

МИКРОТРУБЧАТЫЙ TiO_2 -АНАТАЗ ДОПИРОВАННЫЙ МАРГАНЦЕМ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синябрюхов С.Л., Соколов А.А.,
Подгорбунский А.Б., Железнов В.В.

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
690022, Владивосток, проспект 100-летия Владивостока 159д,
e-mail: dp.opra@gmail.com*

Диоксид титана в модификации анатаз представляет собой перспективную замену традиционному углеродсодержащему анодному материалу для литий-ионных аккумуляторов, эксплуатируемых в форсированном режиме и/или при температуре ниже -5 °С. Одновременно, теоретическая емкость TiO_2 ($335 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$) почти двукратно превышает значение данного параметра для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($175 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$), широко исследуемого в последнее время по тем же причинам. К недостаткам TiO_2 -анатаз относятся низкая электропроводность ($\sim 10^{-12} \text{ См/см}$) и медленная диффузия ионов Li^+ ($\sim 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$). В этом ключе, актуальным является разработка способов, позволяющих улучшить электрохимические характеристики TiO_2 -анатаз, и одним из перспективных подходов является введение примесей в его кристаллическую структуру.

В настоящей работе темплатным золь-гель способом синтезирован легированный ионами марганца диоксид титана в модификации анатаз ($\text{Mn/Ti} = 0.05; 0.1; 0.2$). Результаты сканирующей электронной микроскопии показывают, что синтезированные материалы состоят из полых трубок длиной до 50 мкм с внутренним диаметром от 2 до 4 мкм и внешним – до 5 мкм . Образцы идентифицируются как смесь фаз, включая, в зависимости от содержания допанта, TiO_2 со структурой анатаз и рутил, пирофанит MnTiO_3 и гаусманит Mn_3O_4 . Характерно, что при атомном отношении Mn к Ti равном 0.05 образования соединений марганца не наблюдается, но регистрируется сдвиг пиков фазы анатаз, что говорит об искажении элементарной ячейки в результате частичного замещения четырехвалентного титана катионами марганца. Внедрение марганца в решетку диоксида титана приводит к увеличению электропроводности на два порядка. По результатам 30-кратного циклирования в электрохимической полуячейке относительно литиевого металлического противоэлектрода в диапазоне $1-3 \text{ В}$ при скорости 0.1 С установлено, что $\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ обладает наивысшей обратимой емкостью ($186 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$) в исследуемом ряду материалов. Даже при повышенной нагрузке 2 С $\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ все еще сохраняет $121 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$, что в три раза превышает емкость недопированного диоксида титана ($39 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$).