

УДК 544.643

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ КОМПОЗИТНЫЙ АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ TiO₂–TiOF₂ ДЛЯ Li-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

С. В. Гнеденков, Д. П. Опра, В. Г. Курявый, С. Л. Синебрюхов, А. Ю. Устинов, В. И. Сергиенко

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

✉ E-mail: ayacks@mail.ru

Поступила в редакцию 04.06.14 г.

Методом импульсного высоковольтного разряда в результате деструкции в плазме титановых электродов и политетрафторэтилена синтезирован наноструктурированный композит TiO₂–TiOF₂. С помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, методов инфракрасной, рентгеновской фотоэлектронной и рамановской спектроскопии изучены физико-химические характеристики композита. Установлено, что TiO₂–TiOF₂ представляет собой пористую структуру, включающую нанокристаллиты размером 40–200 нм. Диаметр пор варьируется от 3 до 5 нм. Возможность использования наноструктурированного TiO₂–TiOF₂ в качестве анодного материала Li-ионного аккумулятора оценена по результатам гальваностатического заряда–разряда и циклической вольтамперометрии. Ёмкость Li/TiO₂–TiOF₂, реализованная в ходе разряда первого цикла при плотности тока 20 мА/г, составила 1370 мА·ч/г, что превышает (вследствие присутствия TiO₂) теоретическую ёмкость TiOF₂. 20-кратное циклирование Li/TiO₂–TiOF₂ в диапазоне от 3 до 0.005 В позволило достичь 205 мА·ч/г.

Ключевые слова: оксифторид титана, диоксид титана, Li-ионный аккумулятор, наноструктурированный материал.

NANOSTRUCTURED TiO₂–TiOF₂ COMPOSITE AS ANODE MATERIAL FOR Li-ION BATTERY

S. V. Gnedenkov, D. P. Opra ✉, V. G. Kuryavyi, S. L. Sinebryukhov, A. Yu. Ustinov, V. I. Sergienko

*Institute of Chemistry of Far-Eastern Branch of Russian Academy of Sciences,
159d, 100-letiya Vladivostoka ave., Vladivostok, 690022, Russia*

✉ E-mail: ayacks@mail.ru

Received 04.06.14

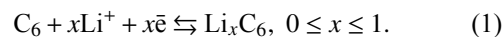
TiO₂–TiOF₂ composite has been synthesized in plasma by the unique method of pulsed high-voltage discharge due to the destruction of Ti electrodes and polytetrafluoroethylene wire. TiO₂–TiOF₂ features have been investigated by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, energy-dispersive X-ray analysis, Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. It has been shown that composite with a porous surface morphology includes the nanocrystallites of sizes ranging from 40 to 200 nm. The average diameter of the pore is 3–5 nm. Electrochemical characterization of the nanostructured porous TiO₂–TiOF₂ composite was carried out in view of its application as an anode-active material for Li-ion battery. The initial high specific capacity of the composite is equal up to 1370 mAh g⁻¹ at a rate of 20 mA g⁻¹. It is higher (due to the TiO₂ presence) in comparison with up-to-date TiOF₂ anode materials. Galvanostatic charge–discharge cycling of the Li/TiO₂–TiOF₂ cell in the range of 3.0–0.005 V yields 205 mAh g⁻¹ after 20 cycles.

Key words: titanium oxyfluoride; titanium dioxide; Li-ion battery; nanostructured material.

ВВЕДЕНИЕ

Обладающие уникальными электрическими и эксплуатационными характеристиками Li-ионные аккумуляторы (ЛИА) вносят существенный вклад в обеспечение электропитанием целого ряда технических устройств. По мнению экспертов, прогресс в области автотранспортных средств с гибридным и электрическим приводом, портативной техники, оборудования космического, военного и специального назначений, требующих автономного электропитания, в существенной мере определяется разработкой эффективных электродных материалов для ЛИА [1–4]. Традиционный углеродный анодный материал

ЛИА характеризуется доступностью, относительно невысоким изменением объёмной структуры в процессе циклирования (около 9–10%), теоретической ёмкостью, равной 372 мА·ч/г:



Однако реализуемая на практике ёмкость углеродного анодного материала не превышает 250–300 мА·ч/г. Кроме того, интеркалированный ионами лития углеродный материал Li_xC₆ представляет собой высокоактивное соединение, способное реагировать с компонентами электролитной системы ЛИА. Потенциал Li_xC₆ близок к 0.2 В (относительно Li⁺/Li), следствием чего является недостаточ-

ная безопасность ЛИА в процессе заряда (особенно при повышенных плотностях тока), определяющаяся способностью металлического лития формировать дендриты на поверхности анодного материала [5–9].

Согласно [10–13] перспективными анодными материалами для ЛИА являются наноструктурированные соединения на основе титана, как, например, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, TiO_2 и TiOF_2 . В то же время высокая себестоимость синтеза, агломерация наночастиц и пр. ограничивают возможность использования Ti-содержащих соединений в качестве альтернативы углеродному анодному материалу.

В настоящей работе представлен оригинальный, доступный способ синтеза наноструктурированного композита $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$ методом импульсного высоковольтного разряда в результате деструкции в плазме титановых электродов и политетрафторэтилена. Исследованы электрохимические характеристики $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$, оценена перспективность его использования в качестве анодного материала Li-ионного аккумулятора.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

1.1. Синтез $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$

$\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$ синтезирован в процессе деструкции титановых электродов и политетрафторэтилена в плазме импульсного высоковольтного разряда [14, 15]. В частности, к титановым электродам диаметром 1 мм, разнесённым на расстояние 3 мм относительно друг друга, в условиях воздушной среды при атмосферном давлении от внешнего источника напряжения прикладывалась разность потенциалов в форме импульсного высоковольтного сигнала амплитудой 9 кВ, с длительностью импульсов 100 мкс и частотой их следования 2000 Гц. Результатом являлось возникновение явления плазменного шнура между титановыми электродами. При введении в плазму импульсного высоковольтного разряда политетрафторэтилена на электродах наблюдалось протекание интенсивного процесса, сопровождающегося обильным выделением парогазовой фазы. $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$, имеющий вид порошкообразного вещества светло-серого цвета, был получен посредством конденсации парогазовой фазы на поверхности подложки, изготовленной из кварцевого стекла.

1.2. Физико-химические исследования

Анализ морфологической структуры материала $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$ осуществляли методом сканирующей

электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония). Размер частиц $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$ определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) на универсальном анализаторе Malvern Zetasizer Nano ZS (Великобритания). Образец диспергировали в дистиллированной H_2O в присутствии лаурилсульфата натрия (при концентрации 0.1 г/л) при помощи ультразвукового гомогенизатора Bandelin HD 3200 (ФРГ). Наличие в $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$ кристаллических фаз контролировали посредством рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 Advance (ФРГ) в CuK_α -излучении. Соотнесение полос проводили с привлечением программного обеспечения EVA в соответствии с базой данных PDF-2 (2006 г. выпуска). Инфракрасные (ИК) спектры поглощения регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Equinox 55S (ФРГ) в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Пробоподготовку производили прессованием проб, включающих калия бромид. Соотношение кристаллографических фаз в $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$ оценивали с привлечением системы конфокальной рамановской отображающей спектроскопии WITec Alpha 500 (ФРГ) с длиной волны лазера 531.8 нм. Химический состав $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$ исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью комплекса SPECS (ФРГ) на основе 150-миллиметрового полусферического электростатического анализатора. Возбуждение электронов осуществляли MgK_α -излучением. Калибровку значений энергий связи проводили по линии C 1s углеводов, соответствующей 285.0 эВ.

1.3. Электрохимические исследования

Электродная масса была получена путём смешивания в *N*-метилпирролидоне 80 мас.% активного компонента (порошкообразного $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$), 10 мас.% электропроводной добавки (ацетиленовой сажи) и 10 мас.% связующего вещества (поливинилиденфторида). Компоненты дозировали с использованием высокоточных весов Shimadzu AUW120D (Япония). Гомогенизацию смеси осуществляли с использованием магнитной мешалки IKA C-MAG HS 7 (КНР) в течение 12 ч при скорости 250 об./мин. Пасту на медный токосъёмник (толщина 10 мкм) наносили с помощью автоматического устройства MTI EQ-AFA-I (США). Электродную пластину подвергали сушке в вакуумной печи MTI DZF-6020-110P (США) при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 ч. Рабочие электроды диаметром 1.5 см вырубали из электродной пластины с привлечением устройства MTI EQ-T06-Disc (США). Толщина типичного положительного электрода составляла 70 мкм. Содержание активно-

го вещества на 1 см^2 электрода составляло приблизительно 3 мг.

В качестве ячейки для сборки $\text{Li}/\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$ использовали двухэлектродное устройство MTI STC-19 (США). Источник тока изготавливали в сухом боксе Plas-Labs 890-NB (США) в атмосфере аргона. Диск металлического лития толщиной 0.1 мм был использован в качестве как противоиэлектрода, так и электрода сравнения. Электролит представлял собой 1М раствор тетрафторбората лития LiBF_4 в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана в соотношении 3:1. Сепаратор, изготовленный из полипропиленового нетканого материала, прокладывали между литиевым анодом и катодом для предотвращения короткого замыкания. Релаксация систем после сборки для стабилизации напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) составляла не менее 10 ч.

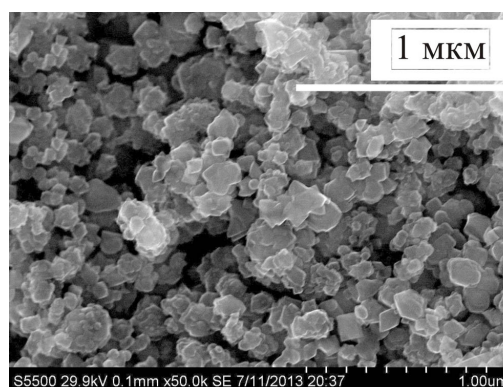
Испытания $\text{Li}/\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$ проводили при стандартных климатических условиях с использованием системы Solartron Analytical Celltest System (Великобритания), включающей потенциостат/гальваностат 1470E и анализатор частотного отклика FRA 1455. Работоспособность электрохимической системы оценивали посредством гальваностатического заряда-разряда при плотности тока 20 мА/г в диапазоне от 3 до 0.005 В в течение 20 циклов. За основные критерии качества катодного материала были приняты удельная ёмкость, напряжение (относительно Li^+/Li) и стабильность циклирования. Исследование электрохимического поведения композитного материала $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$ методом циклической вольтамперометрии (ЦВ) осуществляли при скорости 100 мкВ/с в диапазоне от 3 до 0.005 В в течение 3 циклов.

Для получения достоверных результатов измерения проводили на 5 однотипных ячейках.

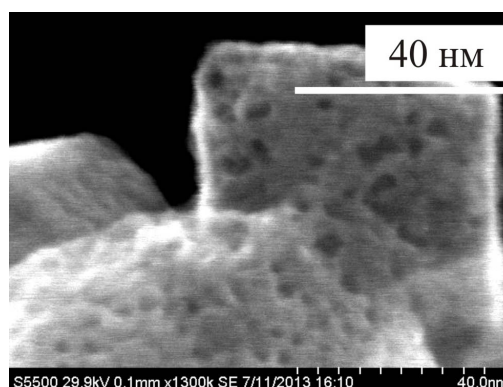
2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Строение и состав $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$

Результаты исследования композита $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$ методом СЭМ показывают, что материал состоит из кристаллических наночастиц (рис. 1). Размеры образующих материал частиц меняются в пределах от 40 до 200 нм. Изучение микроструктуры $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$ при увеличении в $13 \cdot 10^5$ раз показывает наличие на поверхности образца пор диаметром от 3 до 5 нм. Согласно методу ДРС (рис. 2) размер основной массы частиц $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$ составляет 140 ± 10 нм. В то же время полученные данные отражают присутствие в образце некоторого количества агломератов, имеющих диаметр около 440 ± 40 нм.



a



б

Рис. 1. СЭМ изображения $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$, полученные при увеличении: *a* – $5 \cdot 10^4$ раз; *б* – $13 \cdot 10^5$ раз

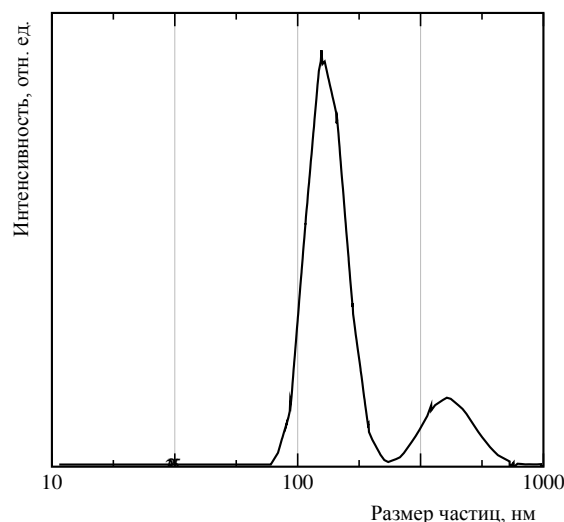


Рис. 2. Анализ размера частиц $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$ методом ДРС

Рентгенофазовый анализ порошкообразного $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$ (рис. 3) показывает наличие в анализируемой пробе кристаллических фаз, соответствующих TiOF_2 (JCPDS № 01-077-0132) и оксиду титана в анатазной (JCPDS № 01-073-1764) и рутильной (JCPDS № 01-089-4920) модификациях [16–18].

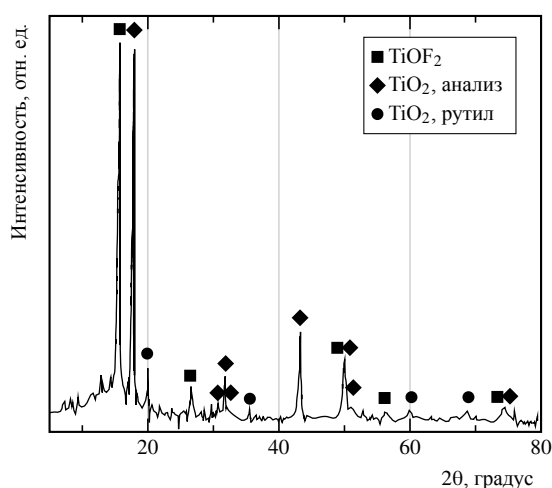


Рис. 3. Рентгенофазовый анализ $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$

Данные в диапазоне $400\text{--}400\text{ см}^{-1}$, полученные методом инфракрасной спектроскопии (рис 4), показывают, что в спектре $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$ выделяются несколько полос в диапазоне от 400 до 800 см^{-1} , свойственных колебаниям связей Ti-O и Ti-O-Ti в TiO_2 [19]. Полоса в области от 800 до 1000 см^{-1} соответствует ИК сигналу оксифторида титана [20, 21]. В ИК-спектре присутствуют также полосы с максимумами при 1630 и 3420 см^{-1} , отвечающие колебаниям O-H связей, относящихся к адсорбированной веществу H_2O [19, 21]. Таким образом, данные ИК подтверждают наличие в материале фаз TiO_2 и TiOF_2 и согласуются с РФА-данными.

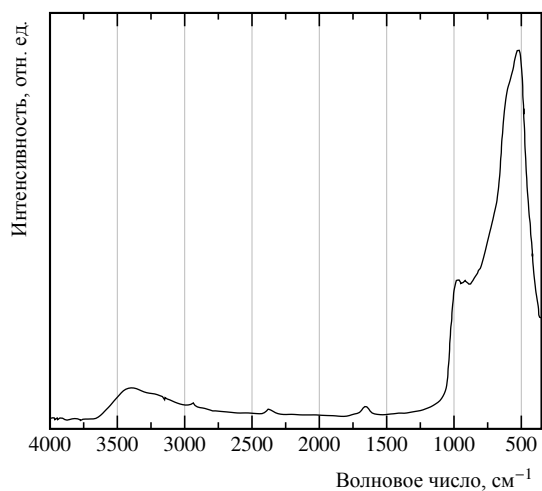


Рис. 4. ИК-спектр $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$

Согласно [22] для спектра комбинационного рассеяния (КР) анатаза характерно наличие трёх E_g -пиков, проявляющихся при 144 , 197 и 639 см^{-1} , двух B_{1g} -пиков – при 399 и 519 см^{-1} и A_{1g} -пика – около 513 см^{-1} . При этом в [23] отмечается, что пики, расположенные вблизи 513 и 519 см^{-1} , разрешаются лишь при низкой температуре, а линия

при 197 см^{-1} характеризуется малой интенсивностью. В КР-спектре рутила активны четыре линии, а именно B_{1g} , B_{2g} , E_g и A_{1g} проявляющиеся при 143 , 235 , 447 , и 612 см^{-1} соответственно [24]. Набор КР-пиков оксифторида титана изучен в [25]. Таким образом, полученные методом КР-спектроскопии данные (рис. 5) однозначно указывают на наличие TiO_2 анатазной кристаллографической модификации в $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$, в то же время согласно литературным данным [24, 25] не исключено присутствие как оксифторида титана, так и рутильной фазы в составе образца.

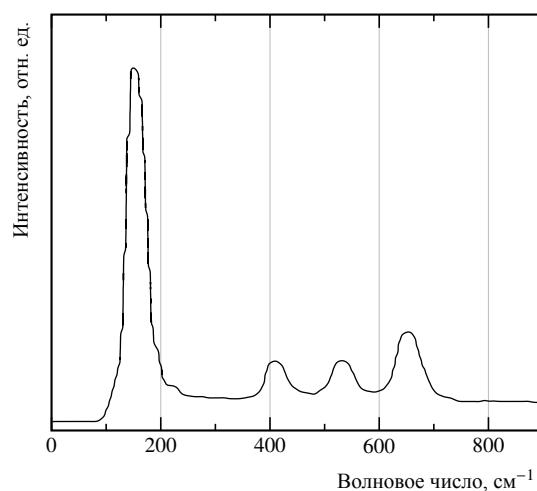


Рис. 5. КР-спектр $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$

Химический состав поверхности $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$ оценивали методом РФЭС (рис. 6, таблица). Анализ обзорного спектра (рис. 6, а) показывает наличие в составе материала следующих элементов: Ti , O , F и C . Значения энергии связи $\text{F } 1s$ (рис. 6, б) позволяют предполагать нахождение фтора в составе двух соединений. В частности, положение линии $\text{F } 1s$ при 689.0 эВ соответствует фтору, входящему в состав CF_2 -групп политетрафторэтилена [26], в то время как пик, наблюдающийся при 684.8 эВ , относится, по-видимому, к $\text{F } 1s$ -электронам оксифторида титана [27]. Спектр $\text{O } 1s$ (рис. 6, в) $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$ представлен неравномерно уширенной линией, что говорит о его многокомпонентности. Линия $\text{O } 1s$ при 533.0 эВ позволяет предполагать наличие адсорбированной воды в составе материала [28]. Энергия связи, равная 530.5 эВ , относится к $\text{O } 1s$ -электронам TiO_2 и TiOF_2 [19, 28]. Пик высокого разрешения $\text{Ti } 2p$ (рис. 6, г) с энергией связи 459.9 эВ относится к атомам титана, входящим в состав TiO_2 и TiOF_2 [19, 28]. Компьютерная обработка спектра $\text{C } 1s$ (рис. 6, д) показывает, что пик углерода состоит из нескольких компонент. Полоса $\text{C } 1s$ с энергией связи 291.9 эВ , согласно [26], соответствует атомам углерода, входящим в состав CF_2 -групп, что под-

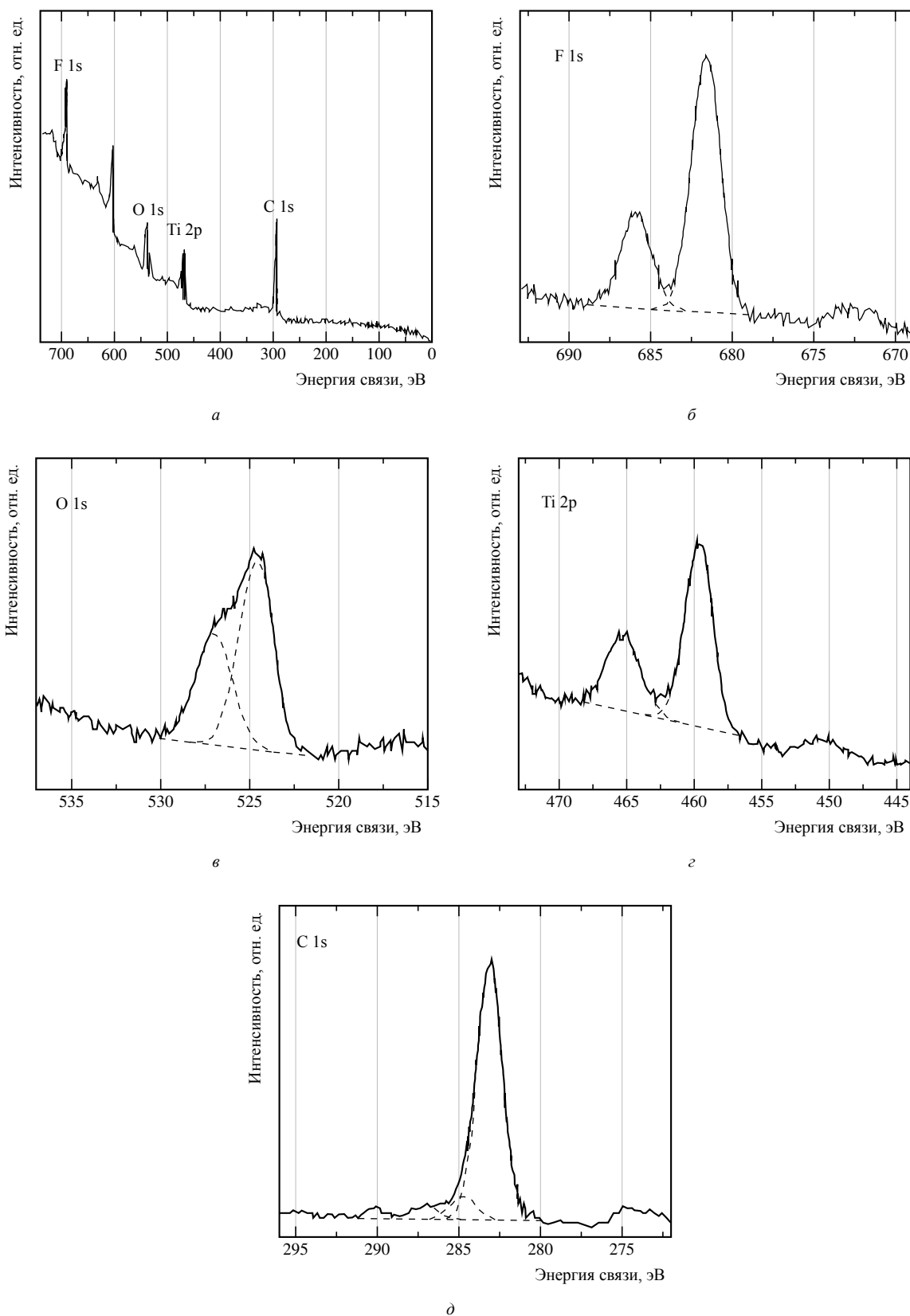


Рис. 6. РФЭС-спектры поверхности TiO₂-TiOF₂: а – обзорный, б – F 1s, в – O 1s, г – Ti 2p, д – C 1s

тверждает присутствие политетрафторэтилена в материале TiO₂-TiOF₂. Низкое содержание прекурсора в составе синтезируемого продукта указывает на примесной характер (-C₂F₄₋)_n и свидетельствует о высокой чистоте TiO₂-TiOF₂. Энергия связи, равная 288.9 и 286.6 эВ, соответствует углероду, входящему в состав C=O и C-O групп соответственно [29]. Линия при 285.0 эВ в спектре C 1s отражает наличие алифатического углерода в составе материала [19, 26].

Химический состав поверхности TiO₂-TiOF₂

Полоса	Концентрация, ат. %	Энергия связи, эВ	Соединение/ группа
F 1s	58	689.0	(-C ₂ F ₄₋) _n
	146	6848	TiOF ₂
O 1s	61	533.0	H ₂ O
	127	5305	TiO ₂ , TiOF ₂
Ti 2p	5.9	459.9	TiO ₂ , TiOF ₂
C 1s	19	2919	(-C ₂ F ₄₋) _n
	38	2889	C=O
	62	2866	C-O
	43.0	285.0	C-C

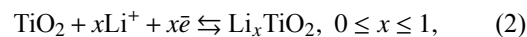
Таким образом, анализ экспериментальных данных, полученных с использованием СЭМ, РФЭС, РФА, ИК и КР, позволяет утверждать, что вещество, синтезированное в результате деструкции в плазме импульсного высоковольтного разряда титановых электродов и политетрафторэтилена, представляет собой порошкообразный композитный материал, содержащий пористые нанокристаллиты, принадлежащие TiOF₂ и TiO₂ в анатазной и рутильной модификациях.

2.2. Электрохимические характеристики Li/TiO₂-TiOF₂

Анализ результатов (рис. 7), полученных в режиме гальваностатического разряда при плотности тока 20 мА/г, показывает, что НРЦ электрохимической системы Li/TiO₂-TiOF₂ составляет приблизительно 3 В, что является типичным для TiOF₂ и TiO₂ [20, 30, 31].

Разрядный процесс 1-го цикла полувыводки Li/TiO₂-TiOF₂ характеризуется пологим участком около 2.2 В, сопровождающимся снижением напряжения до 0.9 В и выходом на протяжённое плато. Наличие нескольких стадий, по-видимому, определяется составом исследуемого материала. Известно, что потенциал интеркаляции катионов лития в TiO₂ в зависимости от кристаллографической модификации материала меняется в диапазоне от 1 до 2 В, в то время как взаимодействие катионов Li⁺ с TiOF₂ осу-

ществляется ниже 1 В [8]. Токообразующая реакция электрохимической системы Li/TiO₂ соответствует процессу



где x определяется структурой, морфологией и кристаллографической модификацией TiO₂.

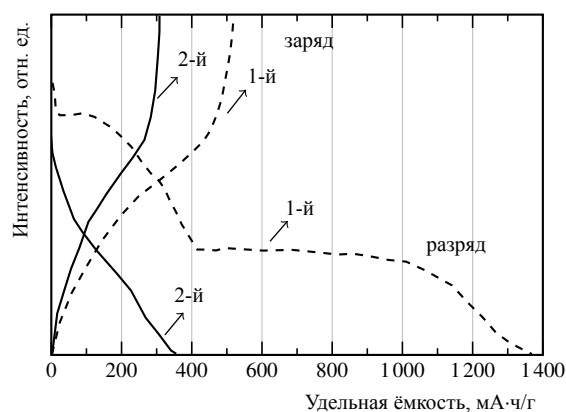


Рис. 7. Кривые заряда-разряда 1-го и 2-го циклов электрохимической системы Li/TiO₂-TiOF₂, полученные в гальваностатическом режиме при плотности тока 20 мА/г

Разрядная ёмкость 1-го цикла, полученная в диапазоне НРЦ-1 В, составила 400 мА·ч/г. В то же время максимальная теоретическая ёмкость TiO₂ относительно Li⁺/Li достигает 335 мА·ч/г. Согласно литературным данным [31], реальный разряд системы Li/TiO₂ сопровождается интеркаляцией менее 0.5 катионов Li⁺ в структурную единицу оксида титана, что продуцирует от 170 до 210 мА·ч/г. Анализ литературных данных [30] показывает, что в диапазоне от 3 до 1 В наблюдается интеркаляция около 0.5 Li⁺ в структурную единицу оксифторида титана без разрушения его кристаллической решётки. Таким образом, разрядный процесс в диапазоне НРЦ-1 В при среднем разрядном напряжении, близком к 1.5 В, по-видимому, соответствует интеркаляции катионов Li⁺ в структуру как TiO₂, так и TiOF₂.

Протяжённый участок разрядной кривой 1-го цикла в диапазоне от 1 до 0.005 В определяется, согласно литературным данным [30, 31], присутствием Li_yTiOF₂ и аморфной фазы Li_zTiOF₂. Значение максимальной теоретической ёмкости TiOF₂ (относительно Li⁺/Li) составляет 1370 мА·ч/г. Исследователи [30, 31] отмечают, что Li_zTiOF₂ в результате глубокого разряда (ниже 0.3 В) распадается на LiF и аморфную фазу Li_zTiO. Таким образом, дальнейшее циклирование Li/TiO₂-TiOF₂ осуществляется вследствие интеркаляции-деинтеркаляции Li⁺ в аморфную матрицу Li_zTiO.

Посредством гальваностатических испытаний установлено, что использование наноструктуриро-

ванного композита $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$ позволяет реализовать в ходе разрядного процесса 1-го цикла системы $\text{Li/TiO}_2\text{-TiOF}_2$ суммарную практическую ёмкость, вплоть до $1370 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$. Полученное значение превышает максимальную теоретическую ёмкость как диоксида, так и оксифторида титана и является, по-видимому, их суммой.

Заряд первого цикла полуячейки в существенной степени отличается от разряда, что связано с различным механизмом электрохимической реакции при интеркаляции и деинтеркаляции катионов лития. Напряжение ячейки последовательно растёт, перетекая при 1.8 В в плато (рис. 7). Значение ёмкости, реализованное на этапе заряда системы $\text{Li/TiO}_2\text{-TiOF}_2$, составило $520 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$. При этом эффективность 1-го цикла достигла 38% , а необратимая ёмкость – около $850 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$. Литературные данные показывают высокие значения необратимой ёмкости для ряда перспективных анодных материалов [20, 32]. Необратимые потери определяются происхождением материала, кинетическими ограничениями электрохимических реакций, разложением электролита и формированием изолирующего полифункционального слоя (ИПС), агломерацией наночастиц и пр.

Гальваностатическая разрядная кривая 2-го цикла (см. рис. 7) существенным образом отличается от результатов первоначального разряда. В то же время ход зарядных кривых 1-го и 2-го циклов идентичен. Обратимая ёмкость электрохимической системы $\text{Li/TiO}_2\text{-TiOF}_2$ в результате разряда 2-го цикла составляет $350 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$, что соответствует интеркаляции Li^+ в TiO_2 и Li_2TiO . Соответствующая зарядная ёмкость достигает $310 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$, при этом разница в $40 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ определяется необратимыми процессами. Таким образом, эффективность 2-го цикла составляет около 88% . Величина обратимой разрядной ёмкости после 20-кратного циклирования (рис. 8) полуячейки составила приблизительно $205 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$. Полученное значение не типично для оксифторида титана [20, 30, 31], в то же время соответствует обратимой ёмкости системы Li/TiO_2 [11, 33]. Ёмкость полуячейки, реализованная в ходе 20 циклов заряда–разряда, позволяет говорить об обратимости электрохимического процесса.

Циклические вольтамперограммы интеркаляции–деинтеркаляции катионов Li^+ в структуру $\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$ при трёхкратном циклировании системы $\text{Li/TiO}_2\text{-TiOF}_2$ (рис. 9) имеют характерный для процесса обратимого типа вид. Наличие пика в катодной области вблизи 1.8 В определяется электрохимическим взаимодействием Li^+ с оксидом титана [34]. Пик при 1.6 В отражает фазовый пере-

ход TiOF_2 в Li_yTiOF_2 [31]. Интенсивный пик при 0.6 В связан с протеканием двухфазного процесса, представленного на гальваностатической разрядной кривой разряда 1-го цикла (рис. 7) в диапазоне $1\text{--}0.005 \text{ В}$ [30]. Анализ анодной области вольтамперограммы обнаруживает широкий пик около 2.1 В , характеризующий деинтеркаляцию катионов лития из структуры композитного материала. ЦВ 2-го цикла в катодной области включает лишь один пик с максимумом вблизи 1.7 В , представляющий собой, по-видимому, суперпозицию двух пиков ЦВ кривой 1-го цикла. Наличие в анодной области ЦВ-кривой пика при 2.1 В подтверждает обратимость электрохимического процесса, протекающего в системе $\text{Li/TiO}_2\text{-TiOF}_2$. ЦВ кривая 3-го цикла по положению пиков схожа с ЦВ-кривой предшествующего цикла. Различие в интенсивностях пиков кривых определяется, вероятно, протеканием необратимых процессов, в том числе формированием ИПС. Полученные методом циклической вольтамперометрии данные соответствуют результатам гальваностатического циклирования полуячейки $\text{Li/TiO}_2\text{-TiOF}_2$.

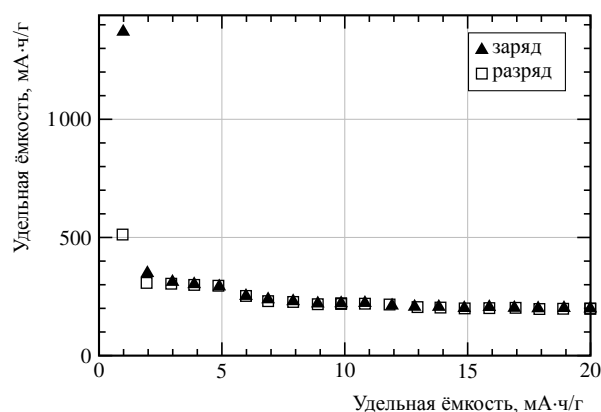


Рис. 8. Циклирование $\text{Li/TiO}_2\text{-TiOF}_2$ при плотности тока 20 мА/г

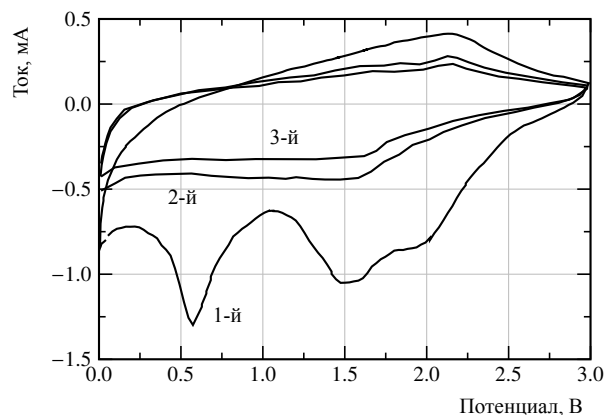


Рис. 9. Циклические вольтамперограммы $\text{Li/TiO}_2\text{-TiOF}_2$, полученные при скорости 100 мВ/с в течение 3 циклов

ВЫВОДЫ

Разработан способ синтеза композита TiO₂-TiOF₂, представляющего собой пористую структуру, включающую нанокристаллиты размером 40–200 нм. Диаметр пор варьируется от 3 до 5 нм. По результатам гальваностатического заряда-разряда показано, что ёмкость Li/TiO₂-TiOF₂, реализованная в ходе разряда 1-го цикла при плотности тока 20 мА/г, составила 1370 мА·ч/г, что превышает (вследствие присутствия TiO₂) теоретическую ёмкость TiOF₂. 20-кратное циклирование

Li/TiO₂-TiOF₂ в диапазоне от 3 до 0.005 В позволило достичь 205 мА·ч/г. Полученные данные позволяют сделать вывод о перспективности использования метода импульсного высоковольтного разряда для получения наноструктурированных анодных материалов для Li-ионных аккумуляторов.

Авторы выражают признательность И. М. Имшинецкому (Институт химии ДВО РАН) за проведение исследований методом динамического рассеяния света.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 14-33-00009).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li S., Chen C., Fu K., Xue L., Zhao C., Zhang S., Hu Y., Zhou L., Zhang X. Comparison of Si/C, Ge/C and Sn/C composite nanofiber anodes used in advanced lithium-ion batteries // *Solid State Ionics*. 2014. Vol. 254. P. 17–26.
2. Hu Y., Xu K., Kong L., Jiang H., Zhang L., Li C. Flame synthesis of single crystalline SnO nanoplatelets for lithium-ion batteries // *Chem. Eng. J.* 2014. Vol. 242. P. 220–225.
3. Harada Y., Hoshina K., Inagaki H., Takami N. Influence of synthesis conditions on crystal formation and anode electrochemical properties of TiO₂(B) particles as anode materials for lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 112. P. 310–317.
4. Wang D., Wu X., Zhang Y., Wang J., Yan P., Zhang C., He D. The influence of the TiO₂ particle size on the properties of Li₄Ti₅O₁₂ anode material for lithium-ion battery // *Ceram. Intern.* 2014. Vol. 40. P. 3799–3804.
5. Бердников А. Е., Геращенко В. Н., Гусев В. Н., Кулова Т. Л., Метлицкая А. В., Мироненко А. А., Рудый А. С., Скундин А. М. Кремнийсодержащий нанокompозит для тонкоплёночного литий-ионного аккумулятора // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39, № 7. С. 73–78.
6. Ryu W. H., Nam D. H., Ko Y. S., Kim R. H., Kwon H. S. Electrochemical performance of a smooth and highly ordered TiO₂ nanotube electrode for Li-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2012. Vol. 61. P. 19–24.
7. Кулова Т. Л. Новые электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов (Обзор) // *Электрохимия*. 2013. Т. 49, № 1. С. 3–28.
8. Цивадзе А. Ю., Кулова Т. Л., Скундин А. М. Фундаментальные проблемы литий-ионных аккумуляторов // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013. Т. 49, № 2. С. 149–154.
9. Schweikert N., Hahn H., Indris S. Cycling behaviour of Li/Li₄Ti₅O₁₂ cells studied by electrochemical impedance spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. Vol. 13. P. 6234–6240.
10. Альеве Х. Х. Зависимость ёмкости нанотитаната лития от тока разряда // *Электрохим. энергетика*. 2013. Т. 13, № 4. С. 219–224.
11. Ren Z., Chen C., Fu X., Wang J., Fan C., Qian G., Wang Z. TiO₂/C composites nanorods synthesized by internal-reflux method for lithium-ion battery anode materials // *Mater. Lett.* 2014. Vol. 17. P. 124–127.
12. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов нового поколения // *Электрохимия*. 2012. Т. 48, № 3. С. 362–368.
13. Коцюбинский В. О., Челядын В. Л., Ильницкий Р. В., Миронюк И. Ф., Мокляк В. В., Колковский П. И. Кинетика электрохимической интеркаляции Li⁺ в анатаз, синтезированный золь-гель методом // *Электрохим. энергетика*. 2011. Т. 11, № 4. С. 179–183.
14. Способ получения нанодисперсного фторорганического материала: Пат. 2341536 РФ: C08F114/26, C08J11/10, B82B3/00, C08J3/28, C08J11/04. / Куравый В. Г., Бузник В. М.; заявитель и патентообладатель Институт химии ДВО РАН. – № 2007129178/04; заявл. 30.07.2007; опублик. 20.12.2008, Бюл. № 35. – 8 с.
15. Куравый В. Г. Нанообъекты в порошках, полученных при деструкции электродов в плазме высоковольтного разряда // *Вестн. ДВО РАН*. 2011. № 5. С. 36–44.
16. Shian S., Sandhage K. H. A gas-tight CuK_α X-ray transparent reaction chamber for high-temperature X-ray diffraction analyses of halide gas/solid reactions // *Rev. Sci. Instrum.* 2009. Vol. 80. P. 115108.
17. Zhang Y., Gregg D. J., Lumpkin G. R., Begg B. D., Jovanovic M. The incorporation of neptunium and plutonium in thorite (ThTi₂O₆) // *J. Alloy. Compd.* 2013. Vol. 581. P. 665–670.
18. Cui B., Sa R., Jayaseelan D. D., Inam F., Reece M. J., Lee W. E. Microstructural evolution during high-temperature oxidation of Ti₂AlN ceramics // *Adv. Sci. Tech.* 2010. Vol. 65. P. 106–111.
19. He Z., Que W., Chen J., He Y., Wang G. Surface chemical analysis on the carbon-doped mesoporous TiO₂ photocatalysts after post-thermaltreatment: XPS and FTIR characterization // *J. Phys. Chem. Solids*. 2013. Vol. 74. P. 924–928.
20. Zeng Y., Zhang W., Xu C., Xiao N., Huang Y., Yu D. Y., Hng H. H., Yan Q. One-step solvothermal synthesis of single-crystalline TiOF₂ nanotubes with high lithium-ion battery performance // *Chem.: Eur. J.* 2012. Vol. 18. P. 4026–4030.
21. Laptash N. M., Maslennikova I. G., Kaidalova T. A. Ammonium oxofluorotitanates // *J. Fluorine Chem.* 1999. Vol. 99. P. 133–137.
22. Swamy V., Kuznetsov A., Dubrovinsky L. S., Caruso R. A., Shchukin D. G., Muddle B. C. Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO₂ // *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 71. P. 184302–184313.
23. Шульга Ю. М., Матюшенко Д. В., Кабачков Е. Н., Колесникова А. М., Куркин Е. Н., Домашиев И. А., Бричкин С. Б. Корреляция частоты колебания Eg₍₁₎ и полуширины пика (101) на рентгенограмме наноразмерных частиц анатаза TiO₂ // *Журн. техн. физики*. 2010. Т. 80, № 1. С. 142–144.
24. Шульга Ю. М., Кабачков Е. Н., Матюшенко Д. В., Куркин Е. Н., Домашиев И. А. Термостимулированные превращения в брукитсодержащих нанопорошках TiO₂, полученных гидролизом TiCl₄ // *Журн. техн. физики*. 2011. Т. 81, № 1. С. 101–105.
25. Wen C. Z., Hu Q. H., Guo Y. N., Gong X. Q., Qiao S. Z. From titanium oxydifluoride (TiOF₂) to titania (TiO₂): phase transition and non-metal doping with enhanced photocatalytic hydrogen (H₂) evolution properties // *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47. P. 6138–6140.
26. Гнеденков С. В., Опра Д. П., Синебрюхов С. Л., Цветников А. К., Устинов А. Ю., Сергиенко В. И. Литиевые

химические источники тока на основе гидролизного лигнина // Электрохим. энергетика. 2013. Т. 13, № 1. С. 23–33.

27. Li D., Haneda H., Hishita S., Ohashi N., Labsetwar N. K. Fluorine-doped TiO₂ powders prepared by spray pyrolysis and their improved photocatalytic activity for decomposition of gas-phase acetaldehyde // J. Fluorine Chem. 2005. Vol. 126. P. 69–77.

28. Liang Y. Q., Cui Z. D., Zhu S. L., Liu Y., Yang X. J. Silver nanoparticles supported on TiO₂ nanotubes as active catalysts for ethanol oxidation // J. Catal. 2011. Vol. 278. P. 276–287.

29. Gnedenkov S. V., Opra D. P., Sinebryukhov S. L., Tsvetnikov A. K., Ustinov A. Y., Sergienko V. I. Hydrolysis lignin: electrochemical properties of the organic cathode material for primary lithium battery // J. Ind. Eng. Chem. 2014. Vol. 20. P. 903–910.

30. Reddy M. V., Madhavi S., Rao G. V. S., Chowdari B. V. R. Metal oxyfluorides TiOF₂ and NbO₂F as anodes for Li-ion batteries // J. Power Sources. 2006. V. 162. P. 1312–1321.

31. Chen L., Shen L., Nie P., Zhang X., Li H. Facile hydrothermal synthesis of single crystalline TiOF₂ nanocubes and their phase transitions to TiO₂ hollow nanocages as anode materials for lithium-ion battery // Electrochim. Acta. 2012. Vol. 62. P. 408–415.

32. Безносков С. Н., Пятибратов М. Г., Федоров О. В., Кулова Т. Л., Скундин А. М. Электрохимические характеристики наноструктурированного материала на основе модифицированных жгутиков галофильной археи *Halobacterium salinarum* для отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6, № 11–12. С. 43–47.

33. Subramanian V., Karki A., Gnanasekar K. I., Eddy F. P., Rambabu B. Nanocrystalline TiO₂ (anatase) for Li-ion batteries // J. Power Sources. 2006. Vol. 159. P. 186–192.

34. Choi M. G., Lee Y. G., Song S. W., Kim K. M. Lithium-ion battery anode properties of TiO₂ nanotubes prepared by the hydrothermal synthesis of mixed (anatase and rutile) particles // Electrochim. Acta. 2010. Vol. 55. P. 5975–5983.

REFERENCES

1. Li S., Chen C., Fu K., Xue L., Zhao C., Zhang S., Hu Y., Zhou L., Zhang X. Comparison of Si/C, Ge/C and Sn/C composite nanofiber anodes used in advanced lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*. 2014, vol. 254, pp. 17–26.

2. Hu Y., Xu K., Kong L., Jiang H., Zhang L., Li C. Flame synthesis of single crystalline SnO nanoplatelets for lithium-ion batteries. *Chem. Eng. J.* 2014, vol. 242, pp. 220–225.

3. Harada Y., Hoshina K., Inagaki H., Takami N. Influence of synthesis conditions on crystal formation and electrochemical properties of TiO₂(B) particles as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta.* 2013, vol. 112, pp. 310–317.

4. Wang D., Wu X., Zhang Y., Wang J., Yan P., Zhang C., He D. The influence of the TiO₂ particle size on the properties of Li₄Ti₅O₁₂ anode material for lithium-ion battery. *Ceram. Intern.* 2014, vol. 40, pp. 3799–3804.

5. Berdnikov A. E., Gerashchenko V. N., Gusev V. N., Kulova T. L., Metlitskaya A. V., Mironenko A. A., Rudyi A. S., Skundin A. M. A silicon-containing nanocomposite for a thin-film lithium-ion battery. *Tech. Phys. Lett.* 2013, vol. 39, pp. 350–352 (in Russian).

6. Ryu W. H., Nam D. H., Ko Y. S., Kim R. H., Kwon H. S. Electrochemical performance of a smooth and highly ordered TiO₂ nanotube electrode for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta.* 2012, vol. 61, pp. 19–24.

7. Kulova T. L. New electrode materials for lithium-ion batteries (Review). *Rus. J. Electrochem.* 2013, vol. 49, pp. 1–25.

8. Tsvadze A. Yu., Kulova T. L., Skundin A. M. Fundamental problems of lithium-ion rechargeable batteries. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2013, vol. 49, pp. 145–150.

9. Schweikert N., Hahn H., Indris S. Cycling behaviour of Li/Li₄Ti₅O₁₂ cells studied by electrochemical impedance spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, vol. 13, pp. 6234–6240.

10. Alviev Kh. Kh. The effect of discharge current upon capacity of lithium nano-titanate. *Elektrokhimicheskaya energetika [Electrochemical energetics]*. 2013, vol. 13, no. 4. pp. 219–224 (in Russian).

11. Ren Z., Chen C., Fu X., Wang J., Fan C., Qian G., Wang Z. TiO₂/C composites nanorods synthesized by internal-reflux method for lithium-ion battery anode materials. *Mater. Lett.* 2014, vol. 17, pp. 124–127.

12. Kulova T. L., Skundin A. M. Electrode materials for lithium-ion batteries of new generation. *Rus. J. Electrochem.* 2012, vol. 48, pp. 330–335.

13. Kotsyubynsky V. O., Chelyadyn V. L., Il'nyts'ky R. V., Myronyuk I. F., Moklyak V. V., Kolkovsky P. I. Kinetics of the electrochemical intercalation of Li⁺ into anatase, prepared by zol-gel method. *Elektrokhimicheskaya energetika [Electrochemical energetics]*. 2011, vol. 11, no. 4. pp. 179–183 (in Russian).

14. Tsvetnikov A. K., Opra D. P., Matvienko L. A., Sinebryukhov S. L., Gnedenkov S. V., Sergienko V. I. Sposob pulcheniya nanodispersnogo fluororganicheskogo materiala [Synthesis of nanodispersed fluoroorganic material]. Patent RF 2482571, 2013.

15. Kuryavyi V. G. Nanoobjects in powders obtained by the destruction of different electrodes in plasma of high-voltage discharge. *Vestnik DVO RAN [Bulletin of FEB RAS]*. 2011. vol. 159, no. 5, pp. 36–44 (in Russian).

16. Shian S., Sandhage K. H. A gas-tight CuK_α X-ray transparent reaction chamber for high-temperature X-ray diffraction analyses of halide gas/solid reactions. *Rev. Sci. Instrum.* 2009, vol. 80, p. 115108.

17. Zhang Y., Gregg D. J., Lumpkin G. R., Begg B. D., Jovanovic M. The incorporation of neptunium and plutonium in thorite (ThTi₂O₆). *J. Alloy. Compd.* 2013, vol. 581, pp. 665–670.

18. Cui B., Sa R., Jayaseelan D. D., Inam F., Reece M. J., Lee W. E. Microstructural evolution during high-temperature oxidation of Ti₂AlN ceramics. *Adv. Sci. Tech.* 2010, vol. 65, pp. 106–111.

19. He Z., Que W., Chen J., He Y., Wang G. Surface chemical analysis on the carbon-doped mesoporous TiO₂ photocatalysts after post-thermaltreatment: XPS and FTIR characterization. *J. Phys. Chem. Solids*. 2013, vol. 74, pp. 924–928.

20. Zeng Y., Zhang W., Xu C., Xiao N., Huang Y., Yu D. Y., Hng H. H., Yan Q. One-step solvothermal synthesis of single-crystalline TiOF₂ nanotubes with high lithium-ion battery performance. *Chem.: Eur. J.* 2012, vol. 18, pp. 4026–4030.

21. Laptash N. M., Maslennikova I. G., Kaidalova T. A. Ammonium oxofluorotitanates. *J. Fluorine Chem.* 1999, vol. 99, pp. 133–137.

22. Swamy V., Kuznetsov A., Dubrovinsky L. S., Caruso R. A., Shchukin D. G., Muddle B. C. Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO₂. *Phys. Rev. B.* 2005, vol. 71, pp. 184302–184313.

23. Shul'ga Y. M., Matyushenko D. V., Kabachkov E. N., Kolesnikova A. M., Kurkin E. N., Domashnev I. A., Brichkin S. B. Correlation between the Eg(1) oscillation frequency and half-width of the (101) peak in the X-ray diffraction pattern of TiO₂ anatase nanoparticles. *Tech. Phys. Rus. J. Appl. Phys.* 2010, vol. 55, no. 1, pp. 141–143.

24. Shul'ga Y. M., Kabachkov E. N., Matyushenko D. V., Kurkin E. N., Domashnev I. A. Thermally stimulated transformations in brookite-containing TiO₂ nanopowders produced by the hydrolysis of TiCl₄. *Tech. Phys. Rus. J. Appl. Phys.* 2011, vol. 56, no. 1. pp. 97–101.

25. Wen C. Z., Hu Q. H., Guo Y. N., Gong X. Q., Qiao S. Z. From titanium oxydifluoride (TiOF₂) to titania (TiO₂): phase transition and non-metal doping with enhanced photocatalytic

hydrogen (H_2) evolution properties. *Chem. Commun.* 2011, vol. 47, pp. 6138–6140.

26. Gnedenkov S. V., Opra D. P., Sinebryukhov S. L., Tsvetnikov A. K., Ustinov A. Yu., Sergienko V. I. Lithium batteries based on hydrolysis lignin. *Elektrokhimicheskaya energetika [Electrochemical energetics]*. 2013. vol. 13, no. 1. pp. 23–33 (in Russian).

27. Li D., Haneda H., Hishita S., Ohashi N., Labhsetwar N. K. Fluorine-doped TiO_2 powders prepared by spray pyrolysis and their improved photocatalytic activity for decomposition of gas-phase acetaldehyde. *J. Fluorine Chem.* 2005, vol. 126, pp. 69–77.

28. Liang Y. Q., Cui Z. D., Zhu S. L., Liu Y., Yang X. J. Silver nanoparticles supported on TiO_2 nanotubes as active catalysts for ethanol oxidation. *J. Catal.* 2011, vol. 278, pp. 276–287.

29. Gnedenkov S. V., Opra D. P., Sinebryukhov S. L., Tsvetnikov A. K., Ustinov A. Y., Sergienko V. I. Hydrolysis lignin: electrochemical properties of the organic cathode material for primary lithium battery. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014, vol. 20, pp. 903–910.

30. Reddy M. V., Madhavi S., Rao G. V. S., Chowdari B. V. R. Metal oxyfluorides TiOF_2 and NbO_2F as anodes for Li-ion batteries. *J. Power Sources.* 2006, vol. 162, pp. 1312–1321.

31. Chen L., Shen L., Nie P., Zhang X., Li H. Facile hydrothermal synthesis of single crystalline TiOF_2 nanocubes and their phase transitions to TiO_2 hollow nanocages as anode materials for lithium-ion battery. *Electrochim. Acta.* 2012, vol. 62, pp. 408–415.

32. Beznosov S. N., Pyatibratov M. G., Fedorov O. V., Kulova T. L., Skundin A. M. Electrochemical properties of nanostructured material based on modified flagella of halophilic archaea *Halobacterium salinarum* for negative electrode of lithium-ion battery. *Nanotechnologies Rus.* 2011, vol. 6, pp. 705–710 (in Russian).

33. Subramanian V., Karki A., Gnanasekar K. I., Eddy F. P., Rambabu B. Nanocrystalline TiO_2 (anatase) for Li-ion batteries. *J. Power Sources.* 2006, vol. 159, pp. 186–192.

34. Choi M. G., Lee Y. G., Song S. W., Kim K. M. Lithium-ion battery anode properties of TiO_2 nanotubes prepared by the hydrothermal synthesis of mixed (anatase and rutile) particles. *Electrochim. Acta.* 2010, vol. 55, pp. 5975–5983.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Гнedenков Сергей Васильевич – д-р хим. наук, профессор, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения РАН. Служебный телефон: 8(4232) 31-38-01, e-mail: svg21@hotmail.com.

Опра Денис Павлович – канд. хим. наук, науч. сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения РАН. Служебный телефон: 89644516254, e-mail: ayacks@mail.ru.

Куравый Валерий Георгиевич – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения РАН. Служебный телефон: 8(4232) 31-37-99, e-mail: kvg@ich.dvo.ru.

Синебрюхов Сергей Леонидович – д-р хим. наук, доцент, ведущий науч. сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения РАН. Служебный телефон: 8(4232) 31-25-88, e-mail: sls@ich.dvo.ru.

Устинов Александр Юрьевич – д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий лабораторией, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения РАН. Служебный телефон: 89147050229, e-mail: les@ich.dvo.ru.

Сергиенко Валентин Иванович – д-р хим. наук, академик РАН, директор Института химии Дальневосточного отделения РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения РАН. Служебный телефон: 8(4232) 31-25-90, e-mail: sergienkovi@yandex.ru.