

МИКРОТРУБЧАТЫЙ TiO₂-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 TiO₂ (335 мА·ч/г) почти вдвое превышает значение данного параметра для Li₄Ti₅O₁₂ (175 мА·ч/г), широко исследуемого в последнее время по тем же причинам. К недостаткам TiO₂-анатаз относятся низкая электропроводность ($\sim 10^{-12}$ См/см) и медленная диффузия ионов Li⁺ ($\sim 10^{-15}$ см²/с). В этом ключе, актуальным является разработка способов, позволяющих улучшить электрохимические характеристики TiO₂-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 (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, TiO₂ со структурой анатаз и рутил, пирофанит MnTiO₃ и гаусманит Mn₃O₄. 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 В при скорости 0.1С установлено, что Ti_{0.95}Mn_{0.05}O₂ обладает наивысшей обратимой емкостью (186 мА·ч/г) в исследуемом ряду материалов. Даже при повышенной нагрузке 2С Ti_{0.95}Mn_{0.05}O₂ все еще сохраняет 121 мА·ч/г, что в три раза превышает емкость недопированного диоксида титана (39 мА·ч/г).