

УДК 544.653.2

ДОПИРОВАННЫЙ ВАНАДИЕМ ДИОКСИД ТИТАНА СО СТРУКТУРОЙ БРОНЗ КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С УЛУЧШЕННЫМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ И МОЩНОСТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Д. П. Опра[✉], С. В. Гнеденков, С. Л. Синебрюхов, А. А. Соколов, А. Б. Подгорбунский, В. Г. Курявый, В. Ю. Майоров, Д. В. Машталяр, А. Ю. Устинов

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
690022, Россия, Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159д*

[✉] E-mail: dp.opra@gmail.com

Поступила в редакцию: 31.01.2020 / Принята: 20.02.2020 / Опубликовано: 31.03.2020

Гидротермальным синтезом получены нанотрубки диоксида титана со структурой бронз (TiO₂(B)), допированного ванадием. Синтезированный материал характеризуется мезопористостью и высокой удельной площадью поверхности, достигающей 180 м²/г. Показано, что введение ванадия в кристаллическую структуру TiO₂(B) сопровождается увеличением объема элементарной ячейки. Для допированного диоксида титана по сравнению с недопированным зафиксировано повышение электропроводности приблизительно на три порядка вплоть до 1.70 · 10⁻⁸ См/см. При использовании в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора V-замещенная производная TiO₂(B) продемонстрировала улучшенные циклические и мощностные характеристики. В частности, после 100 циклов заряда/разряда в режиме 9C на электроде из допированного диоксида титана достигнута ёмкость 133 мА·ч/г с эффективностью циклирования более 98.9%. В условиях высокой токовой нагрузки 18C допированный TiO₂(B) сохраняет обратимую ёмкость на уровне 114 мА·ч/г, что отвечает 40% от ёмкости первоначального разряда при 0.45C.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, анод, TiO₂(B), допирование, нанотрубки, мезопористость.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Vanadium-Doped Bronze Titanium Dioxide as Anode Material for Lithium-ion Batteries with Enhanced Cycleability and Rate Performance

Denis P. Opra, <https://orcid.org/0000-0003-4337-5550>, dp.opra@gmail.com
Sergei V. Gnedenkov, <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>, svg21@hotmail.com
Sergei L. Sinebryukhov, <https://orcid.org/0000-0002-0963-0557>, sls@ich.dvo.ru
Aleksandr A. Sokolov, <https://orcid.org/0000-0002-5063-1404>, alexsokol90@mail.ru
Anatolii B. Podgorbunsky, <https://orcid.org/0000-0002-0764-391X>, pab@ich.dvo.ru
Valerii G. Kuryavyi, kvg@ich.dvo.ru
Vitalii Yu. Mayorov, <https://orcid.org/0000-0002-5215-9510>, 024205@inbox.ru
Dmitrii V. Mashtalyar, <https://orcid.org/0000-0001-9645-4936>, madiva@inbox.ru
Aleksandr Yu. Ustinov, <https://orcid.org/0000-0002-4562-017X>, all_vl@mail.ru

*Institute of Chemistry FEB RAS
159, Pr. 100-letiya Vladivostoka, Vladivostok 690022, Russia*

Received: 31 January 2019 / Accepted: 20 February 2019 / Published: 31 March 2020

Nanotubes of bronze titanium dioxide (TiO₂(B)) doped with vanadium were synthesized through hydrothermal reaction. The obtained material possesses mesoporous structure and large specific surface area of 180 м²/g. It was found that the incorporation of vanadium into TiO₂(B) lattice increases the volume of a unit cell. Additionally, the conductivity rose up to three orders of magnitude for doped titanium dioxide reaching the value of 1.70 · 10⁻⁸ S/cm. Having been used as anode material of lithium-ion batteries, the V-substituted TiO₂(B) demonstrated enhanced cycling and rate performances. In particular, after 100 charge/discharge cycles at 9C, the electrode based on vanadium-doped titanium dioxide showed the capacity of 133 мА·h/g, the efficiency being

more than 98.9%. Applying high current load of 18C, the V-modified TiO₂(B) still maintained the reversible capacitance of about 114 mA·h/g that corresponded to 40% from the initial storage obtained at 0.45C-rate.

Keywords: lithium-ion battery, anode, TiO₂(B), doping, nanotubes, mesoporosity.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-3-19>

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана широко применяется в химической промышленности, например, при производстве белого пигмента, лекарственных препаратов, косметики, сенсоров, фотокатализаторов и пр. Некоторое время назад объектом повышенного внимания стало применение диоксида титана в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора (ЛИА) благодаря безопасности эксплуатации в широком диапазоне температур и/или в режиме ускоренного заряда [1–3] и хорошей устойчивости его структуры при циклировании (например, для TiO₂(B), объемные деформации при литировании и делитировании не превышают 3% [4]). В земной коре диоксид титана существует в виде нескольких модификаций: рутил, анатаз, брукит и TiO₂(B) с моноклинной структурой. При этом если в области фотокатализа и солнечной энергетики наибольшее распространение получили рутил и анатаз, то, согласно многочисленным исследованиям [5–7], для ЛИА наилучшим выбором является TiO₂(B). Это обусловлено уникальностью кристаллической структуры TiO₂(B), характеризующейся наличием каналов вдоль оси *b*, ширина которых позволяет ионам лития свободно двигаться, и скорость их перемещения не ограничивается твердотельной диффузией, в отличие, например, от анатаза [8]. Такой псевдоёмкостной характер процесса транспорта Li⁺ в TiO₂(B) является важным с точки зрения эксплуатации ЛИА в режиме форсированного заряда. Вместе с тем ширина запрещенной зоны диоксида титана со структурой бронз составляет 3.0–3.2 эВ [8], а электропроводность – около 10⁻¹³ См/см [9], что ограничивает его применение в ЛИА. Из анализа литературы из-

вестно, что изменение размера частиц TiO₂ оказывает существенное влияние на электрофизические и электрохимические свойства [10–12]. При этом особое внимание уделяется мезопористости наноматериалов [13]. Одновременно важным фактором, влияющим на электропроводящие свойства TiO₂, является присутствие частично восстановленного титана Ti³⁺, электронный уровень которого расположен на 0.2–0.8 эВ ниже зоны проводимости [14]. С этой точки зрения введение металлов в решетку TiO₂(B) может оказать благоприятный эффект на скоростные характеристики анода ЛИА из диоксида титана. Так, в работе [15] показано, что допированный ниобием композит TiO₂(B)/анатаз, состоящий из наночастиц диаметром 30 нм, после 100 циклов заряда/разряда при скорости 50C все еще сохранял ёмкость на уровне 118 mA·ч/г. В исследовании [16] продемонстрировано, что допированный железом TiO₂(B) со стержнеобразной наноструктурой (ширина наностержней равнялась 5–9 нм, длина – до 100 нм) обнаруживал обратимую удельную ёмкость приблизительно 220 mA·ч/г и 165 mA·ч/г после 5 циклов заряда/разряда в крайне узком диапазоне напряжений 1.2–2.2 В в режимах 0.1C и 5C соответственно. Согласно [17] допированный медью TiO₂(B) в виде мезопористых нанопроводов (шириной 5–15 нм, длиной несколько микрометров) показал стабильную работу с высокой ёмкостью 240 mA·ч/г после 2000 циклов при 10C. Причем в условиях экстремальной нагрузки 60C электрод из Cu²⁺-TiO₂(B) сохранял ёмкость около 150 mA·ч/г. Наконец, как было обнаружено в поисковом исследовании [18], лентообразная наноструктура (ширина нанолент составила 20–60 нм, длина – несколько микрометров) на основе TiO₂(B), допированно-

го совместно кобальтом и ванадием, после 50 циклов в режиме $0.5C$ сохраняла около 256 мА·ч/г (данные о циклировании со-допированного $TiO_2(V)$ при повышенных токовых нагрузках отсутствуют, роль каждого из допантов по отдельности не обсуждается).

В рамках настоящего исследования гидротермальным способом синтезирован в наноструктурированной форме мезопористый $TiO_2(V)$, допированный ионами ванадия ($V/Ti = 0.02; 0.04; 0.06$). Исследовано концентрационное влияние допанта на физико-химические характеристики материала, оценена перспективность его эксплуатации в качестве анода ЛИА высокой мощности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез материалов

В качестве прекурсоров для синтеза нанотрубок допированного ванадием $TiO_2(V)$ использовали анатаз со средним размером кристаллитов < 25 нм (Sigma Aldrich, $> 99.7\%$) и метаванадат аммония NH_4VO_3 (Merck, $> 99\%$). Допирующий компонент вводили в реакционную смесь в количествах, соответствующих следующим атомным соотношениям ванадия к титану: 0.02 (VTO-1), 0.04 (VTO-2) и 0.06 (VTO-3). Гидротермальную обработку исходных веществ проводили в присутствии 12 М водного раствора NaOH в стальном реакторе с тефлоновым вкладышем Shijishuangke KH-25 объемом 20 мл при температуре $150^\circ C$ и продолжительности процесса 48 ч. Степень заполнения реактора составляла $\sim 75\%$. По окончании реакции и охлаждения смеси отфильтровывали выпавший осадок на центрифуге Hettich EBA 200 (Andreas Hettich GmbH&Co KG, Германия). Затем фильтрат промывали в 0.05 М растворе HCl в течение 3 суток с целью обеспечения ионообмена Na^+/H^+ . Замену раствора HCl производили каждые 24 ч. Полученный протонированный титанат отделяли центрифугированием, промывали деионизированной водой до $pH = 7$, а затем высушивали при температуре $80^\circ C$ в течение 12 ч. Дегидратацию

образцов осуществляли посредством термообработки при $350^\circ C$ в атмосфере воздуха в течение 3 ч. Метод получения недопированного $TiO_2(V)$ аналогичен процедуре синтеза допированных ванадием образцов, но в отсутствие NH_4VO_3 .

Исследование свойств

Кристаллическую структуру изучали в ЦКП «ДВЦСИ» ИХ ДВО РАН на дифрактометре Rigaku SmartLab (Япония), оснащенном 9 кВт источником CuK_α -излучения с вращающимся анодом по схеме Брэгга-Брентано с шагом 0.01° . Анализ экспериментальных рентгенограмм проводили методом Ритвельда в пакете программ JANA (2006) [19].

Морфологию поверхности и элементный состав исследовали на автоэмиссионном электронном микроскопе Hitachi S5500 (Япония), оснащенном приставкой Duo-STEM и встроенным энергодисперсионным микроанализатором.

Текстурные характеристики (удельная площадь поверхности, объем пор и распределение пор по размерам) определяли по изотермам низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на приборе Micrometrics ASAP 2020 (США) с применением моделей Брунауэра – Эмметта – Теллера и Баррета – Джойнера – Халенды.

Химический состав поверхности оценивали на установке SPECS (Германия), оснащенной полусферическим анализатором Phoibos-150. Калибровку спектров проводили по линии C 1s углеводородов с энергией связи 285.0 эВ.

Исследование электропроводности проводили на приборе Solartron SI 1260 (Англия) при комнатной температуре по двухэлектродной схеме в диапазоне 10^{-2} – 10^6 Гц. Пробоподготовку производили прессованием смеси образца (70 мас.%) и фторполимерного связующего (30 мас.%) под давлением 0.98 МПа. Моделирование импедансных спектров осуществляли с помощью программы ZView 3.3 с.

Термогравиметрический анализ проводили в атмосфере воздуха на дериватогра-

фе Shimadzu DTG-60H (Япония) в интервале температур от комнатной до 1000°C.

Электрохимические испытания

Рабочий электрод изготавливали по стандартной методике. Электродная масса включала поливинилиденфторид в качестве связующего (10 мас.%), ацетиленовую сажу марки Super P (10 мас.%) и активный материал (80 мас.%). Компоненты смешивали в *N*-метилпирролидоне путем последовательного добавления. Приготовленную массу наносили на медную токосъемную пластину слоем 2-3 мг/см². Полученный электрод сушили при 60°C до постоянного веса, подпрессовывали под давлением 1000 кг/см² и выдерживали в вакууме при 110°C на протяжении 12 ч.

Сборку электрохимической ячейки выполняли в осушенном боксе Plas-Labs 890-NB (США) в атмосфере аргона с применением двухэлектродного устройства Bio-Logic ECC-STD Cell (Франция). В качестве противоиэлектрода и электрода сравнения использовали металлический литий. Электролитом служил 1 М раствор LiPF₆ в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната в объемном соотношении 1 : 1. Роль сепаратора выполняла микропористая трехслойная мембрана Celgard 2325.

Электрохимические испытания проводили в диапазоне напряжений 1–3 В с помощью системы Solartron 1470E (Великобритания). Циклирование осуществляли в гальваностатическом режиме при плотностях тока от 0.45С до 18С (1С = 335 мА/г). Циклические вольтамперограммы (ЦВ) регистрировали при скорости развертки потенциала 100 мкВ/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология, состав, структура и электропроводность допированного ванадием TiO₂(В)

Исследование морфологии синтезированных материалов не обнаружило значи-

мых изменений микроструктуры поверхности TiO₂(В) в результате допирования ванадием. На рис. 1, *a–в* в качестве примера, представлено изображение поверхности образца VTO-2 при различном увеличении. Как следует из анализа данных, материал состоит из агломератов частиц, образованных одномерными цилиндрическими нанобъектами диаметром от 10 до 40 нм и длиной в несколько сотен нанометров. Углубленное изучение особенностей микроструктуры VTO-2 методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1, *г*) показывает, что эти объекты представляют собой полые нанотрубки с толщиной стенок, равной приблизительно 3-4 нм. Из данных элементного состава, полученного с использованием рентгеновского микроанализа, следует, что атомное отношение V к Ti для изучаемого образца составило 0.034, что близко к расчётному значению (0.04).

Обработка изотерм физической адсорбции-десорбции азота (рис. 2) показывает зависимость текстурных характеристик материала от концентрации ванадия. Так, VTO-2 характеризуется удельной площадью поверхности около 179.1 м²/г, в то время как значение данного параметра для недопированного образца составляет 160.1 м²/г. Объем пор для исследуемых материалов меняется в диапазоне 1.02–1.27 см³/г. Из анализа кривых распределения пор по размерам (см. рис. 2, вставка) следует, что образцы имеют мезопористую структуру. При этом в случае с немодифицированным TiO₂(В) основной вклад вносят мезо- и макропоры диаметром 19.1 и 79.4 нм соответственно, в то время как для VTO-2 характерно большее количество мезопор с размером 4.7 нм.

На рис. 3 приведены результаты исследования недопированного диоксида титана и образца VTO-2 методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Обзорные спектры (см. рис. 3, *a*) показывают, что оба материала содержат значительные количества титана и кислорода. Для VTO-2 также зафиксировано присутствие ванадия. Из примесей обнаружен лишь углерод, обу-

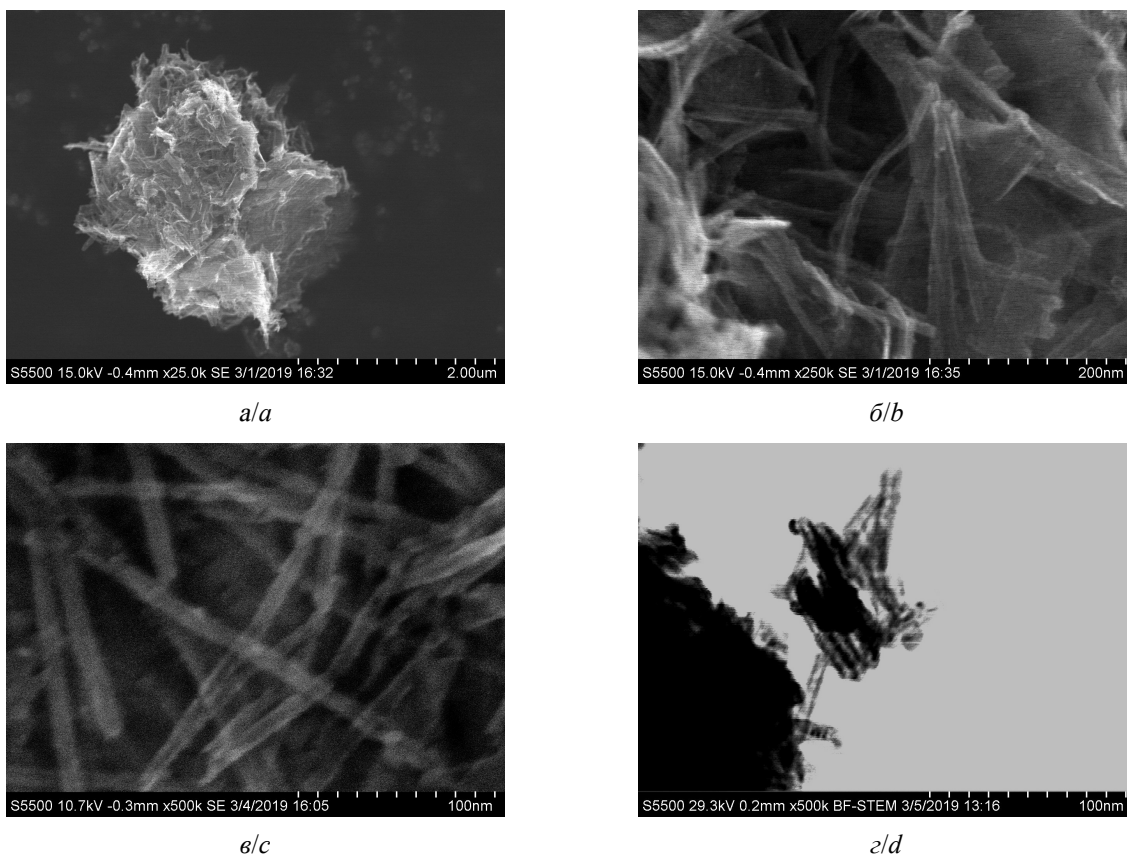


Рис. 1. Фотоизображения поверхности образца VTO-2, полученные методами сканирующей (а, б, в) и сканирующей просвечивающей (г) электронной микроскопии

Fig. 1. Microphotographs of the surface for VTO-2 sample, recorded in SEM (a, b, c) and STEM (d) modes

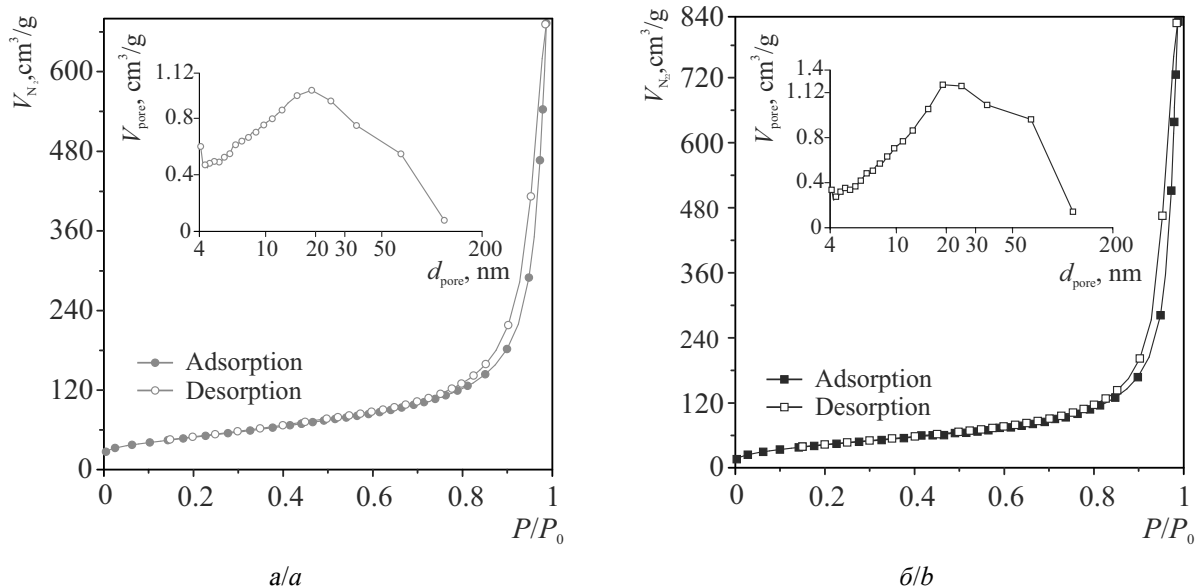


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции азота при 77 К и распределение пор по размерам для образца VTO-2 (а) и недопированного $\text{TiO}_2(\text{B})$ (б)

Fig. 2. N_2 adsorption–desorption isotherms at 77 K and corresponding pore size distributions of VTO-2 (a) and undoped $\text{TiO}_2(\text{B})$ (b)

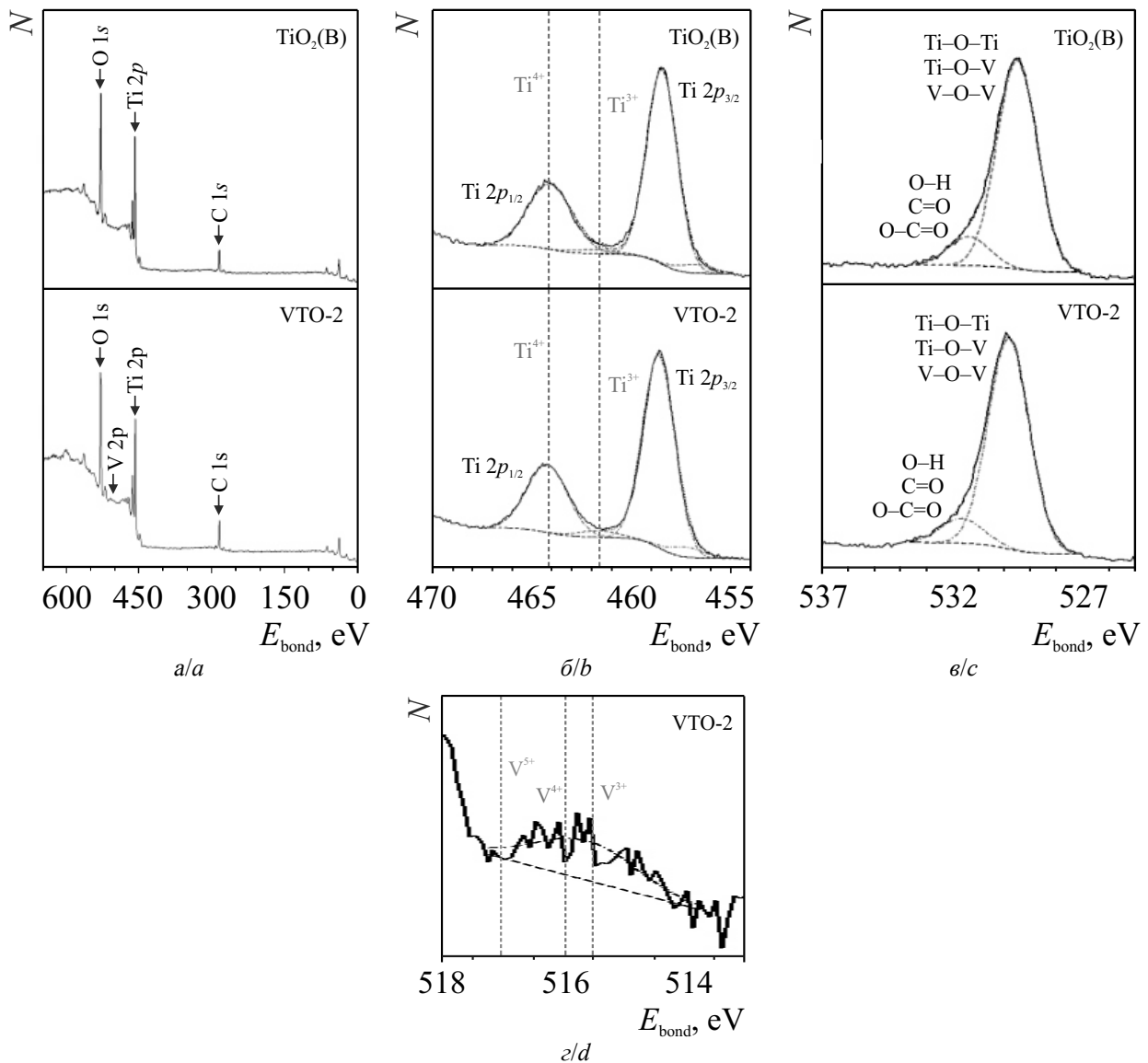


Рис. 3. Обзорные фотоэлектронные спектры образца VTO-2 и недопированного диоксида титана с обозначением основных линий (а) и спектры высокого разрешения Ti 2p (б), O 1s (в), V 2p (г)

Fig. 3. Panoramic photoelectronic spectra of VTO-2 sample and undoped titanium dioxide with base lines (a) and high resolution spectra of Ti 2p (b); O 1s (c), and V 2p (d)

словленный типичными для наноразмерного диоксида титана поверхностными загрязнениями, возникающими при экспозиции образцов на воздухе и в остаточной атмосфере вакуумной камеры фотоэлектронного спектрометра [20–22]. Спектр Ti 2p (рис. 3, б) материалов помимо дублета с энергиями связи 458.6 эВ ($2p_{3/2}$) и 464.2 эВ ($2p_{1/2}$) демонстрирует наличие пиков при 457.1 эВ ($2p_{3/2}$) и 461.8 эВ ($2p_{1/2}$). Согласно [23, 24] дублет с более высокой энергией связи отве-

чает титану в степени окисления +4, тогда как дополнительная компонента относится к трехвалентному титану. Доля Ti^{3+} в образце VTO-2 составляет 7 ат.%, а в недопированном $TiO_2(B)$ – менее 5 ат.%. Наблюдаемая разница может быть объяснена необходимостью сохранения электростатического баланса в решетке диоксида титана после внедрения ванадия [25]. На рис. 3, г показаны спектры линии O 1s, являющиеся суперпозицией двух компонент. Так, пик

при 529.7 относится к кислороду диоксида титана, а компонента с энергией связи 531.8 эВ определяется присутствием органических форм или ОН-групп, адсорбированных на поверхности образцов [26, 27]. Из-за близких значений энергии связи V^{5+} (516.9–517.2 эВ), V^{4+} (515.7–516.2 эВ) и V^{3+} (515.2–515.9 эВ) обычно сложно выделить их индивидуальный вклад [28]. Вместе с тем обработка фотоэлектронного спектра $V\ 2p$ позволяет предположить нахождение ванадия в нескольких валентных состояниях в поверхностном слое VTO-2, вопреки тому, что в прекурсор присутствует лишь V^{5+} . Схожие данные представлены в работе [18], где при использовании допирующего реагента на основе NH_4VO_3 авторы обнаружили присутствие V^{4+} в ванадий-содержащем $TiO_2(B)$, синтезированном в гидротермальных условиях. В работе [29] описан $V_3O_7 \cdot H_2O$, полученный в результате гидротермальной обработки пентаоксида диванадия. По данным РФЭС, на поверхности $V_3O_7 \cdot H_2O$ было зафиксировано некоторое количество ванадия в состоянии $4+$. В исследовании [30] авторы сообщают о синтезе $H_2V_3O_8$ с соотношением V^{5+} к V^{4+} равном 2 к 1 гидротермальным способом из V_2O_5 без восстановителя. Отмечается ключевая роль pH, времени и температуры реакции в восстановлении ванадия в ходе щелочной обработки пентаоксида диванадия.

Рентгеновские дифрактограммы синтезированных гидротермальным способом материалов представлены на рис. 4. Регистрируемые пики уширены, что говорит о наноразмерном состоянии образцов, коррелируя

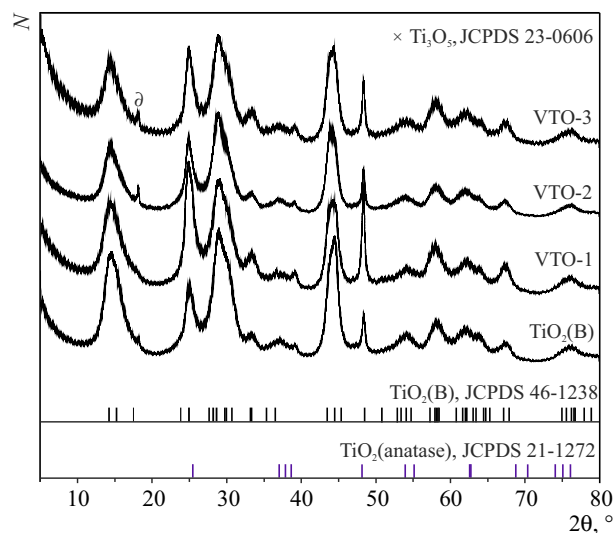


Рис. 4. Рентгенограммы синтезированных образцов допированного ванадием диоксида титана и немодифицированного $TiO_2(B)$

Fig. 4. XRD patterns of undoped and V-substituted $TiO_2(B)$ samples

с данными электронной микроскопии. Большинство фиксируемых рефлексов относятся к метастабильной β -фазе диоксида титана (JSCD 46–1238), кристаллизующейся в пространственной группе $C2/m$ моноклинной сингонии. Одновременно на рентгенограммах не обнаружено присутствие оксидов ванадия, что может означать успешное внедрение ванадия в структуру диоксида титана. Расчёт параметров решетки методом Ритвельда (табл. 1) показывает, что введение допанта вплоть до $V/Ti = 0.04$ (VTO-2) приводит к изменению параметров элементарной ячейки. Ионный радиус как V^{5+} (0.54 Å), так и V^{4+} (0.58 Å) меньше, чем Ti^{4+} (0.605 Å), а, следовательно, фиксиру-

Таблица 1 / Table 1

Параметры решетки и объем элементарной ячейки недопированного и допированного ванадием $TiO_2(B)$

Lattice parameters and the volume of a unit cell for undoped and V-doped $TiO_2(B)$ samples

Образец	a , Å	b , Å	c , Å	β , °	V , Å ³
$TiO_2(B)$	12.274(2)	3.7795(8)	6.573(1)	109.59(1)	287.27(6)
VTO-1	12.301(2)	3.7861(9)	6.565(1)	109.32(2)	288.55(6)
VTO-2	12.317(2)	3.797(1)	6.582(1)	109.62(2)	290.00(6)
VTO-3	12.314(3)	3.744(1)	6.438(2)	107.36(3)	283.31(8)

емое искажение решетки объясняется присутствием примесных Ti^{3+} (0.67 Å) ионов и, возможно, V^{3+} (0.64 Å) [29, 30]. Полученные данные подтверждают факт внедрения ванадия в решетку диоксида титана с образованием твердого раствора $Ti_{1-x}V_xO_2(B)$ ($x = 0.02; 0.04$). Наблюдаемое увеличение объема ячейки $TiO_2(B)$ потенциально способно компенсировать структурные напряжения в кристаллической решетке, вызванные внедрением/экстракцией ионов, таких как Li^+ . С другой стороны, согласно данным уточнения, увеличение содержания ванадия до $V/Ti = 0.06$ (VTO-3) приводит к уменьшению объема элементарной ячейки $TiO_2(B)$. Следует отметить, что на дифрактограммах всех образцов присутствуют рефлексы TiO_2 со структурой анатаза (JSCD 21–1272) и аносовита Ti_3O_5 (JSCD 23–0606), образование которых согласно литературному анализу происходит в процессе прокалывания протонированного титаната по схемам $H_2Ti_3O_7 \rightarrow TiO_2(B) \rightarrow Ti_3O_5$ и $H_2Ti_3O_7 \rightarrow TiO_2(B) \rightarrow$ анатаз [31]. Так, например, в работе [32] показано, что нанотрубчатый $TiO_2(B)$ с примесью фазы анатаза может быть синтезирован в результате отжига $H_2Ti_3O_7$ на воздухе при $300^\circ C$ в течение 2 ч. В исследовании [33] сообщается о содержащих следы анатаза двустенных нанотрубках $TiO_2(B)$, полученных дегидратацией титаната в атмосфере аргона при температуре $300^\circ C$ в течение 2 ч. Имеются данные о состоящей из наноллистов $TiO_2(B)$ и анатаза трубчатой архитектуре с иерархической организацией [34], полученной в ходе термообработки $H_2Ti_3O_7$ при $350^\circ C$ в течение 2 ч на воздухе. С другой стороны, в работе [35] представлена не содержащая примесей стержнеобразная наноструктура $TiO_2(B)$, получение которой осуществляли при $500^\circ C$ в течение 10 ч. Авторами [36] синтезированы наночастицы однофазного $TiO_2(B)$ в результате дегидратации $H_2Ti_3O_7$ в атмосфере воздуха при $400^\circ C$ в течение 4 ч. Таким образом, из литературы следует, что диоксид титана со структурой бронз может быть получен в результате отжига протонированного тита-

ната при температуре от 300 до $500^\circ C$. При этом $TiO_2(B)$ является метастабильной фазой и при нагревании необратимо переходит в анатаз. Совокупность данных демонстрирует зависимость температуры структурной трансформации $TiO_2(B)$ в анатаз от ряда факторов, а именно вида наноструктуры, размерных характеристик, текстуры поверхности и т. д., которые, в свою очередь, определяются методологией гидротермального синтеза, в частности водородным показателем среды, температурой и временем обработки, природой и физико-химическими особенностями прекурсора и т. п.

Импедансные спектры исследуемых материалов приведены на рис. 5. Для допированных образцов спектры состоят из полукругности в области средних частот, характеризующей собственную проводимость образца и низкочастотной дуги, обусловленной наличием двойного электрического слоя на границе раздела электрод/образец.

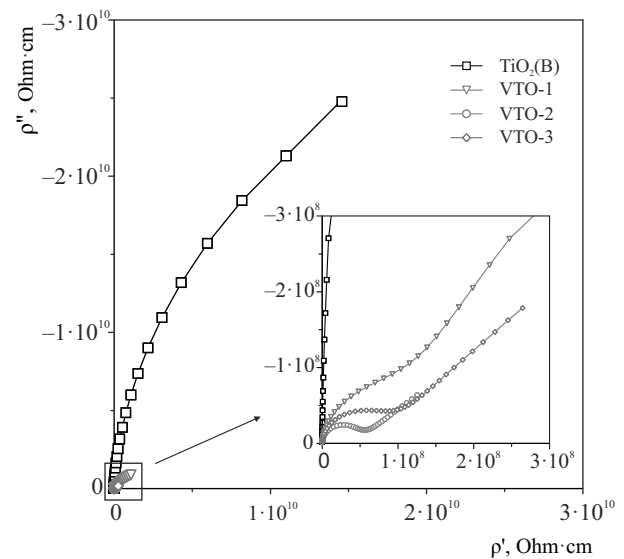


Рис. 5. Импедансные спектры недопированного $TiO_2(B)$ и допированных ванадием образцов при комнатной температуре (экспериментальные данные обозначены символами, результаты моделирования – сплошными линиями)

Fig. 5. Impedance spectra of undoped $TiO_2(B)$ and V-doped samples at the room temperature (experimental data are marked by symbols, while solid lines present fitting results)

Удельную проводимость образцов σ определяли по значениям удельного сопро-

тивления ρ , отвечающего диаметру полуокружности на импедансном спектре в области средних частот. Моделирование спектров осуществляли с использованием параллельно соединенной RC_g -цепочки (C_g – объёмная ёмкость образца). Согласно электрофизическим данным, полученным в ходе обработки экспериментальных импедансных спектров, внедрение ионов ванадия в кристаллическую решетку $TiO_2(B)$ оказывает положительное влияние на его электронные свойства. В частности, удельная проводимость образцов VTO-1 и VTO-2 достигла $9.29 \cdot 10^{-9}$ и $1.70 \cdot 10^{-8}$ См/см соответственно, что выше по сравнению с недопированным $TiO_2(B)$ ($\sigma = 1.54 \cdot 10^{-11}$ См/см). Наблюдаемый эффект обусловлен возникновением дополнительных дефектов (в частности ионов Ti^{3+}) в решетке допированного диоксида титана. Следует отметить, что все тестируемые пробы включают 30 мас.% связующего на основе политетрафторэтилена, обладающего ярко выраженными диэлектрическими свойствами ($\sigma = 10^{-15} - 10^{-16}$ См/см). В этой связи абсолютные значения удельной проводимости исследуемых образцов должны быть выше рассчитанных.

Электрохимические характеристики электродов из $TiO_2(B)$, допированного ванадием

На рис. 6, а представлены циклические вольтамперограммы с первого по десятый цикл для электрода из VTO-2. Согласно [8] так называемые S-пики в катодных областях ЦВ-кривых при 1.49 и 1.58 В и соответствующие им анодные максимумы вблизи 1.57 и 1.62 В обусловлены внедрением/экстракцией лития в/из решетку(и) диоксида титана. Следует отметить высокую симметричность S-пигов на катодной и анодной ветвях вольтамперограмм, свидетельствующую о практически полной экстракции внедренных ионов лития. Присутствие катодного и слабого анодного А-пигов при 1.72 и 1.81 В соответственно на ЦВ-кривых обусловлено литированием/

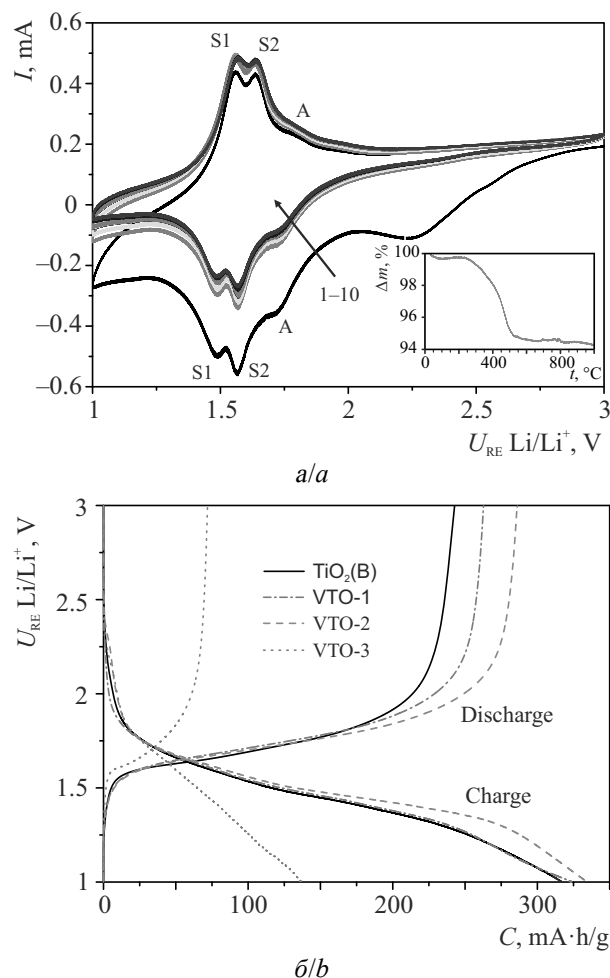


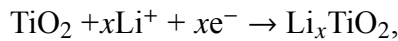
Рис. 6. Циклические вольтамперограммы с первого по десятый цикл электрода из VTO-2 образца при скорости развертки 100 мкВ/с (а) (на вставке представлены результаты термогравиметрического анализа для VTO-2) и кривые заряда/разряда первого цикла при плотности тока 0.45С (б) для недопированного $TiO_2(B)$ и допированных ванадием образцов

Fig. 6. Cyclic voltammograms of the VTO-2 electrode for the first ten cycles at a scan rate of $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (а) (the insert shows thermogravimetric analysis for VTO-2), initial charge/discharge voltage profiles (б) of undoped and V-modified samples at a current rate of 0.45C

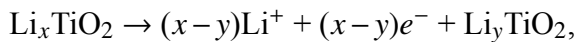
делитированием примесной фазы анатаза [8]. Катодный максимум вблизи 2.24 В не имеет пары на анодной ветви, а следовательно, характеризует необратимый электрохимический процесс. Согласно литературным данным [37], его происхождение определяется присутствием остаточной воды и/или углеродных молекул и радикалов, сорбированных на поверхности диоксида титана с наноразмерной структурой. Действительно, тер-

могравиметрический анализ (см. рис. 6, а, вставка) показывает, что даже после отжига при 350°C в течение 3 ч для VTO-2 регистрируется потеря массы, продолжающаяся до 500°C. Схожие экспериментальные результаты представлены в статье [37], где образцы TiO₂(В) получали в ходе дегидратации H₂Ti₃O₇ при 400°C на протяжении вплоть до 24 ч. По данным авторов работы, даже после такой продолжительной термообработки для TiO₂(В) были обнаружены потери в массе.

Профили заряда/разряда первого цикла (см. рис. 6, б) для электродов на основе допированного и недопированного TiO₂(В) имеют типичный для диоксида титана в модификации бронз вид кривых, на которых присутствуют участки с малым углом наклона при 1.5 В. При этом задержку при потенциале выше 1.74 В на гальваностатических кривых образцов VTO-1 и VTO-2 следует отнести к вкладу анатаза. Согласно [38] процесс внедрения ионов лития в структуру диоксида титана в результате заряда может быть описан как:



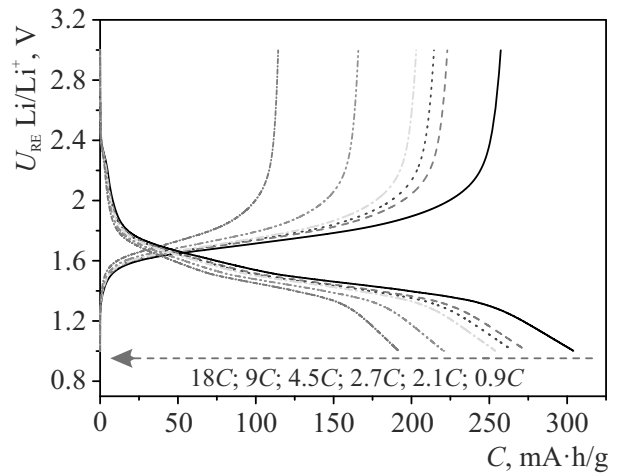
а процесс их экстракции при разряде:



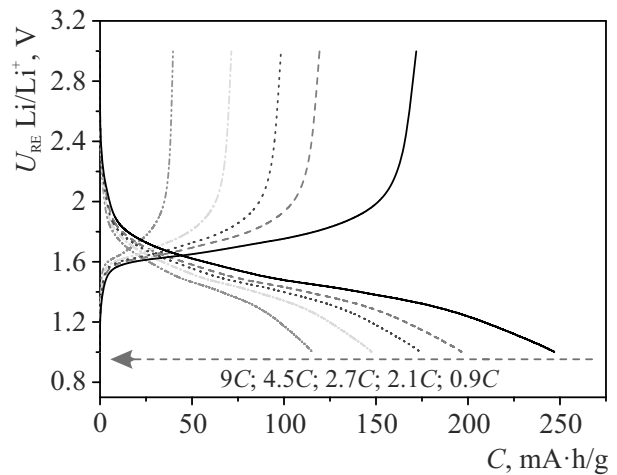
где x и y – коэффициенты внедрения и экстракции ионов лития.

Начальные значения зарядной и разрядной ёмкости мезопористых нанотрубок немодифицированного TiO₂(В) составляют 317 и 243 мА·ч/г при скорости циклирования 0.45С, что отвечает кулоновской эффективности на уровне 76.7%. В то же время для VTO-1 и VTO-2 отмечается повышенная обратимость электрохимического процесса. При этом наилучшее поведение продемонстрировал образец VTO-2, начальная ёмкость которого при внедрении и экстракции лития достигла 334 и 286 мА·ч/г, что соответствует эффективности на уровне 85.6%. С увеличением токовой нагрузки до значений 0.9С, 2.1С, 2.7С, 4.5С и 9С на электроде из VTO-2 (рис. 7, а) было реализовано 257,

223, 214, 203 и 166 мА·ч/г, что соответствует 89.9, 77.9, 74.8, 70.9 и 58.1% от ёмкости первоначального разряда при 0.45С. В то же время для недопированного диоксида титана (рис. 7, б) эти значения оказались существенно скромнее: 172, 120, 98, 71 и 40 мА·ч/г. Кроме того, даже при высокой токовой нагрузке около 18С допированный ванадием



a/a



b/b

Рис. 7. Зависимость обратимой ёмкости от величины токовой нагрузки (указаны на рисунке) для электродов на основе VTO-2 образца (а) и немодифицированного диоксида титана (б)

Fig. 7. The dependence of reversible capacity on applied current load (shown in the figure) for VTO-2 (a) electrodes and undoped (b) electrodes

образец VTO-2 продемонстрировал ёмкость на уровне 114 мА·ч/г. Выраженный благоприятный эффект от введения в структуру TiO₂(В) ванадия сохраняется и при последующем циклировании (рис. 8). Так, обратимая

ёмкость электрода на основе VTO-2 после 100 циклов заряда/разряда при 9C все еще составляет 133 мА·ч/г, а эффективность циклирования превышает 98.9%.

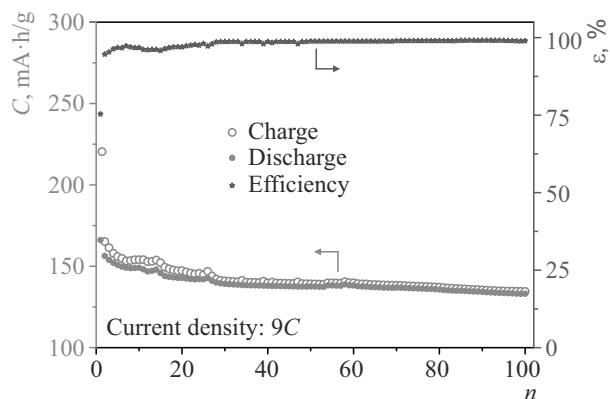


Рис. 8. Результаты 100-кратного циклирования VTO-2 электрода при скорости 9C (процессы внедрения и экстракции лития отмечены пустыми и заполненными символами соответственно)

Fig. 8. The results of 100-fold cycling for VTO-2 electrode at a rate of 9C (the processes of lithium insertion and extraction are marked by empty and filled symbols, respectively)

Наблюдаемый феномен обусловлен:

- различием в размерах ионных радиусов Ti^{3+} (0.67 Å), V^{3+} (0.64 Å) и Ti^{4+} (0.604 Å), приводящем в результате допирования к удлинению связи металл–кислород и расширению пустот в кристаллической решетке $TiO_2(B)$, что обеспечивает повышенную стабильность и эффективность при циклировании, облегчает диффузию и увеличивает подвижность ионов лития;
- присутствием в допированном ванадием диоксиде титана примесных ионов Ti^{3+} , вызывающих существенное увеличение проводимости материала.

Результаты настоящего исследования, посвященного изучению взаимосвязи между допированием диоксида титана в модификации бронз ванадием и его физико-химическими свойствами, находятся в соответствии с полученными ранее данными (табл. 2) и подтверждают строгую корреляцию между ионным радиусом и степенью окисления

Таблица 2 / Table 2

Рабочие характеристики электродов на основе допированного $TiO_2(B)$ в зависимости от типа допанта и метода синтеза

The dependence of electrochemical parameters for electrodes based on doped $TiO_2(B)$ on the type of doping agent and synthesis technique

Допант	Метод синтеза	Начальная ёмкость (скорость), мА·ч/г	Обратимая ёмкость (цикл, скорость), мА·ч/г	Ссылка
C	Гидротермальный	567 (0.15C)	204 (280, 6C)	[2]
N/B	Ионотермальный	279 (0.9C)	140 (500, 36C)	[3]
P*	Гидротермальный	712 (0.5C)	153 (3000, 10C)	[9]
N	Сольвотермальный	278 (0.5C)	116 (1000, 20C)	[39]
Nb	Распылительная сушка	273 (0.5C)	115 (100, 50C)	[15]
Fe**	Гидротермальный	490 (0.1C)	170 (15, 5C)	[16]
Cu	Гидротермально-микроволновой	319 (0.5C)	120 (2000, 10C)	[17]
Co/V	Гидротермальный	265 (0.5C)	256 (50, 0.5C)	[18]
Zr	Гидротермальный	250 (0.1C)	107 (10, 5C)	[40]
V	Гидротермальный	334 (0.45C)	133 (100, 9C)	Настоящая работа

* Данные приведены для широкого диапазона потенциалов 0.01–3.0 В.

** Результаты представлены для узкого интервала напряжений 1.2–2.2 В.

допирующего элемента, с одной стороны, и рабочими показателями твердого раствора на основе $\text{TiO}_2(\text{B})$ как анодного материала ЛИА, с другой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе гидротермальным способом получены нанотрубки (диаметр 10–40 нм, толщина стенок 3–4 нм) допированного ванадием диоксида титана в кристаллической модификации бронз с высокой удельной площадью поверхности ($179.1 \text{ м}^2/\text{г}$) и мезопористостью (средний диаметр пор равен 4.7 нм и 18.9 нм, объем пор – $1.02 \text{ см}^3/\text{г}$). По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, допированные образцы характеризуются наличием Ti^{3+} , V^{3+} , V^{4+} и V^{5+} состояний. Анализ дифракционных картин материалов показывает, что внедрение ионов ванадия в позиции Ti^{4+} вплоть до атомного соотношения $\text{V}/\text{Ti}=0.04$ сопровождается увеличением объема элементарной ячейки

БЛАГОДАРНОСТИ

За участие в проведении экспериментов авторы выражают благодарность сотрудникам Института химии ДВО РАН кандидату химических наук А. В. Герасименко и кандидату химических наук Т. А. Кайдаловой. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10017). Данные рентгенофазового анализа получены на оборудовании ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований» (г. Владивосток) в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 0205-2019-0005).

$\text{TiO}_2(\text{B})$. Фиксируемое образование ионов Ti^{3+} в структуре допированного диоксида титана приводит к увеличению его проводимости на три порядка. В ходе электрохимических испытаний обнаружен положительный эффект замещения доли титана ванадием на циклические и мощностные характеристики $\text{TiO}_2(\text{B})$ как анода литий-ионного аккумулятора. В частности, после 100 циклов заряда/разряда при постоянной токовой нагрузке 9С обратимая ёмкость на электроде из допированного ванадием диоксида титана достигала $133 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$. Более того, V-замещенная производная $\text{TiO}_2(\text{B})$ сохраняет удельную ёмкость на уровне $114 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$ даже при высокой скорости циклирования 18С. Основными причинами такого поведения допированного $\text{TiO}_2(\text{B})$ являются:

- а) повышенная стабильность структуры при внедрении/экстракции лития;
- б) улучшенная электропроводность;
- в) облегченная диффузия и подвижность ионов Li^+ .

ACKNOWLEDGEMENTS

For technical guiding of XRD experiments, the authors are grateful to colleagues: PhD Andrei V. Gerasimenko and PhD Taisiya A. Kaidalova. This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 19-73-10017). The XRD data were collected under encouragement of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. 0205-2019-0005) using equipment of Core Faculty “Far Eastern Center of Structural Investigations” (Vladivostok, Russia).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li Y., Shen J., Li J., Liu S., Yu D., Xu R., Fu W.-F., Lv X.-J. Constructing a novel strategy for carbon-doped TiO_2 multiple-phase nanocomposites toward superior electrochemical performance for lithium ion batteries and the hydrogen evolution reaction // J. Mater. Chem. A. 2017. Vol. 5. P. 7055–7063. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7TA01184A>
2. Chen C., Hu X., Zhang B., Miao L., Huang Y. Architectural design and phase engineering of N/B-codoped $\text{TiO}_2(\text{B})$ /anatase nanotube assemblies for high-rate and long-life lithium storage // J. Mater. Chem. A. 2015. Vol. 3. P. 22591–22598. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA06884C>
3. Fehse M., Ventosa E. Is $\text{TiO}_2(\text{B})$ the future of titanium-based battery materials? // ChemPlusChem. 2015. Vol. 80. P. 785–795. DOI: <https://doi.org/10.1002/cplu.201500038>
4. Lewis C. S., Ru Li Y., 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>
5. Dylla A. G., Henkelman G., Stevenson K. J. Lithium insertion in nanostructured TiO₂(B) architectures // *Acc. Chem. Res.* 2013. Vol. 46. P. 1104–1112. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar300176y>
 6. Yan W., Zou Y., Zhou H., Wang L., Meng X. Synergistic effect of sodium ions and fluoride ions on synthesis of pure-phase TiO₂(B) nanorings // *J. Nanopart. Res.* 2017. Vol. 19. Article ID 192. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-017-3889-4>
 7. Dylla A. G., Xiao P., Henkelman G., Stevenson K. J. Morphological dependence of lithium insertion in nanocrystalline TiO₂(B) nanoparticles and nanosheets // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. Vol. 3. P. 2015–2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/jz300766a>
 8. Zukalová M., Kalbáč M., Kavan L., Exnar I., Graetzel M. Pseudocapacitive lithium storage in TiO₂(B) // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17. P. 1248–1255. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm048249t>
 9. Cao M., Tao L., Lv X., Bu Y., Li M., Yin H., Zhu M., Zhong Z., Shen Y., Wang M. Phosphorus-doped TiO₂-B nanowire arrays boosting robust pseudocapacitive properties for lithium storage // *J. Power Sources.* 2018. Vol. 396. P. 327–334. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.06.012>
 10. Huang J. P., Yuan D. D., Zhang H. Z., Cao Y. L., Li G. R., Yang H. X., Gao X. P. Electrochemical sodium storage of TiO₂(B) nanotubes for sodium ion batteries // *RSC Adv.* 2013. Vol. 3. P. 12593–12597. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3RA42413H>
 11. Иванищев А. В. Подходы к созданию электродов на основе интеркаляционных соединений лития // *Электрохимическая энергетика.* 2018. Т. 18, № 2. С. 51–76. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-2-51-76>
 12. Meng Y., Wang D., Wei Y., Zhu K., Zhao Y., Bian X., Du F., Liu B., Gao Y., Chen G. Competition between insertion of Li⁺ and Mg²⁺: An example of TiO₂-B nanowires for Mg rechargeable batteries and Li⁺/Mg²⁺ hybrid-ion batteries // *J. Power Sources.* 2017. Vol. 346. P. 134–142. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.033>
 13. Liu Y., Guo M., Liu Z., Wei Q., Wei M. Rapid and facile synthesis of hierarchically mesoporous TiO₂-B with enhanced reversible capacity and rate capability // *J. Mater. Chem. A.* 2018. Vol. 6. P. 1196–1200. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7TA09264D>
 14. Zhang Z., Zhou Z., Nie S., Wang H., Peng H., Li G., Chen K. Flower-like hydrogenated TiO₂(B) nanostructures as anode materials for high-performance lithium ion batteries // *J. Power Sources.* 2014. Vol. 267. P. 388–393. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.121>
 15. Ventosa E., Mei B., Xia W., Muhler M., Schuhmann W. TiO₂(B)/anatase composites synthesized by spray drying as high performance negative electrode material in Li-Ion batteries // *ChemSusChem.* 2013. Vol. 6. P. 1312–1315. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201300439>
 16. Grosjean R., Fehse M., Pigeot-Remy S., Stievano L., Monconduit L., Cassaignon S. Facile synthetic route towards nanostructured Fe–TiO₂(B), used as negative electrode for Li-ion batteries // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 278. P. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.032>
 17. Zhang Y., Meng Y., Zhu K., Qiu H., Ju Y., Gao Y., Du F., Zou B., Chen G., Wei Y. Copper-doped titanium dioxide bronze nanowires with superior high rate capability for lithium ion batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. Vol. 8. P. 7957–7965. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsmi.5b10766>
 18. Amirsalehi M., Askari M. Influence of vanadium, cobalt-codoping on electrochemical performance of titanium dioxide bronze nanobelts used as lithium ion battery anodes // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2018. Vol. 29. Article ID 13068. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9429-x>
 19. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: General features // *Z. Kristallogr.* 2014. Vol. 229. P. 345–352. DOI: <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
 20. Кузнецов Ф. А., Воронков М. Г., Борисов В. О., Смирнова Т. П. Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для наноэлектроники. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2013. 177 с.
 21. Сафьянова Л. В., Тимаева О. И., Кузьмичева Г. М., Лобанова Н. А., Чумаков Р. Г., Храмов Е. В., Терехова Р. П., Садовская Н. В. Стабилизированные наночастицы диоксида титана: получение, физико-химические, фотокаталитические и антимикробные свойства // *Российские нанотехнологии.* 2019. Т. 14, № 5–6. С. 19–30. DOI: <https://doi.org/10.21517/1992-7223-2019-5-6-19-3>
 22. Shabalina A., Fakhrutdinova E., Chen Y.-W., Lapin I. Preparation of gold-modified F₁₂N-TiO₂ visible light photocatalysts and their structural features comparative analysis // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2015. Vol. 75. P. 617–624. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3732-2>
 23. Xie J., Jiang D., Chen M., Li D., Zhu J., Lu X., Yan C. Preparation and characterization of monodisperse Ce-doped TiO₂ microspheres with visible light photocatalytic activity // *Colloids Surf., A.* 2010. Vol. 372. P. 107–114. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.09.037>
 24. Opra D. P., Gnedkov S. V., Sinebryukhov S. L., Voit E. I., Sokolov A. A., Ustinov A. Yu., Zheleznov V. V. Zr⁴⁺/F⁻ co-doped TiO₂(anatase) as high performance anode material for lithium-ion battery // *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 2018. Vol. 28. P. 542–547. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pnsC.2018.08.001>
 25. Lucassen F., Koch-Müller M., Taran M., Franz G. Coupled H and Nb, Cr, and V trace element behavior in synthetic rutile at 600°C, 400 MPa

and possible geological application // *Am. Mineral.* 2013. Vol. 98. P. 7–18. DOI: <https://doi.org/10.2138/am.2013.4183>

26. *Benjwal P., Kar K. K.* Removal of methylene blue from wastewater under a low power irradiation source by Zn, Mn co-doped TiO₂ photocatalysts // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 98166–98176. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA19353B>

27. *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. Clust. Sci.* 2018. Vol. 29. P. 1255–1267. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1437-8>

28. *Silversmit G., Depla D., Poelman H., Marin G. B., De Gryse R.* Determination of the V 2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V⁵⁺ to V⁰⁺) // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2004. Vol. 135. P. 167–175. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elspeC.2004.03.004>

29. *Qiao H., Zhu X., Zheng Z., Liu L., Zhang L.* Synthesis of V₃O₇·H₂O nanobelts as cathode materials for lithium-ion batteries // *Electrochem. Commun.* 2006. Vol. 8. P. 21–26. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.10.021>

30. *Li G., Pang S., Wang Z., Peng H., Zhang Z.* Synthesis of H₂V₃O₈ single-crystal nanobelts // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. P. 2060–2063. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.200400967>

31. *Lei Y., Li J., Wang Z., Sun J., Chen F., Liu H., Ma X., Liu Z.* Atomic-scale investigation of new phase transformation process in TiO₂ nanofibers // *Nanoscale.* 2017. Vol. 9. P. 4601–4609. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6NR08046D>

32. *Cai Y., Wang H.-E., Huang S.-Z., Jin J., Wang C., Yu Y., Li Y., Su B.-L.* Hierarchical nanotube-constructed porous TiO₂-B spheres for high performance lithium ion batteries // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. Article ID 11557. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep11557>

33. *Qu J., Cloud J. E., Yang Y., Ding J., Yuan N.* Synthesis of nanoparticles-deposited double-walled TiO₂-B nanotubes with enhanced performance

for lithium-ion batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. Vol. 6. P. 22199–22208. DOI: <https://doi.org/10.1021/am505893q>

34. *Hu H., Yu L., Gao X., Lin Z., Lou X. W. (D.)* Hierarchical tubular structures constructed from ultrathin TiO₂(B) nanosheets for highly reversible lithium storage // *Energy Environ. Sci.* 2015. Vol. 8. P. 1480–1483. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5EE00101C>

35. *Коленько Ю. В.* Синтез нанокристаллических материалов на основе диоксида титана с использованием гидротермальных и сверхкритических растворов : дис. ... канд. хим. наук / Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова. М., 2004. 161 с.

36. *Li X., Li M., Liang J., Wang X., Yu K.* Growth mechanism of hollow TiO₂(B) nanocrystals as powerful application in lithium-ion batteries // *J. Alloy. Compd.* 2016. Vol. 681. P. 471–476. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.086>

37. *Beuvier T., Richard-Plouet M., Le Granvalet-Mancini M., Brousse T., Crosnier O., Brohan L.* TiO₂(B) nanoribbons as negative electrode material for lithium ion batteries with high rate performance // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49. P. 8457–8464. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic1010192>

38. *Madian M., Eychmüller A., Giebeler L.* Current Advances in TiO₂-based nanostructure electrodes for high performance lithium ion batteries // *Batteries.* 2018. Vol. 4. Article ID 7. DOI: <https://doi.org/10.3390/batteries4010007>

39. *Zhang Y., Fu Q., Xu Q., Yan X., Zhang R., Guo Z., Du F., Wei Y., Zhang D., Chen G.* Improved electrochemical performance of nitrogen doped TiO₂-B nanowires as anode materials for Li-ion batteries // *Nanoscale.* 2015. Vol. 7. P. 12215–12224. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5NR02457A>

40. *Опра Д. П., Гнеденков С. В., Синебрюхов С. Л., Устинов А. Ю., Подгорбунский А. Б., Соколов А. А.* Влияние изовалентного допирования ионами Zr⁴⁺ на электрохимическое поведение TiO₂(B) // *Журн. неорг. химии.* 2019. Т. 64, № 5. С. 553–562. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0044457X19050143>

REFERENCES

1. *Li Y., Shen J., Li J., Liu S., Yu D., Xu R., Fu W.-F., Lv X.-J.* Constructing a novel strategy for carbon-doped TiO₂ multiple-phase nanocomposites toward superior electrochemical performance for lithium ion batteries and the hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, pp. 7055–7063. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7TA01184A>

2. *Chen C., Hu X., Zhang B., Miao L., Huang Y.* Architectural design and phase engineering of N/B-codoped TiO₂(B)/anatase nanotube assemblies for high-rate and long-life lithium storage. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 22591–22598. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA06884C>

3. *Fehse M., Ventosa E.* Is TiO₂(B) the future of titanium-based battery materials? *ChemPlusChem*, 2015, vol. 80, pp. 785–795. DOI: <https://doi.org/10.1002/cplu.201500038>

4. *Lewis C. S., Ru Li Y., 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>

5. *Dylla A. G., Henkelman G., Stevenson K. J.* Lithium insertion in nanostructured TiO₂(B)

- architectures. *Acc. Chem. Res.*, 2013, vol. 46, pp. 1104–1112. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar300176y>
6. Yan W., Zou Y., Zhou H., Wang L., Meng X. Synergistic effect of sodium ions and fluoride ions on synthesis of pure-phase TiO₂(B) nanorings. *J. Nanopart. Res.*, 2017, vol. 19, article ID 192. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-017-3889-4>
7. Dylla A. G., Xiao P., Henkelman G., Stevenson K. J. Morphological dependence of lithium insertion in nanocrystalline TiO₂(B) nanoparticles and nanosheets. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, vol. 3, pp. 2015–2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/jz300766a>
8. Zukalová M., Kalbáč M., Kavan L., Exnar I., Graetzel M. Pseudocapacitive lithium storage in TiO₂(B). *Chem. Mater.*, 2005, vol. 17, pp. 1248–1255. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm048249t>
9. Cao M., Tao L., Lv X., Bu Y., Li M., Yin H., Zhu M., Zhong Z., Shen Y., Wang M. Phosphorus-doped TiO₂-B nanowire arrays boosting robust pseudocapacitive properties for lithium storage. *J. Power Sources*, 2018, vol. 396, pp. 327–334. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.06.012>
10. Huang J. P., Yuan D. D., Zhang H. Z., Cao Y. L., Li G. R., Yang H. X., Gao X. P. Electrochemical sodium storage of TiO₂(B) nanotubes for sodium ion batteries. *RSC Adv.*, 2013, vol. 3, pp. 12593–12597. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3RA42413H>
11. Ivanishchev A. V. Approaches to the creation of electrodes based on lithium intercalation compounds. *Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 51–76 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-2-51-76>
12. Meng Y., Wang D., Wei Y., Zhu K., Zhao Y., Bian X., Du F., Liu B., Gao Y., Chen G. Competition between insertion of Li⁺ and Mg²⁺: An example of TiO₂-B nanowires for Mg rechargeable batteries and Li⁺/Mg²⁺ hybrid-ion batteries. *J. Power Sources*, 2017, vol. 346, pp. 134–142. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.033>
13. Liu Y., Guo M., Liu Z., Wei Q., Wei M. Rapid and facile synthesis of hierarchically mesoporous TiO₂-B with enhanced reversible capacity and rate capability. *J. Mater. Chem. A*, 2018, vol. 6, pp. 1196–1200. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7TA09264D>
14. Zhang Z., Zhou Z., Nie S., Wang H., Peng H., Li G., Chen K. Flower-like hydrogenated TiO₂(B) nanostructures as anode materials for high-performance lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 267, pp. 388–393. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.121>
15. Ventosa E., Mei B., Xia W., Muhler M., Schuhmann W. TiO₂(B) / anatase composites synthesized by spray drying as high performance negative electrode material in Li-Ion batteries. *ChemSusChem*, 2013, vol. 6, pp. 1312–1315. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201300439>
16. Grosjean R., Fehse M., Pigeot-Remy S., Stievano L., Monconduit L., Cassaignon S. Facile synthetic route towards nanostructured Fe–TiO₂(B), used as negative electrode for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 278, pp. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.032>
17. Zhang Y., Meng Y., Zhu K., Qiu H., Ju Y., Gao Y., Du F., Zou B., Chen G., Wei Y. Copper-doped titanium dioxide bronze nanowires with superior high rate capability for lithium ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, pp. 7957–7965. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10766>
18. Amirsalehi M., Askari M. Influence of vanadium, cobalt-codoping on electrochemical performance of titanium dioxide bronze nanobelts used as lithium ion battery anodes. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2018, vol. 29, article ID 13068. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9429-x>
19. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: General features. *Z. Kristallogr.*, 2014, vol. 229, pp. 345–352. DOI: <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
20. Kuznetsov F. A., Voronkov M. G., Borisov V. O., Smirnova T. P. *Fundamental bases of chemical vapour deposition processes of films and structures for nanoelectronics*. Novosibirsk, Izdatel'stvo SO RAN, 2013. 177 p. (in Russian).
21. Safyanova L. V., Timaeva O. I., Kuz'micheva G. M., Lobanova N. A., Chumakov R. G., Khramov E. V., Terekhova R. P., Sadovskaya N. V. Stabilized titanium dioxide nanoparticles: production, physicochemical, photocatalytic and antimicrobial properties. *Russ. Nanotechnol.*, 2019, vol. 14, no. 5–6, pp. 19–30. DOI: <https://doi.org/10.21517/1992-7223-2019-5-6-19-3> (in Russian).
22. Shabalina A., Fakhrutdinova E., Chen Y.-W., Lapin I. Preparation of gold-modified F₁₂N-TiO₂ visible light photocatalysts and their structural features comparative analysis. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2015, vol. 75, pp. 617–624. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3732-2>
23. Xie J., Jiang D., Chen M., Li D., Zhu J., Lu X., Yan C. Preparation and characterization of monodisperse Ce-doped TiO₂ microspheres with visible light photocatalytic activity. *Colloids Surf., A*, 2010, vol. 372, pp. 107–114. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.09.037>
24. Opra D. P., Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Voit E. I., Sokolov A. A., Ustinov A. Yu., Zhelezov V. V. Zr⁴⁺ / F⁻ co-doped TiO₂(anatase) as high performance anode material for lithium-ion battery. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, 2018, vol. 28, pp. 542–547. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pnsC.2018.08.001>
25. Lucassen F., Koch-Müller M., Taran M., Franz G. Coupled H and Nb, Cr, and V trace element behavior in synthetic rutile at 600°C, 400 MPa and possible geological application. *Am. Mineral.*, 2013, vol. 98, pp. 7–18. DOI: <https://doi.org/10.2138/am.2013.4183>
26. Benjwal P., Kar K. K. Removal of methylene blue from wastewater under a low power irradiation

source by Zn, Mn co-doped TiO₂ photocatalysts. *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, pp. 98166–98176. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA19353B>

27. 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. Clust. Sci.*, 2018, vol. 29, pp. 1255–1267. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1437-8>

28. Silversmit G., Depla D., Poelman H., Marin G. B., De Gryse R. Determination of the V 2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V⁵⁺ to V⁰⁺). *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2004, vol. 135, pp. 167–175. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elspeC.2004.03.004>

29. Qiao H., Zhu X., Zheng Z., Liu L., Zhang L. Synthesis of V₃O₇·H₂O nanobelts as cathode materials for lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 2006, vol. 8, pp. 21–26. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.10.021>

30. Li G., Pang S., Wang Z., Peng H., Zhang Z. Synthesis of H₂V₃O₈ single-crystal nanobelts. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, pp. 2060–2063. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejiC.200400967>

31. Lei Y., Li J., Wang Z., Sun J., Chen F., Liu H., Ma X., Liu Z. Atomic-scale investigation of new phase transformation process in TiO₂ nanofibers. *Nanoscale*, 2017, vol. 9, pp. 4601–4609. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6NR08046D>

32. Cai Y., Wang H.-E., Huang S.-Z., Jin J., Wang C., Yu Y., Li Y., Su B.-L. Hierarchical nanotube-constructed porous TiO₂-B spheres for high performance lithium ion batteries. *Sci. Rep.*, 2015, vol. 5, article ID 11557. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep11557>

33. Qu J., Cloud J. E., Yang Y., Ding J., Yuan N. Synthesis of nanoparticles-deposited double-walled TiO₂-B nanotubes with enhanced performance for lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014,

vol. 6, pp. 22199–22208. DOI: <https://doi.org/10.1021/am505893q>

34. Hu H., Yu L., Gao X., Lin Z., Lou X. W. (D.) Hierarchical tubular structures constructed from ultrathin TiO₂(B) nanosheets for highly reversible lithium storage. *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 8, pp. 1480–1483. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5EE00101C>

35. Kolen'ko Yu. V. *Synthesis of titanium dioxide nanocrystalline materials using hydrothermal and supercritical solutions*. Diss. Cand. Sci. (Chem.). Moscow, 2004. 161 p. (in Russian).

36. Li X., Li M., Liang J., Wang X., Yu K. Growth mechanism of hollow TiO₂(B) nanocrystals as powerful application in lithium-ion batteries. *J. Alloy. Compd.*, 2016, vol. 681, pp. 471–476. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.086>

37. Beuvier T., Richard-Plouet M., Le Granvalet-Mancini M., Brousse T., Crosnier O., Brohan L. TiO₂(B) nanoribbons as negative electrode material for lithium ion batteries with high rate performance. *Inorg. Chem.*, 2010, vol. 49, pp. 8457–8464. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic1010192>

38. Madian M., Eychmüller A., Giebeler L. Current Advances in TiO₂-based nanostructure electrodes for high performance lithium ion batteries. *Batteries*, 2018, vol. 4, article ID 7. DOI: <https://doi.org/10.3390/batteries4010007>

39. Zhang Y., Fu Q., Xu Q., Yan X., Zhang R., Guo Z., Du F., Wei Y., Zhang D., Chen G. Improved electrochemical performance of nitrogen doped TiO₂-B nanowires as anode materials for Li-ion batteries. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, pp. 12215–12224. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5NR02457A>

40. Opra D. P., Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Ustinov A. Yu., Podgorbunsky A. B., Sokolov A. A. Effect of isovalent doping by Zr⁴⁺ ions on the electrochemical behavior of TiO₂(B). *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2019, vol. 64, no. 5, pp. 680–687. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0044457X19050143>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Опра Денис Павлович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7 (924) 252-68-96, e-mail: dZopra@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) 231-18-89, 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) 221-53-45, e-mail: sls@ich.dvo.ru

Соколов Александр Александрович – младший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7 (914) 691-31-03, e-mail: alexsokol90@mail.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) 486-16-53, e-mail: pab@ich.dvo.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

Машталяр Дмитрий Валерьевич – кандидат технических наук, заведующий лабораторией, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7 (908) 440-47-88, e-mail: madiva@inbox.ru

Устинов Александр Юрьевич – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток. Служебный тел.: +7 (914) 687-33-07, e-mail: all_vl@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Опра Д. П., Гнеденков С. В., Синебрюхов С. Л., Соколов А. А., Подгорбунский А. Б., Курявый В. Г., Майоров В. Ю., Машталяр Д. В., Устинов А. Ю. Допированный ванадием диоксид титана со структурой бронз как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов с улучшенными циклическими и мощностными характеристиками // *Электрохимическая энергетика*. 2020. Т. 20, № 1. С. 3–19. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-3-19>

For citation

Opra D. P., Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Sokolov A. A., Podgorbunsky A. B., Kuryavyi V. G., Mayorov V. Yu., Mashtalyar D. V., Ustinov A. Yu. Vanadium-Doped Bronze Titanium Dioxide as Anode Material for Lithium-ion Batteries with Enhanced Cycleability and Rate Performance. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 1, pp. 3–19 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-3-19>