

УДК 544.653.2

**ЛЕГИРОВАННЫЙ МАРГАНЦЕМ ДИОКСИД ТИТАНА С УЛУЧШЕННЫМИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

Д. П. Опра<sup>1✉</sup>, С. В. Гнеденков<sup>1</sup>, С. Л. Синебрюхов<sup>1</sup>, А. Б. Подгорбунский<sup>1</sup>, А. А. Соколов<sup>1,2</sup>,  
А. Ю. Устинов<sup>1,2</sup>, В. Г. Курявый<sup>1</sup>, В. Ю. Майоров<sup>1</sup>, В. В. Железнов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного  
отделения Российской академии наук

690022, Россия, Владивосток, 100-летия Владивостока просп., 159 д

<sup>2</sup> Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

«Дальневосточный федеральный университет»

690950, Россия, Владивосток, Суханова, 8

✉ E-mail: dp.opra@gmail.com

Поступила в редакцию: 15.03.2019 / Принята: 07.04.2019 / Опубликовано онлайн: 20.09.2019

В работе изучен механизм влияния примеси марганца на электрохимические характеристики диоксида титана в модификации анатаз ( $Mn/Ti = 0.05; 0.1; 0.2$ ). Установлено, что введение  $Mn^{3+}$  в структуру  $TiO_2$  приводит к образованию твердого раствора  $Ti_{1-x}Mn_xO_2$  и сопровождается увеличением объема элементарной ячейки с  $136.41 \text{ \AA}^3$  (недопированный образец) до  $137.25 \text{ \AA}^3$  ( $Mn/Ti = 0.05$ ). Для легированного  $TiO_2$  обнаружено повышение электропроводности приблизительно на два порядка. На электроде из  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$  зафиксирована ёмкость  $186 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$  после 30 циклов заряда/разряда в режиме  $C/10$ , что выше чем для недопированного  $TiO_2$  ( $87 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ ). В условиях повышенной токовой нагрузки  $2C$  легированный диоксид титана ( $Mn/Ti = 0.05$ ) сохраняет обратимую ёмкость около  $121 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ .

*Ключевые слова:* литий-ионный аккумулятор, анод, диоксид титана, анатаз, допирование, циклирование.

**Manganese-Doped Titanium Dioxide with Improved Electrochemical Performance for Lithium-Ion Batteries**

Denis P. Opra<sup>1✉</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-4337-5550>, d\_opra@gmail.com

Sergei V. Gnedenkov<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>, svg21@hotmail.com

Sergei L. Sinebryukhov<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-0963-0557>, sls@ich.dvo.ru

Anatolii B. Podgorbunsky<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-0764-391X>, pab@ich.dvo.ru

Aleksandr A. Sokolov<sup>1,2</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5063-1404>, alexsokol90@mail.ru

Aleksandr Yu. Ustinov<sup>1,2</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-4562-017X>, all\_vl@mail.ru

Valerii G. Kuryavyi<sup>1</sup>, kvg@ich.dvo.ru

Vitalii Yu. Mayorov<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-5215-9510>, 024205@inbox.ru

Veniamin V. Zheleznov<sup>1</sup>, zheleznov\_sergey@mail.ru

<sup>1</sup>Institute of Chemistry Far Eastern Branch, RAS

159 Pr. 100-letiya Vladivostoka, Vladivostok 690022, Russia

<sup>2</sup>Far Eastern Federal University

8 Sukhanova St., Vladivostok 690950, Russia

Received: 15 March 2019 / Accepted: 07 April 2019 / Published online: 20 September 2019

Within the work, an influence of manganese dopant on electrochemical performance of anatase titanium dioxide ( $Mn/Ti = 0.05; 0.1; 0.2$ ) had been investigated. It was established that incorporation of  $Mn^{3+}$  into the  $TiO_2$  lattice results in the formation of  $Ti_{1-x}Mn_xO_2$  solid solution and increased anatase unit cell volume from  $136.41 \text{ \AA}^3$  (undoped sample) to  $137.25 \text{ \AA}^3$  ( $Mn/Ti = 0.05$ ). The conductivity of doped  $TiO_2$  rises up to two orders in magnitude.  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$  electrode delivers a capacity of  $186 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$  after 30 charge/discharge cycles at  $C/10$ , whereas the undoped  $TiO_2$  gives only  $87 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ . At a high current rate of  $2C$  the doped  $TiO_2$  ( $Mn/Ti = 0.05$ ) maintains a reversible capacity of about  $121 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ .

*Keywords:* lithium-ion battery, anode, titanium dioxide, anatase, doping, cycleability.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-123-140>

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы, ввиду стремительно-го развития электромобильных технологий, в значительной степени повысился интерес к литий-ионным аккумуляторам (ЛИА), обладающим повышенными в сравнении с прочими электрохимическими системами показателями удельной энергии и мощности, срока службы. При этом большая часть современных исследований направлена на разработку материалов для ЛИА с еще более высокими удельными энергетическими и мощностными характеристиками, в то время как такому фактору, как безопасность, уделяется меньше внимания [1, 2]. В частности, используемый сегодня углеродный (обычно графит или графитизированный углерод) анодный материал не удовлетворяет упомянутому критерию с точки зрения эксплуатации ЛИА на его основе в электрокарах [3]. Действительно, потенциал графита, составляющий приблизительно 0.2 В относительно литиевого электрода, лежит за пределами окна электрохимической стабильности (1.2–4.3 В) типичных электролитов ЛИА на основе карбонатов [4]. Как следствие, на поверхности графитового анода происходит восстановление компонентов электролитной системы и формирование твердоэлектролитного слоя SEI (solid electrolyte interphase). Наряду с положительным эффектом, это явление имеет и негативные последствия [3, 5]: 1) деградация электролита с увеличением внутреннего сопротивления аккумулятора и снижением его ресурса; 2) осаждение на поверхности анода дендритов металлического лития, способных вызвать пробой сепаратора и стать причиной короткого замыкания, особенно в случае заряда ЛИА в форсированном режиме более 1С и при температуре ниже 5°C; 3) образование взрывоопасных соединений в системе, вызванное способностью SEI распадаться при температурах выше 60°C с протеканием реакций между высоко реакционноспособным литированным материалом и электролитом.

На этом фоне перспективной заменой графиту являются соединения титана (в основном  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{TiO}_2$ ), обладающие потенциалом около 1.5–1.8 В относительно литиевого электрода сравнения. Стоит заметить, что высокий потенциал внедрения/экстракции  $\text{Li}^+$  для вышеуказанных материалов потенциально приводит к снижению действующего напряжения электрохимического источника тока (например, для системы  $\text{TiO}_2/\text{LiFePO}_4$  – до значений, близких к 2.0–2.2 В). С другой стороны, решается проблема безопасности ЛИА, в том числе при повышенных плотностях тока и в широком температурном диапазоне. Одновременно, как продемонстрировано в работе [6], применение высоковольтных катодных материалов (в частности,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ) в паре с анодом на основе  $\text{TiO}_2$  позволяет компенсировать данный недостаток и повысить энергозапас ЛИА (действующее напряжение системы  $\text{TiO}_2/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  составило около 3 В). На этом фоне в настоящее время титанат лития уже коммерциализован и реально применяется в электромобильной промышленности (например, в роли анода ЛИА электромобиля Mitsubishi i-MiEV). В то же время максимальная удельная ёмкость  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  не превышает 175 мА·ч/г [7, 8], что может стать серьезным препятствием при его использовании в паре с потенциально высокоёмкими (> 250 мА·ч/г [9]) катодными материалами, например слоистыми оксидами переходных металлов с высоким содержанием лития (Li-rich layered transition metal oxides).

С другой стороны, теоретическая ёмкость диоксида титана достигает 335 мА·ч/г [10], что сопоставимо со значением данного параметра для традиционного анода на основе графита (372 мА·ч/г). В силу особенностей структуры наибольший интерес в качестве потенциальных анодов ЛИА представляют две кристаллографические модификации  $\text{TiO}_2$ : анатаз и  $\text{TiO}_2$ -В (или  $\beta$ -фаза). В то же время  $\text{TiO}_2$ -анатаз характеризуется доступностью и низкой стоимостью

(по меньшей мере, в три раза по сравнению с  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ), в то время как применение  $\text{TiO}_2$ -В ограничено в равной степени как дороговизной, так и сложностью получения. Основными недостатками  $\text{TiO}_2$ -анатаз являются замедленная твердотельная диффузия ионов лития ( $10^{-15}$  см<sup>2</sup>/с [11]) и низкая электропроводность ( $10^{-12}$  См/см [12]). Кроме того, объемные деформации решетки диоксида титана при внедрении/извлечении ионов лития заметно выше (около 4% [13]) по сравнению с  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (менее 0.2% [14]) и  $\text{TiO}_2$ -В (до 3% [15]).

Исследования последних лет посвящены разработке способов, позволяющих улучшить электрохимические характеристики  $\text{TiO}_2$ -анатаз, и одним из перспективных подходов является введение примесей металлов в кристаллическую решетку. В частности, в [16–18] показано, что легирование металлами, характеризующимися большим радиусом иона в сравнении с  $\text{Ti}^{4+}$  (0.604 Å, здесь и далее по тексту значения приведены по Р. Д. Шеннону для шестикратно координированного иона металла), а именно  $\text{Sn}^{4+}$  (0.69 Å),  $\text{Zr}^{4+}$  (0.72 Å),  $\text{Hf}^{4+}$  (0.71 Å), за счет увеличения объема элементарной ячейки способно не только облегчить диффузию носителей заряда, но и обеспечить устойчивость структуры  $\text{TiO}_2$  при многократном внедрении/извлечении ионов лития. Одновременно в работах [19–24] продемонстрировано, что за счет легирования  $\text{TiO}_2$  ионами металлов, имеющими степень окисления выше или ниже +4 (например,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ), можно уменьшить ширину его запрещенной зоны и, следовательно, повысить электропроводность.

В рамках настоящего исследования темплатным золь-гель способом синтезирован легированный ионами марганца диоксид титана в модификации анатаз ( $\text{Mn}/\text{Ti} = 0.05; 0.1; 0.2$ ). Изучено концентрационное влияние допирующего агента на физико-химические характеристики  $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.05; 0.1; 0.2$ ), используемого в качестве анода ЛИА.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез материалов*

Синтез проводили с использованием золь-гель метода в присутствии темплата. В качестве исходных реагентов использовали  $\text{TiCl}_4$  («Лаверна», Россия, > 99%), 15%-ный раствор  $\text{TiCl}_3$  в 10%-ный  $\text{HCl}$  («Лаверна», Россия, > 98%), 36%-ный водный раствор перекиси водорода («Инновация», Россия, > 99%),  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  («Реактивхимкомплект», Россия, > 98%),  $\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}$  («Вектон», Россия, > 98%), дистиллированную  $\text{H}_2\text{O}$ . В роли темплата применяли активированное углеродное волокно Бусофит Т055 («СветлогорскХимволокно», Беларусь), предварительно очищенное от кремния путем автоклавной обработки при 130°C в растворе  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .

Получение образцов осуществляли путем контролируемого осаждения, а именно выдержки при 75°C в течение 4 ч, золь диоксида титана, легированного марганцем, на поверхности углеродного темплата. Золь готовили путем смешения 5 ммоль титансодержащих компонентов в 1 л  $\text{H}_2\text{O}$ , с последующим введением хлорида марганца, 6 мл перекиси водорода и 60 г карбамида. Допирующий реагент вводили в количествах, обеспечивающих атомные отношения Mn к Ti: 0.05 ( $\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ ), 0.1 ( $\text{Ti}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ) и 0.2 ( $\text{Ti}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ). Массовое соотношение темплата к  $\text{TiCl}_4/\text{TiCl}_3$  составляло 5:1. Кристаллизацию и удаление темплата проводили на воздухе при температуре 500°C в течение 2 ч.

Сравнение физико-химических свойств допированного марганцем диоксида титана осуществляли относительно недопированного  $\text{TiO}_2$ , синтезированного при тех же условиях, но в отсутствие хлорида марганца.

О содержании остаточного углерода в полученных образцах судили по результатам их исследования методом термогравиметрического анализа. Согласно полученным данным потери по массе образцов

в результате отжига углеродного темплата составляют: 2.4 мас.% (недопированный  $TiO_2$ ), 5.0 мас.% ( $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ ), 2.4 мас.% ( $Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_2$ ) и 3.6 мас.% ( $Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_2$ ).

#### *Аналитические исследования*

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Stadi P («Stoe», ФРГ) в Центре коллективного пользования «Дальневосточный центр структурных исследований» Института химии ДВО РАН. Обработку экспериментальных дифрактограмм осуществляли с использованием программы EVA («Bruker», ФРГ) в соответствии с картотекой JCPDS PDF-2 (2006 г.).

Микроструктуру поверхности изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью автоэмиссионного электронного микроскопа S5500 («Hitachi», Япония). Размер частиц определяли методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) с применением приставки Duo-STEM.

Распределение элементов анализировали на микроскопе TM3000 («Hitachi», Япония) с рентгеновским микроанализатором Quantax 70 («Bruker», ФРГ).

Удельную площадь поверхности, объем пор и распределение пор по размерам исследовали методом адсорбции азота на приборе ASAP 2020 («Micrometrics», США) с использованием моделей Брунауэра – Эмметта – Теллера и Баррета – Джойнера – Халенды.

Химический состав поверхностных слоев оценивали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью полусферического анализатора Phoibos-150 («SPECS», ФРГ). Калибровку спектров проводили по линии C 1s углеводородов, энергия связи которой полагалась равной 285.0 эВ.

Измерение электропроводности выполняли методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) при комнатной температуре по двухэлектродной схеме с использованием анализатора частотного отклика SI 1260 («Solartron», Англия)

в диапазоне от 0.1 Гц до 10 кГц. Пробоподготовку осуществляли запрессовыванием образца (70 мас. %) в смеси со связующим на основе политетрафторэтилена (30 мас. %) под давлением 10 кгс/см<sup>2</sup>. Для измерений использовали прободержатель 12962A («Solartron», Англия) с металлическими планарными электродами, покрытыми золотом, между которыми размещали исследуемый образец. Моделирование экспериментальных спектров и обработку данных проводили посредством программного обеспечения ZView («Scribner Association», США). Расчетные значения удельной проводимости были найдены посредством моделирования экспериментальных импедансных спектров параллельной RC-цепью, где R соответствует сопротивлению образца, а C – его геометрической ёмкости.

#### *Электрохимические испытания*

Рабочий электрод изготавливали согласно стандартной методике. Электродную массу получали путем смешения активного материала  $Ti_{1-x}Mn_xO_2$  (80 мас. %), ацетиленовой сажи Super P (10 мас. %) в качестве электропроводной добавки и связующего на основе поливинилиденфторида (10 мас.%), растворенного в N-метилпирролидоне. Полученную пасту наносили на медный токосъемник слоем 2–3 мг/см<sup>2</sup>. Электрод сушили при 60°C до постоянной массы, подпрессовывали под давлением 1000 кг/см<sup>2</sup> и термически обрабатывали в вакууме при 110°C в течение 12 ч.

Сборку ячейки выполняли в осушенном боксе 890-NB («Plas-Labs», США) в атмосфере аргона (99.999%) с использованием двухэлектродного устройства ECC-STD Cell («Bio-Logic», Франция). Роль противоэлектрода и электрода сравнения выполнял металлический литий («Литий-элемент», Россия). Электролит представлял собой 1 М раствор  $LiPF_6$  в смеси этиленкарбоната (50 об. %) и диметилкарбоната (50 об. %) («Merck», США). Сепаратором служила микропористая трехслойная мембрана Celgard 2325 («Celgard LLC», США).

Электрохимические исследования проводили с использованием системы Solartron 1470E («Solartron», Великобритания) в диапазоне напряжений 1.0–3.0 В. Заряд/разряд осуществляли в гальваностатическом режиме при плотностях тока от  $C/10$  до  $2C$  ( $1C = 335$  мА/г). Циклические вольтамперограммы (ЦВ) регистрировали при скорости развертки потенциала 100 мкВ/с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Морфология, состав, структура и электропроводность $Ti_{1-x}Mn_xO_2$*

Согласно СЭМ-исследованиям образцы допированного марганцем диоксида титана

$Ti_{1-x}Mn_xO_2$  ( $x = 0.05; 0.1; 0.2$ ) характеризуются схожей морфологией. На рис. 1, а–в, в качестве примера представлены СЭМ-изображения, характеризующие микроструктуру  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ . Полученные данные демонстрируют, что материал образован трубками длиной в несколько десятков микрометров с внутренним диаметром от 2 до 4 мкм и внешним – до 5 мкм. Микротрубки обладают развитой структурой и, как показывают СПЭМ-исследования (рис. 1, г), состоят из наночастиц. Размер частиц зависит от содержания допирующего агента и колеблется в диапазоне от 25 до 40 нм.

Исследование методом адсорбции азота показывает наличие мезопор во всех образ-

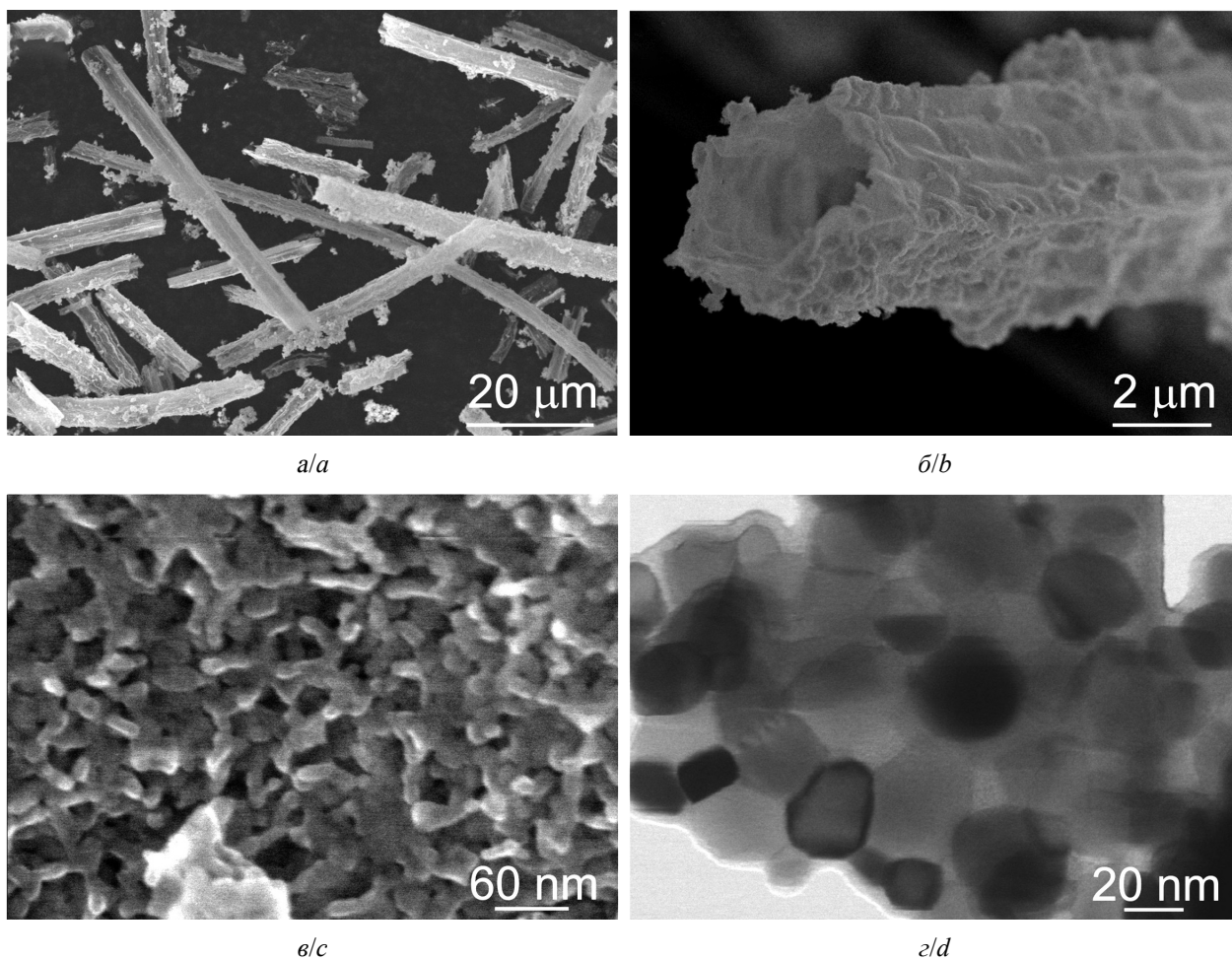


Рис. 1. СЭМ-изображения при различном увеличении (а, б, в) и СПЭМ-фото (г)  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$  образца  
Fig. 1. SEM-images at different magnification (a, b, c) and STEM-photo (d) for  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$  sample

цах с диаметром от 5 до 24 нм. При этом пористость и удельная площадь поверхности (табл. 1) строго коррелируют с концентрацией примеси марганца в образцах. Так,  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$  характеризуется удельной поверхностью около  $76.6 \text{ м}^2/\text{г}$  и объемом пор  $0.376 \text{ см}^3/\text{г}$ . В то же время дальнейшее увеличение содержания допанта вплоть до  $Mn/Ti = 0.2$  приводит к сокращению объема пор до  $0.255 \text{ см}^3/\text{г}$  и снижению удельной поверхности до  $31.7 \text{ м}^2/\text{г}$ , что связано, по-видимому, с образованием соединений марганца на поверхности и в порах микротрубок.

Таблица 1 / Table 1

Удельная поверхность ( $S_{уд}$ ) и объем мезопор ( $v_{пор}$ ) допированного марганцем диоксида титана

Specific surface area ( $S_{вет}$ ) and pore volume ( $v_{pore}$ ) for manganese-doped titanium dioxide

Образец	$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$	$v_{пор}, \text{ см}^3/\text{г}$
$TiO_2$	489	0.325
$Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$	76.6	0.379
$Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_2$	64.1	0.351
$Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_2$	31.7	0.255

Картирование (рис. 2) показало однородное распределение элементов Ti, Mn и O

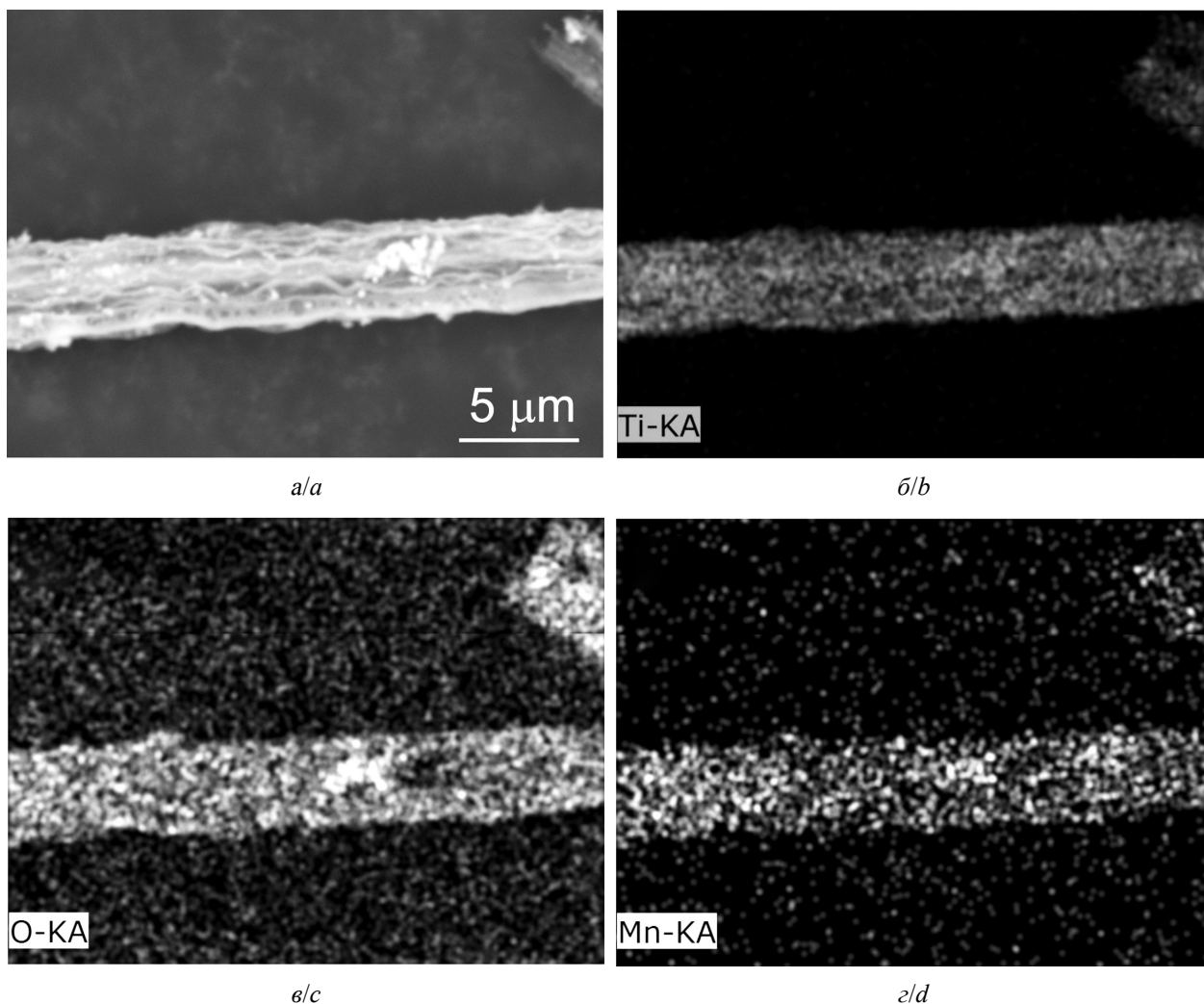


Рис. 2. Карты распределения элементов в  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$

Fig. 2. Elemental mapping for  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$

в микротрубках  $\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ . При этом атомное отношение Mn к Ti для исследуемого образца составило 0.048, что близко к расчётному значению (0.05).

Результаты исследования состава поверхностных слоев  $\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$  методом РФЭС представлены на рис 3. Обзорный спектр (рис. 3, а) характеризуется наличием сигналов Ti 2*p*, O 1*s*, Mn 2*p* и C 1*s*. Анализ спектра Ti 2*p* (рис. 3, б) показывает наличие нескольких химических состояний титана. Пик с энергией связи 458.6 эВ соответствует четырехвалентному титану [25], в то время как линию при 456.2 эВ можно отнести к титану в степени окисления +3 [26]. Присутствие в энергетическом спектре  $\text{TiO}_2$  примесного  $\text{Ti}^{3+}$ , доля которого составляет около 7 ат. %, указывает на образование кислородных вакансий в результате легирова-

ния марганцем, что согласуется с литературными данными [27]. Обработка спектров фотоэмиссии с уровня O 1*s* (рис. 3, в) позволяет выявить два пика с энергиями связи 529.7 и 531.8 эВ, отвечающих кислороду диоксида титана [28] и поверхностных OH-групп или адсорбированному кислороду [29]. Спектр высокого разрешения Mn 2*p* (рис. 3, г) позволяет предполагать наличие в исследованном слое несколько валентных состояний марганца, в частности  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , на что указывает форма дублета и значение энергии связи, равное 641.7 эВ. Об этом же свидетельствует и спектр Mn 3*s* (рис. 3, д), расщепление компонентов которого составляет около 5.4 эВ, что характерно для марганца в состоянии +3. При этом наложение в правой части спектра в области большей энергии связи подтверждает вклад

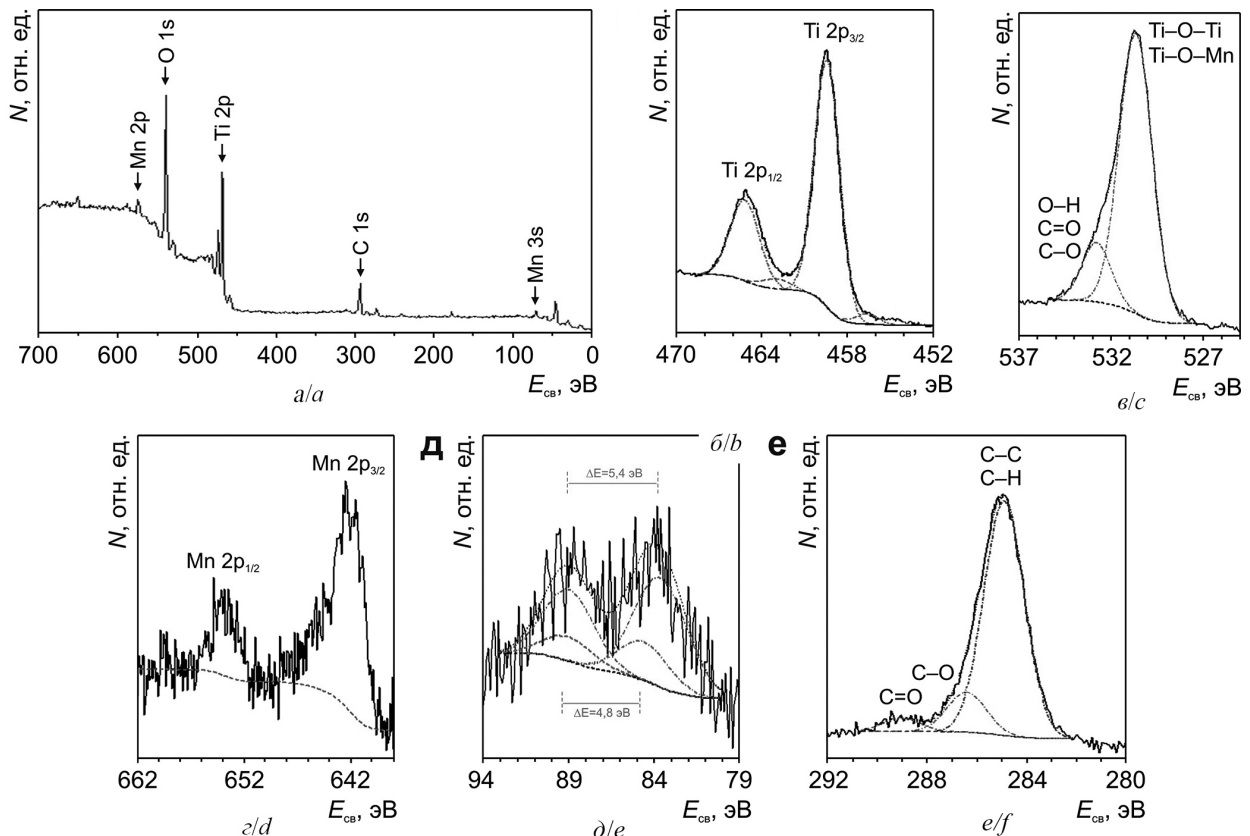


Рис. 3. РФЭС-спектры поверхности  $\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ : а – обзорный; б – Ti 2*p*; в – O 1*s*; г – Mn 2*p*; д – Mn 3*s*; е – C 1*s*

Fig. 3. XPS spectra of  $\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ : а – overview; б – Ti 2*p*; в – O 1*s*; г – Mn 2*p*; е – Mn 3*s*; ф – C 1*s*

в него состояния  $Mn^{4+}$ , для которого расщепление полосы  $Mn 3s$  составляет 4.8 эВ [30]. Фотоэлектронная линия  $C 1s$  (рис. 3, e) представлена тремя компонентами. Значения энергии связи 289.2 эВ и 286.6 эВ соответствуют углероду, входящему в состав  $C=O$  и  $C-O$  групп соответственно [31]. Компонента с энергией 285.0 эВ отвечает алифатическому углероду. Количественные данные по химическому составу  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$  представлены в табл. 2. Согласно полученным экспериментальным данным соотношение  $O/Ti$  равно 2.025, подтверждая, что диоксид титана в образце является основной фазой. Помимо того, атомное отношение  $Mn/Ti$  в образце составляет 0.054, что согласуется с расчетным значением и результатами рентгеновского микроанализа.

Таблица 2 / Table 2

Энергия связи ( $E_{св}$ ) и содержание ( $C$ ) элементов в  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$  образце

Binding energy ( $E_B$ ) and concentration ( $C$ ) of elements in  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$  sample

Пик	$C$ , ат. %	$E_{св}$ , эВ
$Ti 2p$	20.4	458.6
		456.2
$O 1s$	41.3	529.7
	9.6	531.8
$Mn 2p$	1.1	641.7
		645.3
$C 1s$	2.1	289.2
	3.7	286.6
	21.8	285.0

Рентгеновские дифрактограммы синтезированных золь-гель способом материалов представлены на рис. 4. Кристалличность фазы  $TiO_2$ -анатаз монотонно ухудшается с ростом концентрации марганца. Фиксируемые рефлексы позволяют идентифицировать легированные образцы как смесь фаз, включая, в зависимости от содержания допанта,  $TiO_2$  со структурой анатаз (JCPDS 21-1272) и рутил (JCPDS 89-0552) пирофанит  $MnTiO_3$  (JCPDS 29-0902), гаусманит  $Mn_3O_4$  (JCPDS 24-0734). Характерно, что при атомном отношении  $Mn$  к  $Ti$ , равном 0.05 образо-

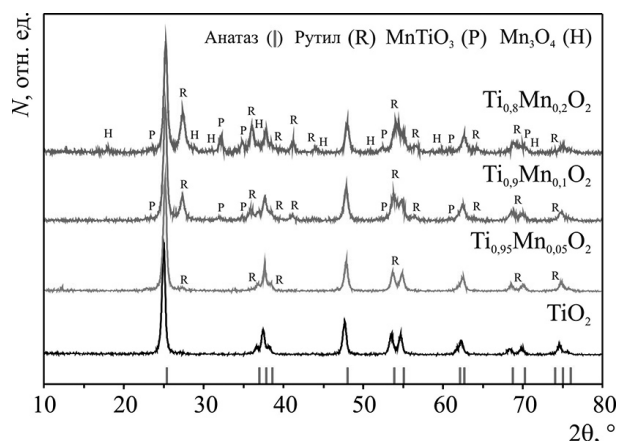


Рис. 4. Рентгенограммы синтезированных  $Ti_{1-x}Mn_xO_2$  ( $x = 0; 0.05; 0.1; 0.2$ ) образцов

Fig. 4. XRD patterns for  $Ti_{1-x}Mn_xO_2$  ( $x = 0; 0.05; 0.1; 0.2$ ) samples

вания соединений марганца не наблюдается. Одновременно фаза  $Mn_3O_4$  регистрируется лишь при высокой концентрации допанта ( $Mn/Ti = 0.2$ ). Присутствие в образцах следовых количеств  $TiO_2$ -рутил связано с понижением температуры фазового перехода в результате введения легирующего агента. Необходимо отметить, что на дифрактограммах образцов наблюдается сдвиг пиков  $TiO_2$ -анатаз. Обработка рентгенограмм недопированного  $TiO_2$  и  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$  показывает, что введение примеси приводит к увеличению параметров и объема элементарной ячейки (табл. 3). Последнее связано с тем, что ионный радиус трехвалентного марганца (0.645 Å) превышает радиус иона четырехвалентного титана, а следовательно, частичное замещение ионов  $Ti^{4+}$  на  $Mn^{3+}$  в структуре  $TiO_2$ -анатаз вызывает искажение решетки. Фиксируемое увеличение объема элементарной ячейки  $TiO_2$  способно, по крайней мере частично, компенсировать структурные напряжения в кристаллической решетке, вызванные внедрением/извлечением ионов, таких как  $Li^+$ . Таким образом, полученные данные подтверждают факт внедрения марганца в решетку диоксида титана с образованием твердого раствора  $Ti_{1-x}Mn_xO_2$  ( $x = 0.05; 0.1; 0.2$ ). В то же время рост содержания легирующего агента ( $Mn/Ti > 0.05$ ) сопровождается образованием оксидов марганца.



Таблица 3 / Table 3

Параметры ( $a$  и  $c$ ) решетки и объем ( $V$ ) элементарной ячейки легированного марганцем диоксида титана со структурой анатаз

Lattice parameters ( $a$  and  $c$ ) and unit cell volume ( $V$ ) of manganese-doped titanium dioxide with anatase structure

Образец	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>
TiO <sub>2</sub> (JCPDS 21-1272)	3.7852	9.5139	13631
TiO <sub>2</sub>	3.7867	9.5128	136.41
Ti <sub>0.95</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	3.7943	9.5335	13725

Согласно данным ЭИС (рис. 5) наблюдаемое в результате внедрения марганца увеличение проводимости диоксида титана составляет три порядка:  $1.90 \times 10^{-12}$  См/см (недопированный образец),  $7.23 \cdot 10^{-11}$  См/см ( $Mn/Ti = 0.05$ ),  $1.88 \cdot 10^{-10}$  См/см ( $Mn/Ti = 0.1$ ),  $3.80 \cdot 10^{-10}$  См/см ( $Mn/Ti = 0.2$ ). Исходя из литературных данных [27] и экспериментальных результатов РФЭС замещение  $Ti^{4+}$  на  $Mn^{3+}$  приводит к образованию кислородных вакансий. Помимо того, из литературы известно, что сложные оксиды типа ильменита ( $FeTiO_3$ ) и изоструктурного ему пирофанита обладают высокой электропроводностью вплоть до  $10^{-2}$ – $10^{-4}$  См/см [32]. При этом для  $MnTiO_3$  характерен значительный объем элементарной ячейки (326.73 Å), почти в два с половиной раза превышающий объем ячейки  $TiO_2$ -анатаз, что благоприятно сказывается на проводимости материала. Следует также отметить, что все исследуемые образцы содержат остаточный углерод (см. Экспериментальную часть). Вместе с тем из полученных данных не прослеживается корреляции между содержанием углерода в образцах и их электропроводностью, а потери по массе в результате удаления углеродного темплата отличаются незначительно. Это позволяет сделать вывод о слабом влиянии остаточного углерода на изменение электронных свойств  $Ti_{1-x}Mn_xO_2$  ( $x = 0.05; 0.1; 0.2$ ). Таким образом, основной причиной фиксируемого увеличения электропроводности исследуемых материа-

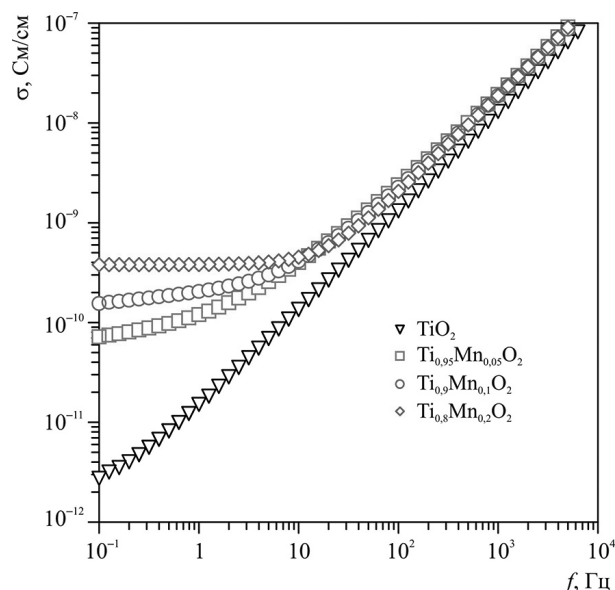


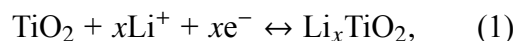
Рис. 5. Импедансные спектры недопированного  $TiO_2$  и легированных марганцем образцов при комнатной температуре

Fig. 5. Impedance spectra of undoped  $TiO_2$  and manganese-doped samples at room temperature

лов следует считать как генерацию свободных носителей заряда, так и формирование оксидных фаз.

#### Электрохимические характеристики электродов из $Ti_{1-x}Mn_xO_2$

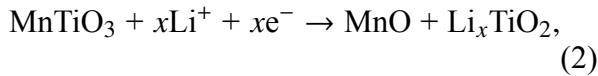
Циклические вольтамперограммы первого цикла для электродов на основе исследуемых материалов представлены на рис. 6. Полученные данные показывают, что механизм электрохимического процесса меняется с ростом содержания марганца. Так, ЦВ-кривые недопированного диоксида титана и  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$  имеют классический для  $TiO_2$ -анатаз вид с характеристическими пиками при 1.58 В и 2.17 В в катодной и анодной областях соответственно [33]



где  $0 \leq x \leq 1$  представляет собой коэффициент внедрения/извлечения ионов  $Li^+$ .

Одновременно образцы  $Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_2$  и  $Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_2$  характеризуются смещением максимумов вплоть до 1.63 и 2.14 В соответственно, что определяется вкладом взаимодействия ионов лития с  $MnTiO_3$  и образова-

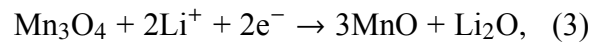
нием  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  и  $\text{MnO}$  [34]



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

При этом, как и следовало ожидать, в анодной области вольтамперограмм данных образцов значимых изменений не наблюдается. Следует отметить, что несмотря на то, что титанат марганца обладает высокой теоретической ёмкостью  $533 \text{ mA} \times \text{ч/г}$  (структурная единица  $\text{MnTiO}_3$  способна принять три иона лития [35, 36]), его ли-

тирование протекает в основном в интервале потенциалов ниже 1 В (не менее двух ионов лития на формульную единицу) и сопровождается восстановлением  $\text{Mn}^{2+}$  до металлического марганца и образованием оксида лития. Наличие необратимого катодного максимума около 1.45 В на ЦВ-кривой  $\text{Ti}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$  говорит о ступенчатом механизме и отражает восстановление  $\text{Mn}^{3+}$  до  $\text{Mn}^{2+}$  с образованием  $\text{MnO}$  и  $\text{Li}_2\text{O}$  [37]:



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

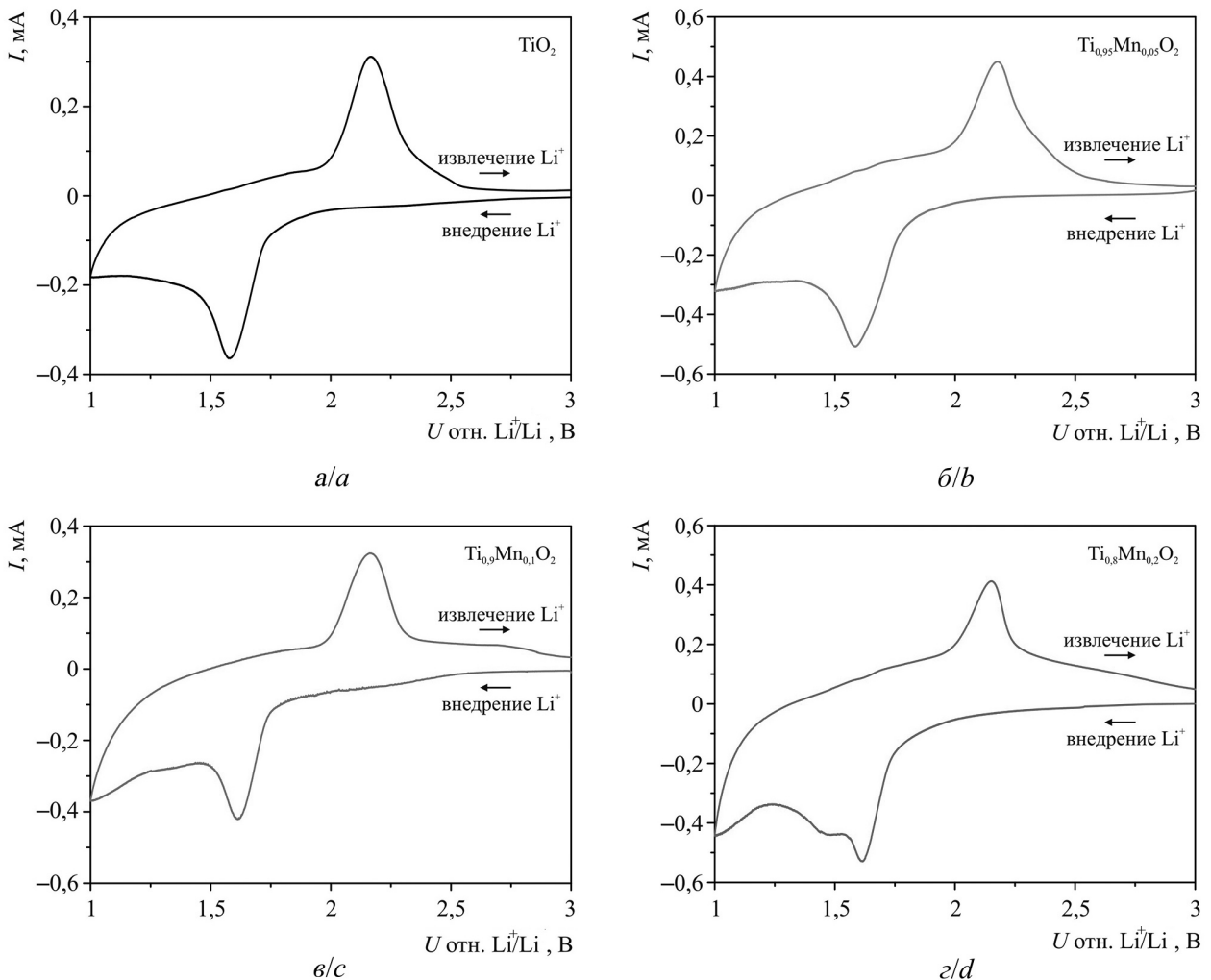


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы первого цикла электродов из  $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0$  (а), 0.05 (б), 0.1 (в), 0.2 (г)) при скорости развертки 100 мкВ/с

Fig. 6. Cyclic voltammograms of first cycle for electrodes based on  $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0$  (a), 0.05 (b), 0.1 (c), 0.2 (d)) at a scan rate of 100  $\mu\text{V/s}$

Аналогично титанату, токообразующий процесс с участием  $Mn_3O_4$  (ёмкость достигает  $937 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$  [38]) протекает за пределами исследуемого диапазона напряжений и не оказывает положительного влияния на полученные для электродов характеристики. Вместе с тем присутствие данных фаз в образцах снижает долю  $TiO_2$ -анатаз, а следовательно, уменьшает общий энергозапас  $Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_2$  и  $Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_2$  по сравнению с  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$  (уравнения (1)–(3)).

На рис. 7, а приведены кривые заряда/разряда первого цикла для электродов на основе  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ ,  $Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_2$ ,  $Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_2$  и недопированного  $TiO_2$  при плотности тока  $C/10$ . Результаты согласуются с данными, полученными методом ЦВ. В частности, для  $TiO_2$  и  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$  фиксируется типичный для диоксида титана в модификации анатаз вид кривых, характерных для одностадийного процесса, с относительно пологими участками около  $1.64 \text{ В}$  (заряд) и  $2.13 \text{ В}$  (разряд). Небольшой перегиб в области  $1.52 \text{ В}$  на гальваностатической кривой  $Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_2$  обусловлен помимо того вкладом  $MnTiO_3$ . Катодный полцикл электрода из  $Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_2$  демонстрирует многостадийность электрохимического процесса: по всей видимости, резкое изменение хода и наклона кривой после  $1.48 \text{ В}$  связано с наложением процесса восстановления  $Mn_3O_4$  до  $MnO$ . Измерения показывают, что значения зарядной и разрядной ёмкости образцов строго зависят от содержания примеси марганца. Так, электрод на основе недопированного диоксида титана продуцирует, соответственно,  $282 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$  и  $127 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$  (кулоновская эффективность равна  $45\%$ ). Значительно лучшие результаты были достигнуты для  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$  образца. Его первоначальная зарядная ёмкость составила около  $326 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ , что близко к теоретическому значению. Разряд первого цикла  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$  показал обратимость на уровне  $62\%$  (приблизительно  $202 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ ). Одновременно рост концентрации допанта до  $Mn/Ti = 0.1$  приводит к снижению ёмкости ( $\sim 148 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ ) и эффективности

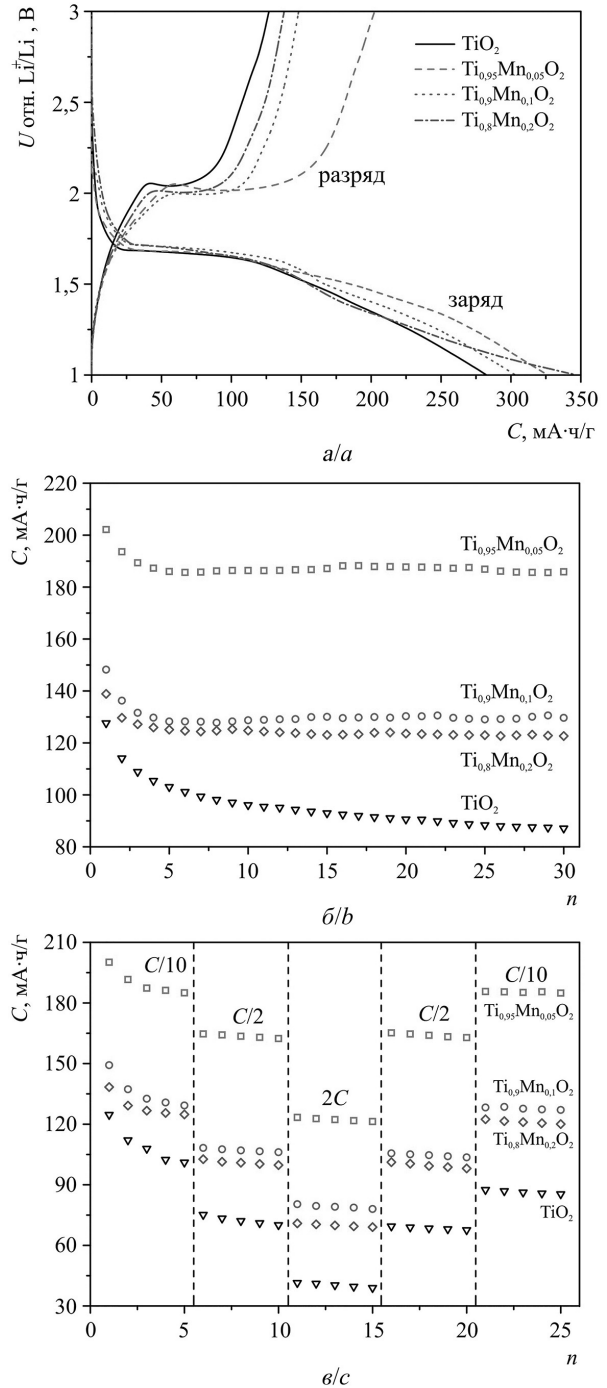


Рис. 7. Кривые заряда/разряда первого цикла (а) и результаты 30-кратного циклирования при плотности тока  $C/10$  (б). Зависимость обратимой ёмкости от величины токовой нагрузки (указаны на рисунке)  $Ti_{1-x}Mn_xO_2$  ( $x = 0; 0.05; 0.1; 0.2$ ) электродов (в)

Fig. 7. Charge/discharge profiles of first cycle (a) and results of 30-fold cycling at a current rate of  $C/10$  (b). Dependence of reversible capacity on applied current density (marked on figure) for  $Ti_{1-x}Mn_xO_2$  ( $x = 0; 0.05; 0.1; 0.2$ ) electrodes (c)

циклирования (до 49%) в связи с наличием непрореагировавших в данном диапазоне напряжений фаз (в частности, MnO).  $Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_2$  присуща повышенная зарядная ёмкость первого цикла (около  $345 \text{ mA} \times \text{ч/г}$ ), превышающая теоретически возможную для  $TiO_2$ , что связано с участием в токообразующем процессе  $Mn_3O_4$ . Стоит, однако, отметить, что анодный полуцикл для данного образца демонстрирует существенное снижение ёмкости (до  $138 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ ) и кулоновской эффективности (до 40%), характеризуя необратимость катодного восстановления  $Mn_3O_4$ .

Результаты циклирования электродов на основе исследуемых материалов представлены на рис. 7, б. Полученные данные показывают, что  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$  все еще сохраняет ёмкость на уровне  $186 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$  после тридцати циклов заряда/разряда при скорости  $C/10$ . Вместе с тем обратимая ёмкость  $Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_2$  и  $Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_2$  снизилась до  $129 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$  и  $123 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$  соответственно, демонстрируя ухудшение циклических характеристик с увеличением концентрации примеси марганца. С другой стороны, недопированный  $TiO_2$  проявляет худшую циклируемость с ёмкостью, равной лишь  $87 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$  на тридцатом цикле. Последнее означает, что увеличение объема элементарной ячейки допированного марганцем диоксида титана, по крайней мере частично, компенсирует структурные напряжения и обеспечивает повышенную устойчивость решетки при литировании/делитировании.

Следует отметить, что как анодный материал для ЛИА, легированный марганцем (а именно  $Mn^{4+}$ ),  $TiO_2$  ранее уже исследовался в [39]. Однако достигнутые характеристики оказались неудовлетворительными: лишь  $128 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$  и  $90 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$  было реализовано на первом и пятидесятом циклах соответственно при плотности тока  $30 \text{ mA/г}$  ( $\sim C/11$ ). Это связано с недостаточной кристалличностью исследуемых образцов (кристаллизацию проводили при  $400^\circ\text{C}$  в течение 3 ч). Кроме того, введение четырех-

валентного марганца, ионный радиус которого ( $0.53 \text{ \AA}$ ) меньше радиуса иона  $Ti^{4+}$ , приводит к уменьшению объема элементарной ячейки. Несколько позже в работе [40] был описан способ совместного допирования диоксида титана марганцем в состояниях  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{4+}$ . Электрод на основе такого материала показал достаточно высокую работоспособность:  $303 \text{ mA} \times \text{ч/г}$  и  $174 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$  было получено в режиме  $C/10$  после первого и 80-го цикла соответственно. Авторы отмечают, что причиной улучшенного электрохимического поведения образца являлось присутствие марганца в степени окисления +2, характеризующегося большим радиусом иона ( $0.83 \text{ \AA}$ ). Таким образом, результаты настоящего исследования, посвященного изучению взаимосвязи между допированием диоксида титана марганцем в состоянии  $Mn^{3+}$  и его физико-химическими свойствами, находятся в полном соответствии с достигнутыми ранее данными и подтверждают строгую корреляцию между ионным радиусом легирующего агента и рабочими показателями твердого раствора на основе  $TiO_2$  как анодного материала ЛИА.

Исследование при повышенных плотностях тока (рис. 7, в) также отражает различие в поведении  $Ti_{1-x}Mn_xO_2$  ( $x = 0.05; 0.1; 0.2$ ) образцов. А именно: около  $162 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$  и  $121 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$  было реализовано на электроде из  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$  при скоростях  $C/2$  и  $2C$  соответственно, в то время как для недопированного диоксида титана эти значения оказались существенно скромнее:  $70 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$  и  $39 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ . Следует отметить, что несмотря на повышенную проводимость образцы  $Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_2$  и  $Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_2$  показали аналогичную  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$  скорость падения ёмкости с ростом плотности тока. Последнее подтверждает то, что основной вклад в электропроводность образцов, содержащих избыточное количество примеси ( $Mn/Ti > 0.05$ ), вносят оксидные фазы. Характерно, что при возвращении к низкой скорости циклирования  $C/10$  ёмкость до-

пированных материалов восстанавливалась практически полностью.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Посредством темплатного золь-гель способа синтезированы материалы на основе легированного марганцем диоксида титана ( $Mn/Ti = 0.05; 0.1; 0.2$ ) в модификации анатаз. Обработка РФЭС-спектров показала, что в образцах присутствует в основном трехвалентный марганец. Анализ РФА-дифрактограмм демонстрирует, что внедрение ионов  $Mn^{3+}$  в позиции  $Ti^{4+}$  сопровождается образованием твердого раствора  $Ti_{1-x}Mn_xO_2$  и увеличением объема элементарной ячейки. ЭДС показывает однородное распределение элементов  $Ti$ ,  $Mn$  и  $O$ , что подразумевает равномерное внедрение марганца в решетку  $TiO_2$ . Методом СЭМ установлено, что материалы представляют собой трубки длиной в несколько десятков микрометров с внутренним диаметром от 2 до 4 мкм и внешним – до 5 мкм, стенки которых состоят из наночастиц размером

25–40 нм. Удельная площадь поверхности и объем пор образцов меняются с ростом содержания допанта вплоть до  $76.6 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0.379 \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно. ЭИС-измерения регистрируют повышение электропроводности:  $1.90 \cdot 10^{-12} \text{ См/см}$ ,  $7.23 \cdot 10^{-11} \text{ См/см}$ ,  $1.88 \cdot 10^{-10} \text{ См/см}$  и  $3.80 \cdot 10^{-10} \text{ См/см}$  для недопированного  $TiO_2$ ,  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ ,  $Ti_{0.9}Mn_{0.1}O_2$  и  $Ti_{0.8}Mn_{0.2}O_2$  соответственно. По результатам гальваностатического циклирования установлено, что после 30 циклов заряда/разряда при токовой нагрузке  $C/10$  обратимая ёмкость для электродов из  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$  ( $186 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ ) значительно превышает значение данного параметра для недопированного  $TiO_2$  ( $87 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ ). Кроме того,  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$  сохраняет удельную ёмкость около  $121 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$  при скорости циклирования  $2C$ . Основными причинами улучшенной работоспособности  $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$  являются повышенная устойчивость структуры при интеркаляции/деинтеркаляции ионов  $Li^+$  и улучшенная электропроводность.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00345). Данные рентгенофазового анализа (тема № 0205-2019-0005) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (проект № 3.6478.2017.6.7) получены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ.

За участие в проведении экспериментов авторы выражают благодарность сотрудникам Института химии ДВО РАН: доктору химических наук Н. М. Лапташ и кандидату химических наук Т. А. Кайдаловой.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-33-00345). The results of X-ray diffraction (theme No. 0205-2019-0005) and X-ray photoelectron spectroscopy (project No. 3.6478.2017.6.7) were collected under the government assignments from Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

For helpful discussions, the authors are grateful to colleagues from the Institute of Chemistry of FEB RAS (Vladivostok, Russia), Natal'ya M. Laptash and Taisya A. Kaidalova.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулова Т. Л. Новые электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов (Обзор) // Электрохимия. 2013, Т. 49. С. 3–28. DOI: <https://doi.org/10.7868/S04248570130101185>

2. Ivanishchev A. V., Ushakov A. V., Ivanishcheva I. A., Churikov A. V., Mironov A. V., Fedotov S. S., Khasanova N. R., Antipov E. V. Structural and electrochemical study of fast Li diffusion in  $Li_3V_2(PO_4)_3$ -based electrode material // Electrochim. Acta. 2017.

Vol. 230. P. 479–491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.009>

3. Fehse M., Ventosa E. Is  $TiO_2(B)$  the future of titanium-based battery materials? // ChemPlusChem. 2015. Vol. 80. P. 785–795. DOI: <https://doi.org/10.1002/cplu.201500038>

4. Khan M. A., Yang J., Kang Y.-M. Facile synthesis of low cost anatase titania nanotubes and its electrochemical performance // Electrochim. Acta. 2015.

Vol. 182. P. 629–638. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.149>

5. *Madaj E., La Mantia F., Mei B., Klink S., Muhler M., Schuhmann W., Ventosa E.* Reliable benchmark material for anatase TiO<sub>2</sub> in Li-ion batteries: On the role of dehydration of commercial TiO<sub>2</sub> // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 266. P. 155–161. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.018>

6. *Armstrong G., Armstrong A. R., Bruce P. G., Reale P., Scrosati B.* TiO<sub>2</sub>(B) nanowires as an improved anode material for lithium-ion batteries containing LiFePO<sub>4</sub> or LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cathodes and a polymer electrolyte // *J. Adv. Mater.* 2006. Vol. 18. P. 2597–2600. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200601232>

7. *Махов С. В., Ушаков А. В., Иванищев А. В., Гридина Н. А., Чуриков А. В., Гамаюнова И. М., Волынский В. В., Клюев В. В.* Особенности совместного функционирования пентатитаната лития фосфата ванадия(III)–лития в литий-аккумуляторной системе // *Электрохимическая энергетика*. 2017. Т. 17, № 2. С. 99–119. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2017-2-99-119>

8. *Ushakov A. V., Makhov S. V., Gridina N. A., Ivanishchev A. V., Gamayunova I. M.* Rechargeable lithium-ion system based on lithium-vanadium(III) phosphate and lithium titanate and the peculiarity of it functioning // *Monatsh. Chem.* 2019. Vol. 150, iss. 3. P. 499–509. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00706-019-2374-4>

9. *Redel K., Kulka A., Plewa A., Molendaz J.* High-performance Li-rich layered transition metal oxide cathode materials for Li-ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2019. Vol. 166. P. A5333–A5342. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0511903jes>

10. *Game O., Kumari T., Singh U., Aravindan V., Madhavi S., Ogale S. B.* (001) faceted mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> microcubes as superior insertion anode in practical Li-ion configuration with LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> // *Energy Storage Materials*. 2016. Vol. 3. P. 106–112. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.01.012>

11. *Jeong J.-H., Jung D., Shin E. W., Oh E.-S.* Boron-doped TiO<sub>2</sub> anode materials for high-rate lithium ion batteries // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 604. P. 226–232. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.069>

12. *Han C., Yang D., Yang Y., Jiang B., He Y., Wang M., Song A.-Y., He Y.-B., Li B., Lin Z.* Hollow titanium dioxide spheres as anode material for lithium ion battery with largely improved rate stability and cycle performance by suppressing the formation of solid electrolyte interface layer // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 13340–13349. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5ta02070k>

13. *Lupo F. Di, Tuel A., Mendez V., Francia C., Meligrana G., Bodoardo S., Gerbaldi C.* Mesoporous TiO<sub>2</sub> nanocrystals produced by a fast hydrolytic process as high-rate long-lasting Li-ion battery anodes // *Acta Mater.* 2014. Vol. 69. P. 60–67. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.057>

14. *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 // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 5750–5777. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA06882C>

15. *Lewis C. S., Li Y. R., Wang L., Li J., Stach E. A., Takeuchi K. J., Marschilok A. C., Takeuchi E. S., Wong S. S.* Correlating titania nanostructured morphologies with performance as anode materials for lithium-ion batteries // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2016. Vol. 4. P. 6299–6312. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00763>

16. *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 // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 224. P. 269–277. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.104>

17. *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 TiO<sub>2</sub> tubes synthesized by sol-gel template route // *J. Mater. Sci. Technol.* 2017. Vol. 33. P. 527–534. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.11.011>

18. *Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Zheleznov V. V., Opra D. P., Voit E. I., Modin E. B., Sokolov A. A., Ustinov A. Yu., 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. 58. Article ID 171811. DOI: <https://doi.org/10.1098/rsos.171811>

19. *Lai Y., Liu W., Fang J., Qin F., Wang M., Yu F., Zhang K.* Fe-doped anatase TiO<sub>2</sub> / carbon composite as an anode with superior reversible capacity for lithium storage // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. P. 93676–93683. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5ra19518g>

20. *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 // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 598. P. 16–22. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.019>

21. *Wang Y., Smarsly B. M., Djerdj I.* Niobium doped TiO<sub>2</sub> with mesoporosity and its application for lithium insertion // *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22. P. 6624–6631. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm1020977>

22. *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 // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. P. 6006–6013. DOI: <https://doi.org/10.1039/c0jm04275g>

23. *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 TiO<sub>2</sub> based anode material for advanced lithium ion batteries // *J. Mater. Chem.* 2012.

Vol. 22. P. 17625–17629. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2jm33315e>

24. 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 // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 243. P. 891–898. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.080>

25. Xie J., Jiang D., Chen M., Li D., Zhu J., Lu X., Yan C. Preparation and characterization of monodisperse Ce-doped TiO<sub>2</sub> microspheres with visible light photocatalytic activity // *Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010. Vol. 372. P. 107–114. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.09.037>

26. Opra D. P., Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Voit E. I., Sokolov A. A., Ustinov A. Yu., Zheleznov V. V. Zr<sup>4+</sup>/F<sup>-</sup> co-doped TiO<sub>2</sub>(anatase) as high performance anode material for lithium-ion battery // *Progress in Natural Science: Materials International*. 2018. Vol. 28. P. 542–547. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pnsC.~2018.08.001>

27. Lin C. Y. W., Nakaruk A., Sorrell C. C. Mn-doped titania thin films prepared by spin coating // *Prog. Org. Coat*. 2012. Vol. 74. P. 645–647. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.09.030>

28. Benjwal P., Kar K. K. Removal of methylene blue from wastewater under a low power irradiation source by Zn, Mn co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. P. 98166–98176. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA19353B>

29. Sekhar M. C., Reddy B. P., Vattikuti S. V. P., Shanmugam G., Ahn C.-H., Park S.-H. Structural, magnetic, and catalytic properties of Mn-doped titania nanoparticles synthesized by a sol-gel process // *Cluster Sci*. 2018. Vol. 29. P. 1255–1267. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1437-8>

30. Biesinger M. C., Payne B. P., Grosvenor A. P., Lau L. W. M., Gerson A. R., Smart R. St.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni // *Appl. Surf. Sci*. 2011. Vol. 257. P. 2717–2730. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.~2010.10.051>

31. Jing M., Li J., Han C., Yao S., Zhang J., Zhai H., Chen L., Shen X., Xiao K. Electrospinning preparation of oxygen-deficient nano TiO<sub>2-x</sub> / carbon fibre membrane as a self-standing high performance anode for Li-ion batteries // *Royal Society Open Science*. 2017. Vol. 4. Article ID 170323. DOI: <https://doi.org/10.1098/rsos.170323>

32. Andreozzi G. B., Cellucci F., Gozzi D. High-temperature electrical conductivity of FeTiO<sub>3</sub> and ilmenite // *J. Mater. Chem*. 1996. Vol. 6. P. 987–991. DOI: <https://doi.org/10.1039/JM9960600987>

33. Siwicska-Stefacskaa K., Kur B. A composite TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> oxide system as a high-performance anode material for lithium-ion batteries // *J. Electrochem. Soc*. 2017. Vol. 164. P. A728–A734. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0911704jes>

34. Liu H.-L., Zhao W., Li R.-Z., Huang X.-Y., Tang Y.-F., Li D.-M., Huang F.-Q. Facile synthesis of reduced graphene oxide in-situ wrapped MnTiO<sub>3</sub> nanoparticles for excellent lithium storage // *J. Inorg. Mater*. 2018. Vol. 33. P. 1022–1028. DOI: <https://doi.org/10.15541/jim20180143>

35. Guo S., Liu J., Qiu S., Liu W., Wang Y., Wu N., Guo J., Guo Z. Porous ternary TiO<sub>2</sub> / MnTiO<sub>3</sub>/C hybrid microspheres as anode materials with enhanced electrochemical performances // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 23895–23904. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA06437F>

36. Lei C., Gou Q., Li C., Zhang X., Zhang B., Huang D. Facile synthesis of porous ternary MnTiO<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub> / C composite with enhanced electrochemical performance as anode materials for lithium ion batteries // *Energy Technology*. 2018. Vol. 7, iss. 5. 1800761(1–11). DOI: <https://doi.org/10.1002/ente.201800761>

37. Li T., Guo C., Sun B., Li T., Li Y., Hou L., Wei Y. Well-shaped Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tetragonal bipyramids with good performance for lithium ion batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 7248–7254. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA05821F>

38. Jian G., Xu Y., Lai L.-C., Wang C., Zachariah M. R. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow spheres for lithium-ion batteries with high rate and capacity // *J. Mater. Chem. A*. 2012. Vol. 2. P. 4627–4632. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA05821F>

39. 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 // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 276. P. 39–45. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.098>

40. Ur-Rehman A., Ali G., Badshah A., Chung K. Y., Nam K.-W., Jawad M., Arshadf M., Abbas S. M. Superior shuttling of lithium and sodium ions in manganese-doped titania / functionalized multiwall carbon nanotube anodes // *Nanoscale*. 2017. Vol. 9. P. 9859–9871. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7NR01417A>

## REFERENCES

1. Kulova T. L. New electrode materials for lithium-ion batteries (Review). *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, pp. 1–25. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1023193512020085>

2. Ivanishchev A. V., Ushakov A. V., Ivanishcheva I. A., Churikov A. V., Mironov A. V., Fedotov S. S.,

Khasanova N. R., Antipov E. V. Structural and electrochemical study of fast Li diffusion in Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-based electrode material. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 230, pp. 479–491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.009>

3. Fehse M., Ventosa E. Is TiO<sub>2</sub>(B) the future of titanium-based battery materials? *ChemPlusChem*, 2015, vol. 80, pp. 785–795. DOI: <https://doi.org/10.1002/cplu.201500038>
4. Khan M. A., Yang J., Kang Y.-M. Facile synthesis of low cost anatase titania nanotubes and its electrochemical performance. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 182, pp. 629–638. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.149>
5. Madej E., La Mantia F., Mei B., Klink S., Muhler M., Schuhmann W., Ventosa E. Reliable benchmark material for anatase TiO<sub>2</sub> in Li-ion batteries: On the role of dehydration of commercial TiO<sub>2</sub>. *J. Power Sources*, 2014, vol. 266, pp. 155–161. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.018>
6. Armstrong G., Armstrong A. R., Bruce P. G., Reale P., Scrosati B. TiO<sub>2</sub>(B) nanowires as an improved anode material for lithium-ion batteries containing LiFePO<sub>4</sub> or LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cathodes and a polymer electrolyte. *J. Adv. Mater.*, 2006, vol. 18, pp. 2597–2600. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200601232>
7. Makhov S. V., Ushakov A. V., Ivanishchev A. V., Gridina N. A., Churikov A. V., Gamayunova I. M., Volynskii V. V., Klyuev V. V. Peculiarities of lithium pentatitanate and lithium-vanadium(III) phosphate joint operation in the lithium-accumulating system. *Electrochemical Energetics*, 2017, vol. 17, no. 2, pp. 99–119. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2017-2-99-119> (in Russian)
8. Ushakov A. V., Makhov S. V., Gridina N. A., Ivanishchev A. V., Gamayunova I. M. Rechargeable lithium-ion system based on lithium-vanadium(III) phosphate and lithium titanate and the peculiarity of it functioning. *Monatsh. Chem.*, 2019, vol. 150, iss. 3, pp. 499–509. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00706-019-2374-4>
9. Redel K., Kulka A., Plewa A., Molendaz J. High-performance Li-rich layered transition metal oxide cathode materials for Li-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, pp. A5333–A5342. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0511903jes>
10. Game O., Kumari T., Singh U., Aravindan V., Madhavi S., Ogale S. B. (001) faceted mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> microcubes as superior insertion anode in practical Li-ion configuration with LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Energy Storage Materials*, 2016, vol. 3, pp. 106–112. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.01.012>
11. Jeong J.-H., Jung D., Shin E. W., Oh E.-S. Boron-doped TiO<sub>2</sub> anode materials for high-rate lithium ion batteries. *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 604, pp. 226–232. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.069>
12. Han C., Yang D., Yang Y., Jiang B., He Y., Wang M., Song A.-Y., He Y.-B., Li B., Lin Z. Hollow titanium dioxide spheres as anode material for lithium ion battery with largely improved rate stability and cycle performance by suppressing the formation of solid electrolyte interface layer. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 13340–13349. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5ta02070k>
13. Lupo F. Di, Tuel A., Mendez V., Francia C., Meligrana G., Bodoardo S., Gerbaldi C. Mesoporous TiO<sub>2</sub> nanocrystals produced by a fast hydrolytic process as high-rate long-lasting Li-ion battery anodes. *Acta Mater.*, 2014, vol. 69, pp. 60–67. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.057>
14. 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. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 5750–5777. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA06882C>
15. Lewis C. S., Li Y. R., Wang L., Li J., Stach E. A., Takeuchi K. J., Marschilok A. C., Takeuchi E. S., Wong S. S. Correlating titania nanostructured morphologies with performance as anode materials for lithium-ion batteries. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, vol. 4, pp. 6299–6312. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00763>
16. 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. *J. Power Sources*, 2013, vol. 224, pp. 269–277. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.104>
17. 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 TiO<sub>2</sub> tubes synthesized by sol-gel template route. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2017, vol. 33, pp. 527–534. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.11.011>
18. Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Zheleznov V. V., Opra D. P., Voit E. I., Modin E. B., Sokolov A. A., Ustinov A. Yu., 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. 58, article ID 171811. DOI: <https://doi.org/10.1098/rsos.171811>
19. Lai Y., Liu W., Fang J., Qin F., Wang M., Yu F., Zhang K. Fe-doped anatase TiO<sub>2</sub>/carbon composite as an anode with superior reversible capacity for lithium storage. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, pp. 93676–93683. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5ra19518g>
20. 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. *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 598, pp. 16–22. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.019>
21. Wang Y., Smarsly B. M., Djerdj I. Niobium doped TiO<sub>2</sub> with mesoporosity and its application for lithium insertion. *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, pp. 6624–6631. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm1020977>
22. 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. *J. Mater.*



*Chem.*, 2011, vol. 21, pp. 6006–6013. DOI: <https://doi.org/10.1039/c0jm04275g>

23. 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 TiO<sub>2</sub> based anode material for advanced lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, pp. 17625–17629. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2jm33315e>

24. 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. *J. Power Sources*, 2013, vol. 243, pp. 891–898. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.080>

25. Xie J., Jiang D., Chen M., Li D., Zhu J., Lu X., Yan C. Preparation and characterization of monodisperse Ce-doped TiO<sub>2</sub> microspheres with visible light photocatalytic activity. *Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, vol. 372, pp. 107–114. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.09.037>

26. Opra D. P., Gnedonov S. V., Sinebryukhov S. L., Voit E. I., Sokolov A. A., Ustinov A. Yu., Zheleznov V. V. Zr<sup>4+</sup>/F<sup>-</sup> co-doped TiO<sub>2</sub>(anatase) as high performance anode material for lithium-ion battery. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2018, vol. 28, pp. 542–547. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2018.08.001>

27. Lin C. Y. W., Nakaruk A., Sorrell C. C. Mn-doped titania thin films prepared by spin coating. *Prog. Org. Coat.*, 2012, vol. 74, pp. 645–647. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.09.030>

28. Benjwal P., Kar K. K. Removal of methylene blue from wastewater under a low power irradiation source by Zn, Mn co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, pp. 98166–98176. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA19353B>

29. Sekhar M. C., Reddy B. P., Vattikuti S. V. P., Shanmugam G., Ahn C.-H., Park S.-H. Structural, magnetic, and catalytic properties of Mn-doped titania nanoparticles synthesized by a sol–gel process. *J. Cluster Sci.*, 2018, vol. 29, pp. 1255–1267. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1437-8>

30. Biesinger M. C., Payne B. P., Grosvenor A. P., Lau L. W. M., Gerson A. R., Smart R. St.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, vol. 257, pp. 2717–2730. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>

31. Jing M., Li J., Han C., Yao S., Zhang J., Zhai H., Chen L., Shen X., Xiao K. Electrospinning preparation of oxygen-deficient nano TiO<sub>2-x</sub>/carbon fibre membrane as a self-standing high performance anode

for Li-ion batteries. *Royal Society Open Science*, 2017, vol. 4, article ID 170323. DOI: <https://doi.org/10.1098/rsos.170323>

32. Andreatti G. B., Cellucci F., Gozzi D. High-temperature electrical conductivity of FeTiO<sub>3</sub> and ilmenite. *J. Mater. Chem.*, 1996, vol. 6, pp. 987–991. DOI: <https://doi.org/10.1039/JM9960600987>

33. Siwicska-Stefacskaa K., Kur B. A composite TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> oxide system as a high-performance anode material for lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, pp. A728–A734. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0911704jes>

34. Liu H.-L., Zhao W., Li R.-Z., Huang X.-Y., Tang Y.-F., Li D.-M., Huang F.-Q. Facile synthesis of reduced graphene oxide in-situ wrapped MnTiO<sub>3</sub> nanoparticles for excellent lithium storage. *J. Inorg. Mater.*, 2018, vol. 33, pp. 1022–1028. DOI: <https://doi.org/10.15541/jim20180143>

35. Guo S., Liu J., Qiu S., Liu W., Wang Y., Wu N., Guo J., Guo Z. Porous ternary TiO<sub>2</sub>/MnTiO<sub>3</sub>/C hybrid microspheres as anode materials with enhanced electrochemical performances. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 23895–23904. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA06437F>

36. Lei C., Gou Q., Li C., Zhang X., Zhang B., Huang D. Facile synthesis of porous ternary MnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/C composite with enhanced electrochemical performance as anode materials for lithium ion batteries. *Energy Technology*, 2018, vol. 7, iss. 5, 1899761(1–11). DOI: <https://doi.org/10.1002/ente.201800761>

37. Li T., Guo C., Sun B., Li T., Li Y., Hou L., Wei Y. Well-shaped Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tetragonal bipyramids with good performance for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 7248–7254. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA05821F>

38. Jian G., Xu Y., Lai L.-C., Wang C., Zachariah M. R. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow spheres for lithium-ion batteries with high rate and capacity. *J. Mater. Chem. A*, 2012, vol. 2, pp. 4627–4632. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA05821F>

39. 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. *J. Power Sources*, 2015, vol. 276, pp. 39–45. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.098>

40. Ur-Rehman A., Ali G., Badshah A., Chung K. Y., Nam K.-W., Jawad M., Arshadf M., Abbas S. M. Superior shuttling of lithium and sodium ions in manganese-doped titania/functionalized multiwall carbon nanotube anodes. *Nanoscale*, 2017, vol. 9, pp. 9859–9871. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7NR01417A>

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Опра Денис Павлович** – кандидат химических наук, заведующий лабораторией функциональных электрохимически активных материалов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт

химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7(924)25-268-96, e-mail: d\_opra@gmail.com

**Гнеденков Сергей Васильевич** – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, директор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7(423)23-118-89, e-mail: svg21@hotmail.com

**Синебрюхов Сергей Леонидович** – доктор химических наук, доцент, заместитель директора, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7(423)22-153-45, e-mail: sls@ich.dvo.ru

**Подгорбунский Анатолий Борисович** – кандидат химических наук, научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7(902)48-616-53, e-mail: pab@ich.dvo.ru

**Соколов Александр Александрович** – младший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток; техник, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет», г. Владивосток. Служебный тел.: +7(914)691-31-03, e-mail: alexsokol90@mail.ru

**Устинов Александр Юрьевич** – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией электронного строения и квантовохимического моделирования, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток; главный научный сотрудник, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет», г. Владивосток. Служебный тел.: +7(914)687-33-07, e-mail: all\_vl@mail.ru

**Курявый Валерий Георгиевич** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7(902)489-75-78, e-mail: kvg@ich.dvo.ru

**Майоров Виталий Юрьевич** – кандидат химических наук, научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7(423)221-52-95, e-mail: 024205@inbox.ru

**Железнов Вениамин Викторович** – доктор технических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7(423)221-52-86, e-mail: zheleznov\_sergey@mail.ru

#### **Библиографическое описание статьи**

Опра Д. П., Гнеденков С. В., Синебрюхов С. Л., Подгорбунский А. Б., Соколов А. А., Устинов А. Ю., Курявый В. Г., Майоров В. Ю., Железнов В. В. Легированный марганцем диоксид титана с улучшенными электрохимическими характеристиками для литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 3. С. 123–140. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-123-140>

#### **For citation**

Opra D. P., Gnednikov S. V., Sinebryukho S. L., Podgorbunsky A. B., Sokolov A. A., Ustinov A. Yu., Kuryavyy V. G., Mayorov V. Yu., Zheleznov V. V. Manganese-Doped Titanium Dioxide with Improved Electrochemical Performance for Lithium-Ion Batteries. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 3, pp. 123–140 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-123-140>