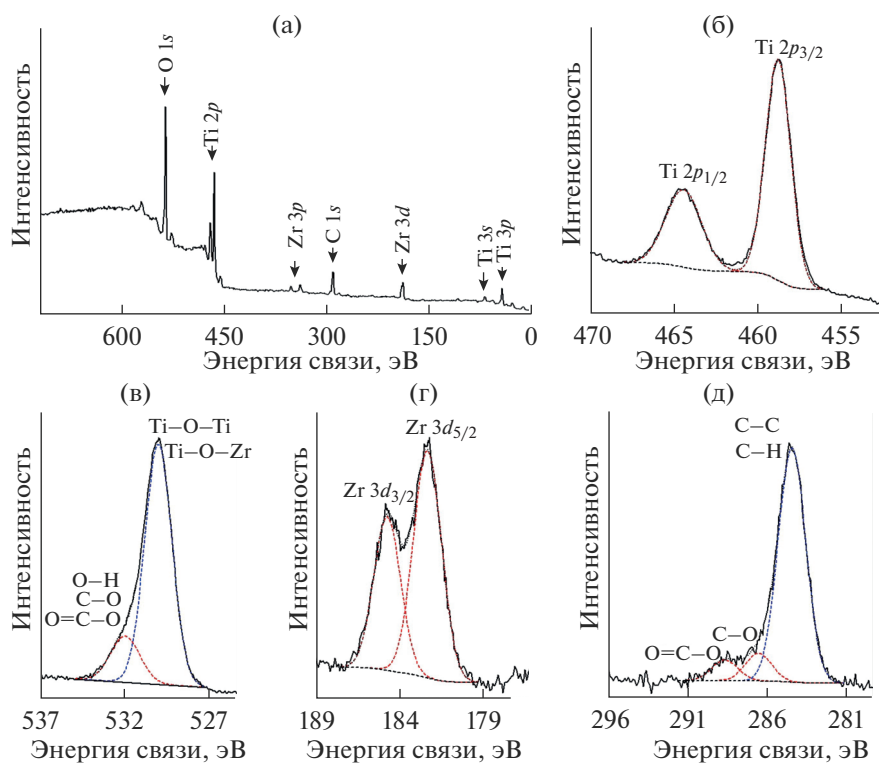


Рис. 4. РФЭС спектры поверхности $\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_2(\text{B})$: а – обзорный; б – $\text{Ti}2p$; в – $\text{O}1s$; г – $\text{Zr}3d$; д – $\text{C}1s$.

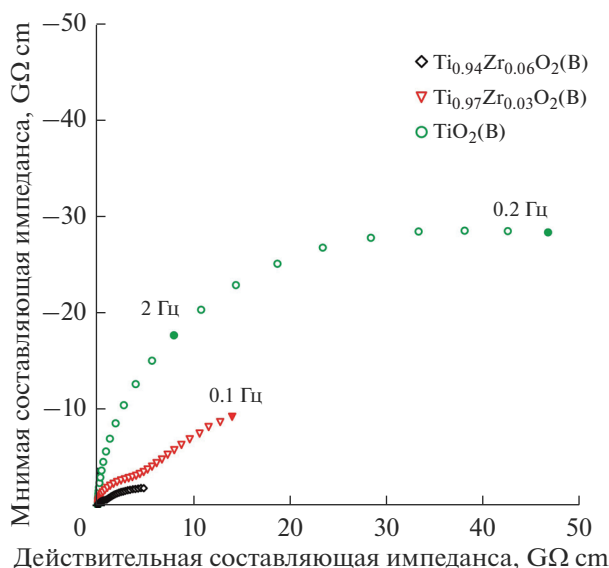
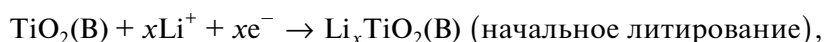


Рис. 5. Импедансные спектры $Ti_{1-x}Zr_xO_2(B)$ ($x = 0; 0.03; 0.06$) при комнатной температуре.



где x и y , представляющие собой коэффициенты внедрения и извлечения ионов Li^+ , меняются в диапазоне от 0 до 1 в зависимости от физико-химических особенностей $TiO_2(B)$.

Небольшие перегибы в области 1.75 В на гальваностатических кривых, соответствующих процессу внедрения ионов Li^+ , следует отнести к вкладу TiO_2 (анатаз) [45], присутствующего в образцах в виде примеси. Как следует из полученных данных, значения интеркаляционной и деинтеркаляционной емкости для всех образцов достигают 214–250 и 180–187 мАч/г соответственно, что согласуется с данными других авторов [46, 47]. По результатам 90-кратного циклирования (рис. 6б), обратимая емкость для электродов на основе $Ti_{0.97}Zr_{0.03}O_2(B)$ и $Ti_{0.94}Zr_{0.06}O_2(B)$ все еще составляет 159 и 165 мАч/г соответственно, в то время как значение данного параметра для недопированного $TiO_2(B)$ не превышает 135 мАч/г. По-видимому, изменение параметров кристаллической решетки и объема элементарной ячейки допированного цирконием диоксида титана, по крайней мере частично, компенсирует объемные деформации и обеспечивает повышенную устойчивость структуры при внедрении/извлечении ионов Li^+ .

Исследование при высокой плотности тока (рис. 6в) также демонстрирует некоторое различие в поведении электродов на основе $Ti_{1-x}Zr_xO_2(B)$ ($x = 0; 0.03; 0.06$). Действительно, при скорости циклирования 5С (плотность тока 1675 мА/г)

$Ti_{0.94}Zr_{0.06}O_2(B)$ сохраняет удельную емкость около 107 мАч/г, в то время как ее значения для недопированного $TiO_2(B)$ и $Ti_{0.97}Zr_{0.03}O_2(B)$ составляют 64 м и 88 мА ч/г соответственно. При этом прослеживается четкая взаимосвязь между проводимостью материалов и их способностью функционировать при повышенных токовых нагрузках. Следует отметить, что при возвращении к низкой скорости циклирования С/10 (33.5 мА/г) емкость образцов восстанавливалась практически полностью.

Циклические вольтамперограммы с первого по десятый цикл (рис. 6г) для $Ti_{0.94}Zr_{0.06}O_2(B)$

Таблица 2. Химическое состояние и содержание элементов в $Ti_{0.94}Zr_{0.06}O_2(B)$

Пик	Содержание, ат. %	Энергия связи, эВ
Ti2p	20.1	458.8
		464.6
O1s	44.3	530.1
	8.4	532.1
Zr3d	1.3	184.8
		182.3
C1s	2.4	289.0
	3.2	286.6
	20.3	285.0

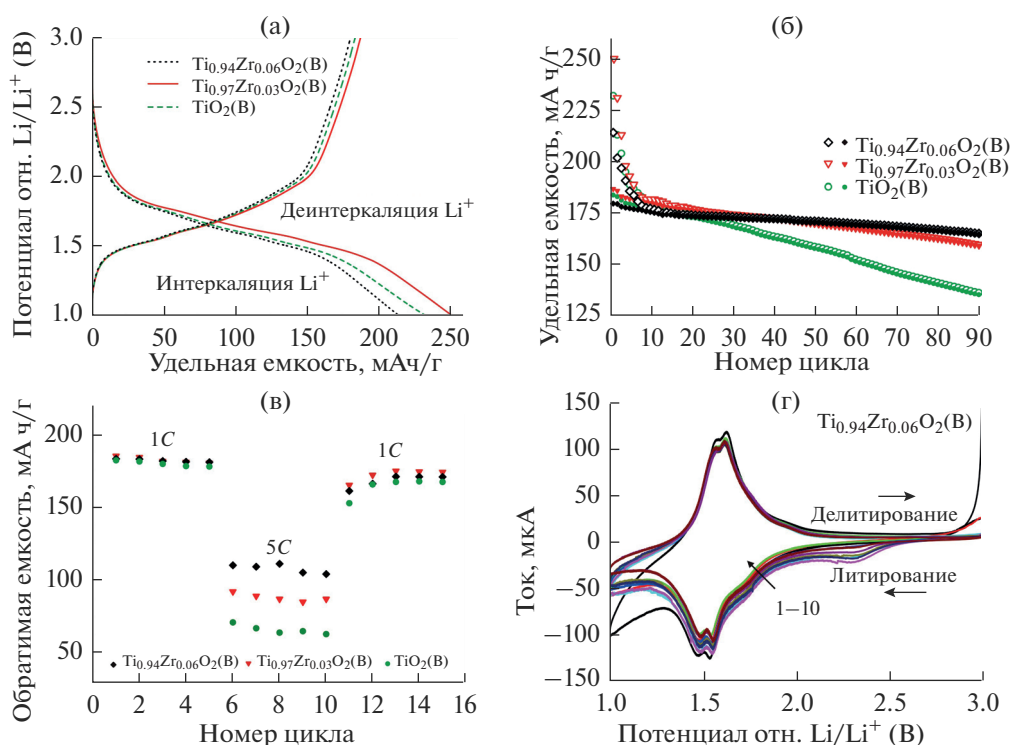


Рис. 6. Профили заряда/разряда первого цикла $Ti_{1-x}Zr_xO_2(B)$ ($x = 0; 0.03; 0.06$) электродов, полученные при плотности тока 33.5 мА/г (а); 90-кратное циклирование синтезированных материалов в режиме $C/10$ в диапазоне 1.0–3.0 В (процессы внедрения и извлечения Li^+ отмечены соответственно пустыми и заполненными символами) (б); зависимость обратимой емкости образцов от плотности тока (указаны на рисунке) (в); циклические вольтамперограммы $Ti_{0.94}Zr_{0.06}O_2(B)$ электрода с первого по десятый цикл (г).

электрода, характеризующие механизм интеркаляции/деинтеркаляции ионов Li^+ в/из структуры β -фазы диоксида титана, имеют вид, свойственный для обратимых процессов. Наличие так называемых S-пиков в катодных областях ЦВ-кривых около 1.48 и 1.54 В определяется интеркаляцией ионов Li^+ в А1- и А2/С-позиции кристаллической структуры $TiO_2(B)$ соответственно [27]. Анодные пики вблизи 1.59 и 1.61 В отражают деинтеркаляцию ионов лития из соответствующих позиций. Наличие размытого А-пика при 1.75 В в катодной области ЦВ-кривых определяется литированием TiO_2 (анатаз) [27], присутствующего в следовых количествах в составе материала. Симметричность S-пиков в катодной и анодной областях свидетельствует о практически полном извлечении внедренных ионов лития. ЦВ-кривые десятого цикла по интенсивности пиков несколько отличаются от начальных, что определяется наличием необратимых процессов по мере циклирования, в том числе формированием твердоэлектролитного слоя (в диапазоне напряжений 1.0–1.2 В) на границе раздела электрод/электролит [48–50].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе гидротермальным способом синтезирован наноструктурированный диоксид титана в кристаллографической модификации бронз $TiO_2(B)$ (β -фаза TiO_2), допированный ионами Zr^{4+} ($Zr/Ti = 0.03; 0.06$). Результаты анализа РФА-дифрактограмм образцов демонстрируют, что допирование $TiO_2(B)$ сопровождается внедрением ионов Zr^{4+} в решетку путем частичного замещения Ti^{4+} с образованием твердого раствора $Ti_{1-x}Zr_xO_2(B)$ ($x = 0.03; 0.06$). При этом значения a , b , c и β параметров решетки и объема элементарной ячейки $Ti_{1-x}Zr_xO_2(B)$ строго коррелируют с атомным отношением Zr/Ti . Совокупность данных РФЭС и ЭДС демонстрирует однородное распределение в образцах $Ti_{1-x}Zr_xO_2(B)$ элементов Ti , Zr и O . Следовательно, цирконий равномерно внедряется в решетку $TiO_2(B)$. Методом СЭМ показано, что синтезированные материалы представляют собой ленточные (nanobelts) наноструктуры $TiO_2(B)$ толщиной 10–15 нм, шириной 50–100 нм и длиной в несколько микрометров. Исследование методом адсорбции азота показало, что удельная площадь поверхности синтезированных образцов составляет 72–76 м²/г. Со-

гласно результатам ЭИС, допирование $\text{TiO}_2(\text{B})$ ионами циркония Zr^{4+} приводит к повышению электропроводности приблизительно на два порядка: 1.6×10^{-11} , 1.7×10^{-10} и 8.2×10^{-10} См/см для недопированного $\text{TiO}_2(\text{B})$, $\text{Ti}_{0.97}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_2(\text{B})$ и $\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_2(\text{B})$ соответственно. Методом гальваностатического заряда/разряда показано, что после 90-кратного циклирования в диапазоне от 1.0 до 3.0 В при плотности тока 33.5 мА/г (С/10) обратимая емкость для электродов на основе $\text{Ti}_{0.97}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_2(\text{B})$ и $\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_2(\text{B})$ составляет 159 и 165 мАч/г соответственно, в то время как значение данного параметра для недопированного $\text{TiO}_2(\text{B})$ не превышает 135 мА ч/г. Последний факт демонстрирует, что изменение параметров кристаллической решетки и объема элементарной ячейки допированного цирконием диоксида титана, по крайней мере частично, компенсирует объемные деформации и обеспечивает повышенную устойчивость структуры при внедрении/извлечении ионов Li^+ . Исследование при высокой плотности тока также показывает некоторое различие в поведении электродов на основе $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2(\text{B})$ ($x = 0; 0.03; 0.06$). В частности, при скорости циклирования 5С (плотность тока 1675 мА/г) $\text{Ti}_{0.94}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_2(\text{B})$ сохраняет удельную емкость около 107 мА ч/г, в то время как ее значение для недопированного $\text{TiO}_2(\text{B})$ равно 64 мА ч/г. Полученные данные демонстрируют строгую корреляцию между проводимостью материалов и их работоспособностью при повышенных плотностях тока в качестве анодов литий-ионного аккумулятора.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-10131). За участие в проведении экспериментов авторы выражают благодарность сотрудникам Института химии ДВО РАН: В.В. Железнову, В.Г. Курявому, В.Ю. Майорову и Т.А. Кайдаловой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Tripol'skaya T.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 11. P. 1430.*
2. *Menictas C., Skyllas-Kazacos M., Lim T.M. Advances in batteries for medium and large-scale energy storage. Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing, 2015.*
3. *Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Grishanov D.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 12. P. 1624.*
4. *Stenina I.A., Kulova T.L., Skundin A.M. et al. // J. Solid State Electrochem. 2018. V. 22. № 9. P. 2631.*
5. *Nikiforova P.A., Stenina I.A., Kulova T.L. et al. // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 11. P. 1137.*
6. *Drozdzhin O.A., Vorotyntsev M.A., Maduar S.R. et al. // Electrochim. Acta. 2013. V. 89. № 9. P. 262.*
7. *Stenina I.A., Sobolev A.N., Kuz'mina A.A. et al. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 10. P. 1039.*
8. *Ahmed S., Trask S.E., Dees D.W. et al. // J. Power Sources. 2018. V. 403. P. 56.*
9. *Kulova T.L., Skundin A.M. // Russ. J. Electrochem. 2016. V. 52. № 6. P. 501.*
10. *Voronov V.A., Shvetsov A.O., Gubin S.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 9. P. 1153.*
11. *Aravindan V., Lee Y.-S., Yazami R. et al. // Mater. Today. 2015. V. 18. № 9. P. 345.*
12. *Gerasimova T.V., Evdokimova (Galkina) O.L., Kraev A.S. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. 2016. V. 235. P. 185.*
13. *Ge M., Cao C., Huang J. et al. // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. № 18. P. 6772. doi 10.1039/C5TA09323F*
14. *Agafonov A.V., Afanas'ev D.A., Borilo L.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 5. P. 560.*
15. *Jia J., Mu L., Lin Y. et al. // Electrochim. Acta. 2018. V. 266. P. 103.*
16. *Simonenko N.P., Nikolaev V.A., Simonenko E.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 8. P. 929.*
17. *Manera M.G., Taurino A., Catalano M. et al. // Sensor. Actuat. B: Chem. 2012. V. 161. № 1. P. 869.*
18. *Soderginova M.M., Tarasova D.V., Chibirova F.Kh. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 6. P. 695.*
19. *Kozyukhin S.A., Grinberg V.A., Baranchikov A.E. et al. // Russ. J. Electrochem. 2013. V. 49. № 5. P. 423.*
20. *Zherebtsov D.A., Kulikovskikh S.A., Viktorov V.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 1451.*
21. *Ivanov V.K., Maksimov V.D., Shaporev A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 2. P. 150.*
22. *Dylla A.G., Henkelman G., Stevenson K.J. // Acc. Chem. Res. 2013. V. 46. № 5. P. 1104.*
23. *Okumura T., Fukutsuka T., Yanagihara A. et al. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 15369.*
24. *Brohan L., Marchand R. // Solid State Ionics. 1983. V. 9–10. № 1. P. 419.*
25. *Dalton A.S., Belak A.A., Van der Ven A. // Chem. Mater. 2012. V. 24. № 9. P. 1568.*
26. *Armstrong A.R., Arrouvel C., Gentili V. et al. // Chem. Mater. 2010. V. 22. P. 6426.*
27. *Zukalová M., Kalbáč M., Kavan L. et al. // Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 1248.*
28. *Zhang Z., Zhou Z., Nie S. et al. // J. Power Sources. 2014. V. 267. P. 388.*
29. *Etacheri V., Yourey J.E., Bartlett B.M. // ACS Nano. 2014. V. 8. № 2. P. 1491.*
30. *D'yachkov E.P., Bochkov I.A., Zaluev V.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 8. P. 1048.*
31. *Zaleska A. // Recent Pat. Eng. 2008. V. 2. P. 157.*
32. *D'yachkov E.P., Makaev D.V., Khoroshavin L.O. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 8. P. 931.*
33. *Grosjean R., Fehse M., Pigeot-Remy S. et al. // J. Power Sources. 2015. V. 278. P. 1.*
34. *Ventosa E., Mei B., Xia W. et al. // ChemSusChem. 2013. V. 6. P. 1312.*
35. *Shannon R.D. // Acta Crystallogr. 1976. V. A32. № 5. P. 751.*

36. Yang Z., Du G., Guo Z. et al. // *Electrochem. Commun.* 2011. V. 13. P. 46.
37. Zakharova G.S. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. № 1. P. 24.
38. Wang Y., Smarsly B.M., Djerdj I. // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. № 24. P. 6624.
39. Lai Y., Liu W., Fang J. et al. // *RCS Adv.* 2015. V. 5. P. 93676.
40. Kyeremateng N.A., Vacandio F., Sougrati M.-T. et al. // *J. Power Sources.* 2013. V. 224. P. 269.
41. Benjwal P., Kar K.K. // *RCS Adv.* 2015. V. 5. P. 98166.
42. Stefanov P., Stoychev D., Stoycheva M. et al. // *Surf. Interf. Anal.* 2000. V. 30. P. 628.
43. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Zheleznov V.V. et al. // *R. Soc. Open Sci.* 2018. V. 5. Article ID 171811.
44. Anh L.T., Rai A.K., Thi T.V. et al. // *J. Power Sources.* 2013. V. 243. P. 891.
45. Stenina I.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Yaroslavtsev A.B. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. № 11. P. 1380.
46. Liu Z., Andreev Yu.G., Armstrong A.R. et al. // *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 2013. V. 23. № 3. P. 235.
47. Mason C.W., Yeo I., Saravanan K., Balaya P. // *RCS Adv.* 2013. V. 3. P. 2935.
48. Brutti S., Gentili V., Menard H. et al. // *Adv. Energ. Mater.* 2012. V. 2. P. 322.
49. Makaev S.V., Ivanov V.K., Kulova T.L. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. № 7. P. 991.
50. Churikov A.V., Ivanishchev A.V., Ivanishcheva I.A. et al. // *Russ. J. Electrochem.* 2008. V. 44. P. 530.