

Д.П. ОПРА, А.К. ЦВЕТНИКОВ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ,
В.И. СЕРГИЕНКО, С.В. ГНЕДЕНКОВ

Электродные материалы с улучшенными характеристиками для литиевых и натриевых электрохимических источников тока: результаты и перспективы (Обзор)

Научные исследования по совершенствованию химических источников тока не прекращаются с момента возникновения самой идеи их разработки. Во многом усилия ученых нацелены на модернизацию материала электродов, определяющего электрохимическую систему и природу токообразующей реакции. Настоящая статья содержит краткий обзор результатов исследований Института химии Дальневосточного отделения РАН, посвященных разработке новых и усовершенствованных материалов для электродов литиевых и натриевых химических источников электрической энергии. Обобщены данные, достигнутые в области синтеза соединений (в том числе органических и фторсодержащих) и композитов с высокой удельной энергоемкостью для первичных и вторичных литиевых химических источников тока. Описаны успехи в сфере создания улучшенных электродных материалов на основе наноструктурированного диоксида титана для безопасных литий-ионных аккумуляторов. Приведены данные о возможностях применения таких наноматериалов в качестве матриц для обратимого внедрения ионов натрия в натрий-ионных аккумуляторах.

Ключевые слова: электрохимические источники тока, органические электродные материалы, фториды и оксифториды, диоксид титана, наноматериалы.

Electrode materials with improved characteristics for lithium and sodium electrochemical power sources: progress and prospects (A review). D.P. OPRA, A.K. TSVETNIKOV, S.L. SINEBRYUKHOV, V.I. SERGIENKO, S.V. GNEDENKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

Scientific research for the improvement of electrochemical power sources has not stopped since their creation. Mainly, the efforts of scientists are aimed on improving the material of electrodes, which determines the electrochemical system and the mechanism of cell reaction. This review highlights briefly the results of scientific studies devoted to designing novel and advanced materials for electrodes of lithium and sodium electrochemical power sources, which were performed in the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences. Achievements in synthesis of compounds (including organic and fluorine-containing) and composites with high energy density for primary and secondary lithium power sources are summarized. Advances in the development of improved electrode materials based on titanium dioxide nanostructures for safety lithium-ion batteries are described. The possibilities of using such nanomaterials as matrices for reversible insertion of sodium ions for sodium-ion batteries are discussed.

Key words: electric chemical power sources, organic electrode materials, fluoroorganic compounds, titanium dioxide.

*ОПРА Денис Павлович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, ЦВЕТНИКОВ Александр Константинович – кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник, СИНЕБРЮХОВ Сергей Леонидович – доктор химических наук, доцент, заместитель директора, СЕРГИЕНКО Валентин Иванович – академик РАН, заведующий отделом, председатель ДВО РАН, вице-президент РАН, ГНЕДЕНКОВ Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, директор (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: dp.opra@ich.dvo.ru

Статья подготовлена в рамках бюджетной темы № 0205-2021-0004 государственного задания Института химии ДВО РАН. Исследования, посвященные возможностям применения в литий- и натрий-ионных аккумуляторах наноматериалов на основе допированного $\text{TiO}_2(\text{B})$, проведены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10017).

Начало исследованиям в области химических источников тока (ХИТ) на основе лития было положено в конце 60-х годов XX в. А уже в первой половине 1980-х годов состоялось промышленное внедрение (прежде всего в военной сфере) литиевых ХИТ, включая Li / MnO_2 , $\text{Li} / (\text{CF}_x)_n$, Li / I_2 , Li / CuO и $\text{Li} / \text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$. Перечисленные электрохимические системы относятся к непerezаряжаемым (так называемым первичным) литиевым источникам тока и по сей день достаточно широко эксплуатируются как в технических устройствах специального назначения (системах наведения ракет и торпед, радиопередатчиках, приборах ночного видения, сигнальных средствах, космических аппаратах и пр.), так и в потребительском секторе (часах, калькуляторах, слуховых аппаратах, кардиостимуляторах, игрушках, системах безопасности и аварийного освещения, компьютерной технике и т.д.) [5, 16].

Созданию литиевых ХИТ многоразового действия (перезаряжаемых или вторичных) предшествовали работы ряда исследователей, проводимые с начала 70-х годов прошлого столетия. Наибольшего успеха в этом направлении достигли британский химик С. Уиттингем, американский физик Дж. Гуденаф и японский химик А. Есино (Нобелевская премия по химии, 2019 г.), которые ориентировались на применение в качестве электродов материалов, способных интеркалировать / деинтеркалировать ионы лития в свою структуру / из своей структуры (по так называемому принципу кресла-качалки). В 1991 г. компания Sony первой коммерциализировала такого рода системы, названные литий-ионными. За сравнительно короткий промежуток времени литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) вытеснили прочие из целого ряда областей благодаря повышенной энергоемкости и надежности. Сегодня они не только доминируют в электропитании портативной техники (смартфонов, ноутбуков, фото- и видеотехники, беспроводного инструмента), но и захватывают новые ниши, такие как, например, гибридный и электроавтотранспорт, морская техника и пр. Стоит отметить, что с момента своего создания и до сих пор ЛИА в своей основе (имеется в виду электрохимическая пара, обеспечивающая протекание токообразующей реакции) практически не претерпели изменений. Так, большинство современных ЛИА состоят из углеродистого анода (чаще всего графита) и катода из литированного оксида кобальта (LiCoO_2), никеля (LiNiO_2) или марганца (LiMn_2O_4) либо многокомпонентных систем на их основе (NCA, NMC) [34]. Помимо перечисленных электрохимических систем распространение получили ЛИА на основе феррофосфата лития (LiFePO_4) и пентатитаната лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). При этом если интерес к LiFePO_4 обусловлен экономическими соображениями [25], то литий-титанатный аккумулятор (здесь графит выступает уже в роли катода) призван удовлетворить требованиям аппаратуры, функционирующей в специфических условиях, включая заряд в ускоренном режиме и/или тяжелую климатическую обстановку (до -30°C), продолжительный срок эксплуатации без необходимости обслуживания (до 25 000 циклов заряда / разряда) и безопасность [47].

Работы по созданию натрий-ионных аккумуляторов (НИА) начались примерно в тот же период, что и разработка ЛИА. Однако лучшие удельные рабочие характеристики ЛИА определили приоритеты развития в области металл-ионных аккумуляторов в сторону литиевого иона. Тем не менее удорожание сырья для производства ЛИА (рис. 1), рост количества направлений применения аккумуляторов, включая крупногабаритные аккумуляторные установки для, например, гибридного и электрического транспорта, возобновляемой энергетики, автономного и резервного энергоснабжения и т.п., создали сегодня спрос на альтернативные электрохимические системы со сниженными экономическими издержками при изготовлении, такие как НИА [35]. Действительно, натрий входит в семерку наиболее распространенных на планете элементов (Al, Na, K, Ca, Fe, Ti, Mg). Так, стоимость Na_2CO_3 по крайней мере в 20–25 раз ниже таковой для Li_2CO_3 . Кроме того, при создании НИА можно обойтись без использования меди на аноде, заменив ее алюминием. Электродный потенциал натрия равен $-2,714\text{ В}$ (отн. стандартного водородного электрода), что близко к литиевому ($-3,045\text{ В}$). Подвижность натрия в электролите выше, чем лития. Помимо этого натрий является вторым самым легким металлическим элементом

после лития (не считая токсичный бериллий). Важно и то, что подходы и производственные мощности, использованные при производстве ЛИА, могут быть адаптированы для создания натрий-ионных электрохимических источников тока благодаря схожим принципам функционирования.

Исследования в области электрохимических устройств накопления и преобразования энергии в Институте химии ДВО РАН (ИХ ДВО РАН) ведутся с 1985 г. В начальный период интерес в основном был сосредоточен на поиске веществ для электродных (катодных) материалов первичных литиевых ХИТ, характеризующихся повышенной в сравнении с известными аналогами энергоемкостью. Частичный обзор этих работ представлен в [24]. Для реализации электрохимических систем с высокой удельной энергией перспективно применение электродных материалов на основе соединений легких элементов, таких как O, F, C, S, Cl, Li и др. [36]. При этом важной характеристикой, учитываемой при выборе электродных веществ, является электропроводность. Исходя из этого, к многообещающим материалам для литиевых ХИТ относятся интеркалированные соединения графита (ИСГ).

Так, с применением терморасширенного графита был разработан базирующийся на десорбции интеркалатов способ получения ИСГ с высшими фторидами переходных металлов и платины: $C_{16}VF_5$, $C_{23}NbF_5$, $C_{14}TaF_5$, $C_{10}MoF_6$, C_8MoF_5 , C_8PtF_6 [17, 20]. Изучены строение полученных ИСГ, определена форма нахождения интеркалата в углеродной матрице. Установлено, что MoF_5 внедряется в графитовую матрицу в виде полимерной молекулы, а в ИСГ с PtF_6 протекает твердофазная реакция с перестройкой структуры ИСГ, образованием PtF_4 и C–F-связи в матрице графита, а кроме того, свободных CF_4 и C_6F_6 . Все ИСГ имели высокую электропроводность, сравнимую с металлами. В табл. 1 для рассматриваемых соединений указаны теоретические значения электродного потенциала и удельной энергии, рассчитанные в соответствии с уравнением токообразующей электрохимической реакции:



Таблица 1

Электродный потенциал и теоретическая энергоемкость ИСГ с фторидами ванадия, ниобия, тантала, молибдена и платины в высшей степени окисления [17, 20]

Токообразующая реакция	E^0 , В	Теоретическая удельная энергия, Вт·ч/кг
$5Li^+ + C_{16}VF_5 + 5e^- \rightarrow 5LiF + 16C + V$	4,2	1665
$5Li^+ + C_{23}NbF_5 + 5e^- \rightarrow 5LiF + 23C + Nb$	3,1	895
$5Li^+ + C_{14}TaF_5 + 5e^- \rightarrow 5LiF + 14C + Ta$	3,8	1157
$5Li^+ + C_8MoF_5 + 5e^- \rightarrow 5LiF + 8C + Mo$	3,7	1728
$6Li^+ + C_{10}MoF_6 + 6e^- \rightarrow 6LiF + 10C + Mo$	3,7	1801
$6Li^+ + C_8PtF_6 + 6e^- \rightarrow 6LiF + 8C + Pt$	3,7	1224

Электрохимические испытания в макетах (типоразмер BR1225) литиевых элементов с электролитом на основе 1 М раствора $LiClO_4$ в смеси пропиленкарбоната и метилацетата в объемном соотношении 4 : 1 подтвердили, что рассматриваемые материалы перспективны к применению в качестве катодных веществ для первичных литиевых химических

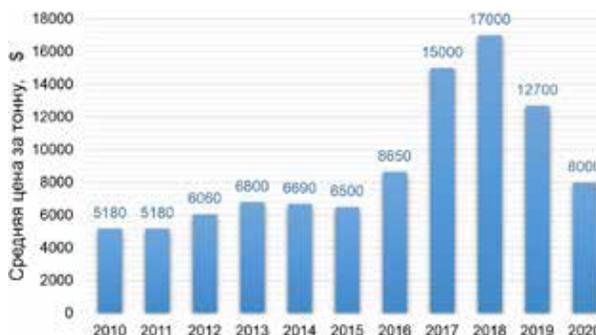


Рис. 1. Изменение стоимости Li_2CO_3 за последние 10 лет по данным аналитического агентства Statista [26]

источников тока (табл. 2). Наилучшие показатели энергозапаса из указанного ряда соединений продемонстрировал ИСГ с MoF_6 . Для ИСГ с гексафторидом платины зафиксирована хорошая устойчивость к нагрузкам (рис. 2). Следует отметить и то, что для электрода из C_{10}VF_5 оказалась возможной стабильная работа при заряде / разряде (табл. 2). Это характеризует принципиальную возможность создания перезаряжаемых ЛИТ на основе таких материалов.

Таблица 2

Показатели реализованной емкости литиевых источников тока с электродами из ИСГ с фторидами ванадия, ниобия, тантала и молибдена в высшей степени окисления [17, 20]

Материал ИСГ	U^* , В	Реализованная емкость, мА·ч			
		Разряд 1 / заряд 1	Разряд 2 / заряд 2	Разряд 3 / заряд 3	Разряд 4
$\text{C}_{23}\text{NbF}_5$	3,08	0,66 / 0,21	0,34 / 0,06	0,05 / –	–
C_{10}VF_5	4,17	2,59 / 0,40	2,46 / 0,52	1,72 / 0,6	1,6
$\text{C}_{10}\text{MoF}_5$	3,84	2,80 / 1,00	0,92 / 0,60	0,68 / –	–
$\text{C}_{12}\text{TaF}_5$	3,04	0,66 / 0,30	0,08 / 0,06	0,06 / –	–
$\text{C}_{10}\text{MoF}_6$	3,86	10,2 / –	– / –	– / –	–

* U – напряжение элемента при разрядном сопротивлении 100 кОм.

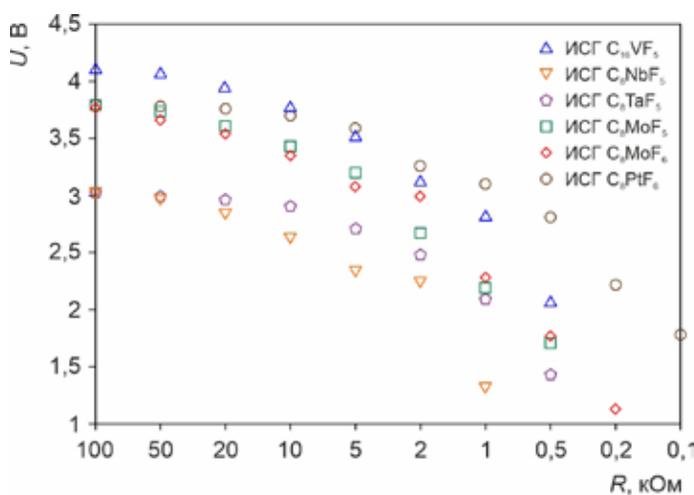


Рис. 2. Результаты тестирования литиевых ХИТ с катодными материалами из обсуждаемых соединений состава C_xMF_y (где $M = \text{V, Nb, Ta, Mo, Pt}$) при различных нагрузках [17, 20]

Известны оценки перспективности использования в роли катодного материала для первичных литиевых ХИТ оксида графита [48]. Учеными ИХ ДВО РАН проведено исследование взаимодействия оксидов графита различных степеней окисления с трифторидом брома; методом химического диспергирования получен ряд фтороксидов графита (ФОГ) с общей формулой $(\text{CO}_x\text{F}_y)_n$ [19, 22, 23]. Обнаружено, что фторирование оксида графита трифторидом брома не загрязняет карбонил матрицы,

вследствие чего способность оксографита к фторированию падает по мере уменьшения отношения C/O . Вольтамперные характеристики литиевых элементов (типоразмер РЦ-31С, массовая загрузка вещества на электрод – 30 мг) на основе фтороксидов графита измеряли при различной нагрузке (через 30 с после подключения нагрузки) в диапазоне от 500 Ом до 50 кОм (рис. 3). При общей тенденции к снижению напряжения с увеличением нагрузки сила тока максимальна для фтороксида графита предельной степени окисления ($\text{C}_8\text{O}_{4,6}\text{F}_{2,2}$). В табл. 3 приведены результаты теоретических расчетов энергетических характеристик литиевых ХИТ с описанными катодами.

Далее осуществляли измерение разрядных характеристик литиевых ХИТ с катодами из рассматриваемых фтороксографитов (рис. 4). Испытания проводили при постоянных нагрузках, равных 50 и 500 кОм, до значения конечного напряжения 1 В. Тестирование

Теоретические значения энергетических характеристик литиевых ХИТ на основе фтороксидов графита различной степени фторирования ($E^0 = 3,2$ В) [22, 23]

Энергообразующая реакция	Теоретическая удельная энергия, Вт·ч/кг
$C_8F_{3,8} + 3,8Li \rightarrow 8C + 3,8LiF$	1940
$C_8O_{4,6}F_{2,2} + 11,4Li \rightarrow 8C + 2,2LiF + 4,6Li_2O$	4626

при сопротивлении 50 кОм обнаруживает пологий участок в области 2,8–2,2 В на разрядной кривой максимально фторированного оксида графита $C_8F_{3,8}$, в то время как аналогичный участок на кривой для максимально окисленного продукта $C_8O_{4,6}F_{2,2}$ лежит в области значительно более низкого напряжения 1,6–1,2 В. Увеличение разрядного сопротивления в 10 раз (до 500 кОм) позволяет более детально наблюдать характер разрядной кривой и при наличии тех же закономерностей, как и для разряда при 50 кОм, выявить новые особенности. Так, для $C_8O_{4,6}F_{2,2}$ разрядная кривая выглядит существенно иначе: область с относительно пологим участком лежит между 2,7 и 2,4 В. Это может быть обусловлено достаточной при данных условиях разряда энергетикой электрохимического взаимодействия Li с CF, существенно более высокой, чем Li с CO. Аналогично, для $C_8F_{3,8}$ зафиксировано увеличение разрядного напряжения до 3–2,4 В. По результатам испытаний при нагрузке 500 кОм на электроде из $C_8O_{4,6}F_{2,2}$ реализована практическая разрядная емкость, составляющая 48 % от теоретически возможной.

Таким образом, фактором, определяющим (и лимитирующим) мощностные характеристики литиевых ХИТ с катодами на базе фтороксидов графита, является содержание кислорода. Это вызвано более высокой электронной проводимостью углеродной матрицы по сравнению с матрицей фтороксида графита. При низких разрядных токах более эффективны фторированные углеродные матрицы с предельным содержанием фтора.

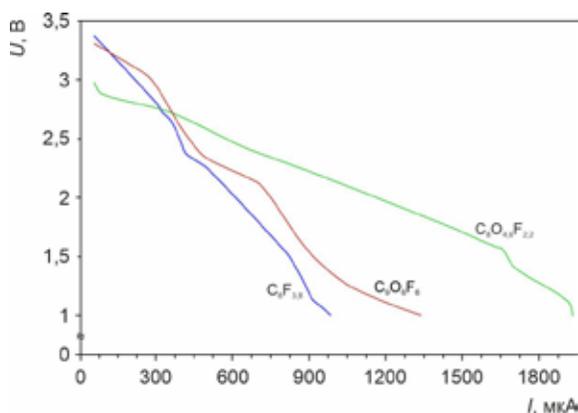


Рис. 3. Вольтамперные характеристики электродов из фтороксидов графита состава $C_8F_{3,8}$ и $C_8O_{4,6}F_{2,2}$ и фторированного лигнина $C_9O_6F_6$, зарегистрированные в литиевых ячейках [22, 23]

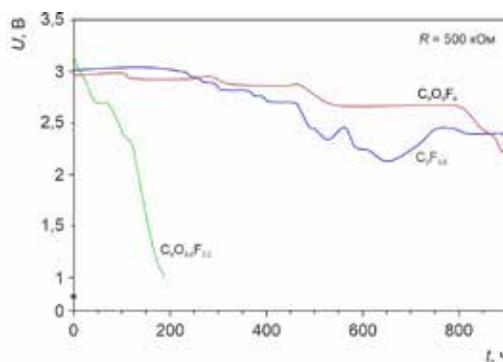
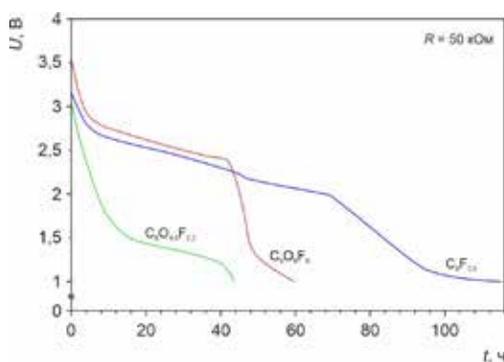


Рис. 4. Разрядные характеристики литиевых ХИТ с катодами из фтороксидов графита различной степени фторирования и фторлигнина при нагрузке 50 и 500 кОм [22, 23]

В последние годы значительное внимание уделяется разработке принципов получения функциональных материалов из возобновляемых источников, в том числе растительно-го происхождения. Одним из наиболее распространенных в природе полимеров является лигнин. Его значительные, постоянно пополняемые и практически невостребованные запасы в виде отходов целлюлозных и гидролизных заводов стимулируют интерес к разработке решений их эффективного использования. По информации Международного института лигнина (International Lignin Institute), мировые запасы данного органического ресурса увеличиваются на 40–50 млн т в год, при этом в коммерческий продукт обращается не более 2 % [46]. Одним из наиболее эффективных способов получения из лигнина полезных продуктов для различных областей применения признано его химическое модифицирование [15]. В данном направлении усилия исследователей ИХ ДВО РАН во многом были сосредоточены на разработке способов получения фторированного лигнина за счет газофазного и жидкофазного фторирования [18, 21, 28, 30]. Газофазное фторирование лигнина проводили в среде элементарного фтора (чистота не ниже 99,95 %), полученного на генераторе Generation-F80® фирмы “ВОС Edwards” (Великобритания) (рис. 5). В ходе экспериментов обнаружено, что по мере увеличения температуры фторирования вначале идет замещение на фтор алифатических атомов водорода, затем ароматических, далее кислорода и присоединение фтора по двойным углеродным связям. Степень фторирования при этом достигает 20 ат.%. Максимальная же степень фторирования лигнина, вплоть до 30 ат.%, достигается путем жидкофазного фторирования, в ходе которого роль фторирующего агента выполняет раствор трифторида брома в безводном фтористом водороде в объемном отношении $\text{BrF}_3 : \text{HF} = (10-1) : 1$. Реакцию проводят при температуре от -20 до 19 °С. Полученные в результате фторокислые углеродные материалы состава $\text{C}_x\text{O}_y\text{F}_z$ (где $x = 5-6$, $y = 6-7$), как установлено, представляют собой полимерные соединения, содержащие в своем составе алифатические и ароматические углеводородные фрагменты с кислород- и фторсодержащими ($\equiv\text{CF}$ и $>\text{CF}_2$) функциональными группами. Материалы термически стабильны вплоть до 300 °С. Продукты были испытаны в роли катодных материалов для литиевых ХИТ в ячейках типоразмера РЦ-31С (рис. 3, 4; табл. 4).

Кроме описанного, в данном направлении исследователями ИХ ДВО РАН предложены и развиты основы модификации лигнина, базирующиеся на направленном физическом воздействии (путем пиролиза в высоком вакууме при различных температурах) [6, 37]. Сделаны попытки по



Рис. 5. Внешний вид генератора Generation-F80® (а) и реактора для фторирования (б) углеродных материалов

Удельная энергия литиевых элементов с катодом из фторированного лигнина, синтезированного жидкофазным способом (напряжение разомкнутой цепи 3,2 В) [21]

Продукт	Энергоемкость, Вт·ч/кг	
	теоретическая	реализованная
$C_9O_6F_6$ (при $-20\text{ }^\circ\text{C}$)	4860	3160
$C_9O_{5,7}F_6$ (при $3\text{ }^\circ\text{C}$)	4760	3330
$C_9O_5F_7$ (при $19\text{ }^\circ\text{C}$)	4540	3090

использованию комплексной модификации, совмещающей физическую активацию лигнина и его последующую химическую обработку фтором. Установлено, что основными структурными единицами продуктов пиролиза лигнина являются нанографиты и/или несколькослойные нанографены с краями, имеющими зигзаго- и креслообразные формы. Во фторированных образцах активированного лигнина обнаружены связи «полуионного» типа между фтором и углеродом. Результаты электрохимических испытаний полученных таким способом материалов в литиевых ячейках (типоразмер CR2025) приведены на рис. 6 и 7.

Из представленных данных следует (рис. 6), что максимальное значение удельной емкости, реализованной на электродах из активированного лигнина, в результате непрерывного разряда до 0,9 В при плотности тока 100 мкА/см^2 составило $560\text{ мА}\cdot\text{ч/г}$. Рабочее напряжение ХИТ – около 1,7 В. Энергоемкость – около $950\text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}$. Полученные данные позволяют сделать вывод об эффективности пиролиза лигнина при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ с целью получения энергоемких катодных материалов для литиевых ХИТ в основном одноразового действия. Только некоторые образцы демонстрируют потенциал применения в перезаряжаемых источниках тока (рис. 7).

Интерес к фторуглеродным материалам привел к тому, что в 1980-х годах исследователями ИХ ДВО РАН был разработан новый способ диспергирования политефторэтилена (ПТФЭ), базирующийся на термоударном воздействии в термоградиентных условиях. Основной продукт технологии –

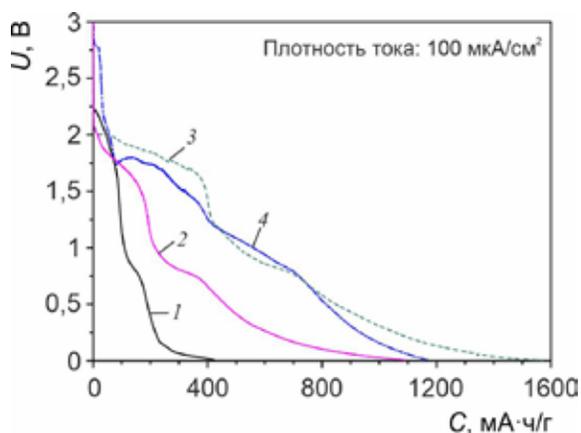


Рис. 6. Разрядные кривые литиевых элементов с катодами из лигнина (1), продуктов его активации при $600\text{ }^\circ\text{C}$ (2) и $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (3) с последующим фторированием (4) [6]

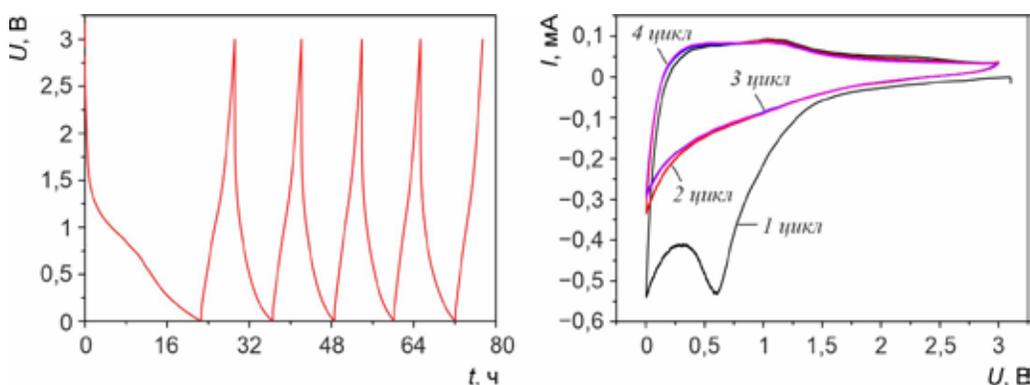


Рис. 7. Циклические характеристики электрода из фторированного активированного лигнина [6]

нанодисперсный ПТФЭ – является ключевым компонентом противоизносных, антифрикционных, восстанавливающих добавок к маслам и смазкам торговой марки ФОРУМ® для автомобильных двигателей и трансмиссий, стрелкового оружия, технологий формирования антикоррозионных, антифрикционных композиционных многофункциональных покрытий, изготовления специальных красок, машин и механизмов для различных отраслей промышленности. При этом процесс получения нанодисперсного ПТФЭ сопровождается образованием фторуглеродных соединений, приближающихся по степени фторирования к CF_2 и содержащих в своем составе наночастицы углерода в свободной форме (что обеспечивает электропроводность вплоть до 10^{-2} См/см [3, 29]). Теоретическая энергоемкость таких материалов может достигать $1100 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$, что почти на 30 % превышает соответствующее значение для монофторида углерода ($860 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$) – известного катодного материала для первичных литиевых ХИТ. Тем не менее, как показали экспериментальные исследования, во всех случаях емкостные характеристики указанных фторуглеродных продуктов не превышали половины от теоретически возможных [12]. Это определяется прочностью С–F связи в $>\text{CF}_2$ - и $-\text{CF}_3$ -группах, входящих в состав рассматриваемых фторуглеродных соединений (тогда как реакционноспособность фторуглерода в ЛИТ обеспечивается за счет $\equiv\text{CF}$ -групп).

В последнее десятилетие, ввиду необходимости кардинального улучшения рабочих показателей литий-ионных аккумуляторов, сложилась насущная необходимость в поиске альтернативных электродных материалов, создании на их основе новых электрохимических систем. В этом ключе большие надежды связывались с соединениями переходных металлов, функционирующими по конверсионному механизму (уравнение 2) и обладающими зачастую высокими значениями удельной емкости ($500\text{--}1000 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$). При этом для обеспечения устойчивого обратимого взаимодействия такого рода веществ с литием требуется освоение технологий их организации на наноразмерном уровне. Подобные исследования на электродах из наноматериалов на основе оксидов, фторидов и оксифторидов металлов, проводили в последние годы и в ИХ ДВО РАН. По оригинальной методике, основанной на деструкции вещества при взаимодействии с плазмой, были синтезированы композиционные и смешанные с углеродом наноматериалы на основе TiOF_2 , Fe_2O_3 , FeOF , FeF_3 , в том числе со структурой ядро/оболочка, исследованы особенности их литирования и делиитирования. В ряде случаев реализованная на электродах из таких материалов емкость была близка к теоретической [10, 13, 32, 33, 42]:



где М – переходный металл; R – неметалл.

Триоксид молибдена имеет ромбическую слоистую структуру, которая построена из искаженных октаэдров MoO_6 , связанных между собой ребрами в направлении (001) и вершинами в направлении (100). Взаимодействие между слоями осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса, действующих между атомами кислорода. Такой каркас обеспечивает обратимую интеркаляцию (в диапазоне потенциалов от 1,5 до 3,5 В) ионов лития в MoO_3 вплоть до $1,5 \text{ Li}^+$ на формульную единицу (это соответствует $280 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$) с объемными изменениями, не превышающими 4 %. В ИХ ДВО РАН твердофазным синтезом получен оксифторид молибдена $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$ – ромбической структуры с параметрами ячейки, близкими к слоистому MoO_3 [11, 43]. Установлено, что замещение F^-/O^{2-} осуществляется по концевым позициям лиганда в полиэдре. Фторирование способствует увеличению электропроводности до 10^{-6} См/см (для оксида молибдена она равна 10^{-9} См/см). Деинтеркаляционная емкость, зарегистрированная на электроде из $\text{MoO}_{2,8}\text{F}_{0,2}$, составила около $240 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$.

Вещества, в состав которых входят элементы (олово, цинк, германий, кремний, свинец и др.), способные поглощать значительные количества лития с образованием интерметаллических фаз, вследствие повышенного энергозапаса имеют преимущества для применения в составе отрицательного электрода ЛИА. Общим недостатком подобного рода

материалов является значительное изменение их удельного объема при литировании / делитировании (250–300 %), приводящее к возникновению внутренних напряжений и разрушению электрода. Снизить объемные деформации можно путем уменьшения размера частиц материала (наномасштабирование), усреднения их по гранулометрическому составу. Другим способом является создание смешанных композиций с использованием веществ, способных демпфировать изменения объема. В рамках проводимых учеными ИХ ДВО РАН исследований был получен ряд олово- и свинецсодержащих продуктов, включая оксиды, фториды, сульфаты и окисульфаты, в том числе в виде композитов с гидроксидом алюминия в роли демпфера [1, 2, 4, 31, 40]. Измерены их практические показатели в роли электродов ЛИА, идентифицированы факторы, определяющие деградацию емкости при циклировании, выработаны конкретные шаги дальнейшего совершенствования.

Как и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, диоксид титана может быть использован в роли альтернативного графиту анодного материала для создания максимально безопасных ЛИА, готовых к эксплуатации в специфических климатических условиях и/или в режиме ускоренного заряда. При этом теоретически возможная удельная емкость TiO_2 почти в 2 раза (335 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$) превышает таковую для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (175 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$), следовательно, ЛИА на основе диоксида титана потенциально могут обладать заметно большей удельной энергией. Как и пентатитанат лития, диоксид титана обладает низкой электропроводностью, ограничивающей его применение в ЛИА. Высокая востребованность TiO_2 в различных областях промышленности породила вал исследований с целью его модификации, в том числе улучшения электронных свойств. Среди наиболее известных способов в этом направлении следует выделить наномасштабирование и введение в кристаллическую структуру примесей металлов и неметаллов (допирование). Именно поэтому представлялось интересным исследовать совместное влияние размерного фактора (включая гранулометрическую однородность) и присутствия допирующих добавок на электрохимическое поведение диоксида титана в качестве анодного материала для металл-ионных аккумуляторов.

В 2013–2018 гг. интерес ученых ИХ ДВО РАН был сосредоточен главным образом на анатазной модификации диоксида титана. Так, было изучено влияние на электрохимические характеристики анатаза примесей гафния, циркония, марганца, совместно циркония, фтора и азота [9, 14, 27, 38, 39, 45]. Установлено, что введение Zr/Hf (изовалентное допирование) в решетку TiO_2 приводит к улучшению устойчивости его структуры при литировании / делитировании и облегчает диффузию ионов Li^+ . Тогда как легирование фтором и азотом обеспечивает рост электропроводности (на 5–6 порядков, вплоть до 10^{-5} Cm/cm) и стабилизирует фазу анатаза, предотвращая его переход в рутил. При тестировании в ячейках литий-ионных аккумуляторов обнаружено, что обратимая емкость наноструктурированных микротрубок на основе $\text{Ti}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}\text{O}_2$ и $\text{Ti}_{0,95}\text{Hf}_{0,05}\text{O}_2$, реализованная в условиях невысоких токовых нагрузок (до 50 $\text{mA}/\text{г}$), в разы превышает таковую для недопированного TiO_2 . Наночастицы Zr-, F- и N-содержащего анатаза с общей формулой $\text{Ti}_x\text{Zr}_y\text{O}_k\text{F}_n\text{N}_m$ продемонстрировали устойчивое циклирование даже при высокой плотности тока, равной 3000 $\text{mA}/\text{г}$. При модифицировании анатаза марганцем вблизи оптимального уровня обнаружен положительный эффект как на структуру (расширение решетки), так и на электронные свойства. Так, даже после продолжительного циклирования (рис. 8) при 300 $\text{mA}/\text{г}$ на электроде из наночастиц $\text{Ti}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$ зафиксирована емкость вблизи 120 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$, что выше, чем для недопированного продукта (приблизительно 90 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$).

В последние годы усилия ученых ИХ ДВО РАН сосредоточены на поиске путей совершенствования бронзового полиморфа TiO_2 ($\text{TiO}_2(\text{B})$). В отличие от анатаза, бронзовая фаза диоксида титана обладает слоистой структурой с наличием параллельно оси *b* открытых каналов, ширина которых дает возможность «гостевым» ионам свободно двигаться: в случае лития скорость перемещения не лимитируется твердотельной диффузией (механизм псевдоемкостного накопления заряда) [49]. В ходе проводимых исследований были получены образцы допированного цирконием, никелем, цинком и ванадием $\text{TiO}_2(\text{B})$ в виде нанолент и нанотрубок [7, 8, 41, 44]. Во всех случаях было установлено улучшение элект-

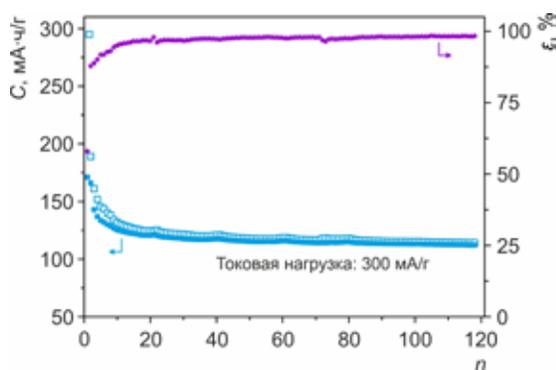


Рис. 8. Зависимость удельной емкости от номера цикла для электрода из наночастиц $\text{Ti}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$ в фазе анатаза (зарядная емкость отмечена пустыми символами, разрядная – заполненными) [39]

диоксида титана со структурой бронз показали деинтеркационную емкость около 245 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ при плотности тока 150 $\text{mA}/\text{г}$, тогда как на наноленточном $\text{TiO}_2(\text{B})$ было получено 165 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ при 50 $\text{mA}/\text{г}$. Что касается мощностных характеристик, то ванадийсодержащий $\text{TiO}_2(\text{B})$ в виде многослойных нанотрубок продемонстрировал емкость около 130 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ при 3000 $\text{mA}/\text{г}$ после 100 циклов (рис. 9, б).

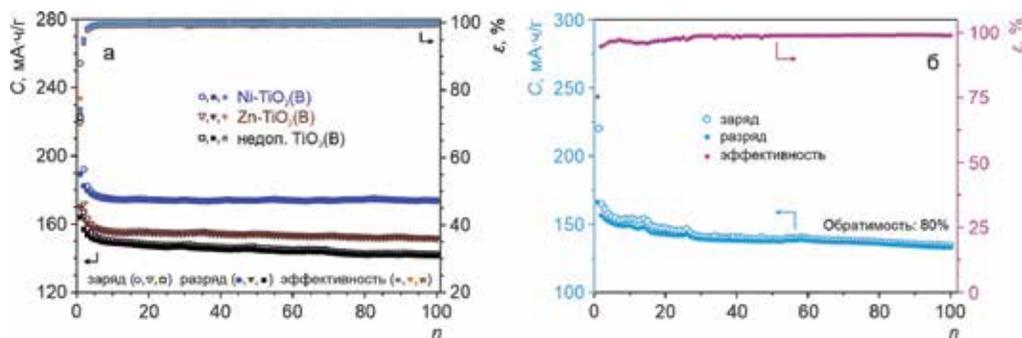


Рис. 9. Результаты циклирования нанолент недопированного и модифицированного никелем и цинком $\text{TiO}_2(\text{B})$ при 50 $\text{mA}/\text{г}$ (а) и нанотрубок ванадийсодержащего $\text{TiO}_2(\text{B})$ при 3000 $\text{mA}/\text{г}$ (б) [41, 44]

Активизированы работы, нацеленные на создание конкурентоспособных образцов НИА. Однако одной из проблем, сдерживающей создание натриевых аккумуляторов, является отсутствие консенсуса по поводу того, какой материал использовать в качестве отрицательного электрода. Так, в отличие от лития (а также K, Rb, Cs), натрий не образует интеркалированные соединения NaC_x системы «щелочной металл – графит» низшего порядка, а переходит в растворимые формы интеркалатов с высокими порядковыми числами. Дополнительные проблемы для поиска подходящих материалов для отрицательного электрода НИА создает тот факт, что радиус иона натрия (1,02 Å) существенно превышает значение данного параметра для иона лития (0,76 Å). Это может вызывать серьезные искажения и деформации в решетке материалов при внедрении / извлечении ионов Na^+ , значительно сокращая срок их службы (деградация емкости при циклировании). Ясно, что в данном случае перспективу имеют трехмерные кристаллические матрицы со слоистым мотивом сборки и наличием открытых для размещения ионов Na^+ каналов и пустот, к которым относится и TiO_2 в фазе бронзы. Исходя из этого были проведены исследования возможности накопления натрия в наноструктурированных объектах на основе допированного $\text{TiO}_2(\text{B})$, получаемых в ИХ ДВО РАН, равно как и обратимости такого процесса. Так,

электрохимического поведения для модифицированного $\text{TiO}_2(\text{B})$ в сравнении с недопированным. При этом наибольший эффект, в том числе в отношении стабильности литирования / делитирования, из исследуемого ряда примесей достигнут для никеля. Так, за счет встраивания Ni в решетку $\text{TiO}_2(\text{B})$ (с ленточной наноструктурой) емкость электрода, реализованная в ходе многократного циклирования (рис. 9, а), возросла на приблизительно 25 %. Одновременно с этим установлено, что электрохимические свойства $\text{TiO}_2(\text{B})$ сильно зависят от формы кристаллитов, формирующих наноматериал. Например, многослойные нанотрубки

согласно полученным экспериментальным данным (рис. 10), наноленты никельсодержащего $\text{TiO}_2(\text{B})$ показали устойчивое циклирование с удельной емкостью около $100 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ после 50 циклов заряда / разряда при плотности тока 35 mA/г , что, пожалуй, является наилучшим результатом. Что касается многослойных нанотрубок $\text{TiO}_2(\text{B})$, то, как обнаружено, их характерной чертой является способность поглощать относительно большое количество натрия. Однако стабильность циклирования в НИА таких структур, в том числе модифицированных ванадием, остается пока неудовлетворительной.

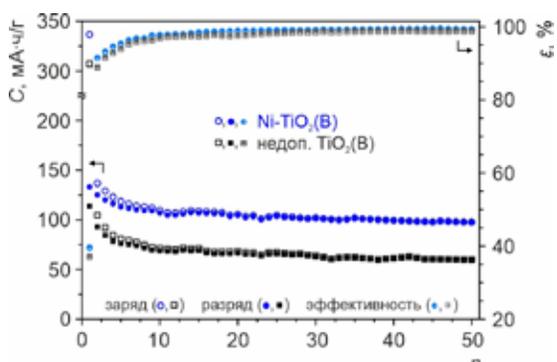


Рис. 10. Циклирование при 35 mA/г электродов из нанолент допированного никелем $\text{TiO}_2(\text{B})$ в сравнении с немодифицированным [41]

Таким образом, можно говорить о достигнутом прогрессе в ряде ключевых направлений, связанных с разработкой новых, усовершенствованных электродных материалов для литиевых и натриевых электрохимических источников тока. Так, получен ряд высокоэнергоемких фторидов и фтороксидов углерода, обладающих высоким потенциалом применения в роли катодных материалов для первичных литиевых ХИТ. Синтезированы и изучены различные наноматериалы, в том числе композиционные и смешанные с углеродом, на основе соединений Sn , Pb , Ti , Mo , Fe , включая оксиды, фториды, оксифториды, сульфаты и оксисульфаты. Получены обширные экспериментальные данные о механизме их литирования / делиитирования, факторах, вызывающих деградацию емкости при многократном циклировании, предложены способы дальнейшего улучшения материалов. Показана перспективность диоксида титана со структурой бронз для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов, способных обеспечить стабильную и безопасную работу электрохимических накопителей, в том числе крупногабаритных, эксплуатируемых в нестандартных климатических условиях и/или в режиме форсированного заряда. Установлено, что при допировании ионный радиус замещающих примесей имеет важное значение, способствует улучшению стабильности при циклировании TiO_2 и облегчает диффузию в его структуре «гостевых ионов», таких как Li^+ и Na^+ . Среди изученных металлических примесей (Zr , Hf , Ni , Zn , Mn , V) наибольший эффект достигнут для никеля. Показано, что мощностные характеристики аккумуляторов на основе диоксида титана могут быть улучшены за счет совмещения подходов, основанных на наномасштабировании (важным фактором является и гранулометрическая однородность наночастиц) и гетеровалентном допировании металлами и неметаллами. Синтез и изучение $\text{TiO}_2(\text{B})$ в виде различных наноструктур подтверждает влияние данного фактора на особенности процессов литирования и делиитирования.

Подводя итог, следует отметить, что в ходе проведенных исследований достигнуты определенные успехи, позволяющие приблизиться к решению стоящих сегодня перед электрохимической энергетикой проблем. В то же время многие из рассматриваемых вопросов требуют дополнительных исследований и уточнений. Так, необходимо досконально изучить механизм накопления лития в нанотрубках $\text{TiO}_2(\text{B})$ (это справедливо и для других соединений в виде нанотрубок), показавших многообещающие характеристики в роли материала для электродов литий-ионных аккумуляторов. Нерешенной остается проблема снижения емкости в процессе циклирования для соединений, функционирующих по конверсионному механизму и за счет сплавления с литием. Далее, известно, что преимущества наноматериалов в роли электродов аккумуляторов зачастую сводятся на нет интенсификацией деградационных процессов на границе раздела электрод/электролит в

ходе начального цикла. Следовательно, необходим поиск решений, способных свести к минимуму разложение электролита в процессе циклирования и позволяющих тем самым воспользоваться преимуществами подобного рода веществ. Одним из решений может быть нанесение покрытий из неактивных материалов, таких как, например, NaBr, ZnO, Al₂O₃ и т.п. Следует продолжить исследования в области допирования как способа, продемонстрировавшего большой потенциал для усовершенствования материала электродов. В области натрий-ионных аккумуляторов необходимо усилить поиск веществ для электродов прежде всего среди действующих по интеркаляционному принципу. Перспективны в этом плане различные титансодержащие соединения с редокс-переходом Ti³⁺/Ti⁴⁺.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гнеденков С.В., Опра Д.П., Курявый В.Г., Синебрюхов С.Л., Соколов А.А., Неумоин А.И., Сергиенко В.И. Анодные материалы на основе сульфата и оксисульфата свинца для литий-ионных аккумуляторов // Вестн. ДВО РАН. 2020. № 3. С. 73–78.
2. Гнеденков С.В., Опра Д.П., Курявый В.Г., Синебрюхов С.Л., Соколов А.А., Сергиенко В.И. Наноструктурированный гибридный материал на основе оксидов олова и свинца: синтез и электрохимические свойства // Вестн. ДВО РАН. 2019. № 2. С. 5–11.
3. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Цветников А.К., Опра Д.П., Сергиенко В.И. Перспективные катодные материалы на основе новых фторуглеродных соединений // Вестн. ДВО РАН. 2010. № 5. С. 5–11.
4. Гнеденков С.В., Опра Д.П., Подгорбунский А.Б., Соколов А.А., Синебрюхов С.Л. Синтез и электрохимические свойства бинарной системы Al(OH)₃-PbSnF₄ как анодного материала Li-ионного аккумулятора // Фундам. пробл. соврем. материаловедения. 2016. Т. 13, № 3. С. 369–375.
5. Морачевский А.Г., Попович А.А., Демидов А.И. Применение лития, его сплавов и соединений в химических источниках тока (к 25-летию начала производства литий-ионных аккумуляторов) // Науч.-техн. ведомости Санкт-Петербург. гос. политехн. ун-та. 2016. Т. 238. С. 65–79.
6. Николенко Ю.М., Опра Д.П., Цветников А.К., Устинов А.Ю., Курявый В.Г., Майоров В.Ю., Соколов А.А., Зиятдинов А.М., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Перспективные электродные материалы на основе производных лигнина для устройств преобразования и накопления энергии // Вестн. ДВО РАН. 2019. № 6. С. 70–77.
7. 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. хим. 2019. Т. 64. С. 553–562.
8. Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Соколов А.А., Подгорбунский А.Б., Курявый В.Г., Майоров В.Ю., Машгалар 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 // Электрохим. энергетика. 2020. Т. 20. С. 3–19.
9. Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Подгорбунский А.Б., Соколов А.А., Устинов А.Ю., Курявый В.Г., Майоров В.Ю., Железнов В.В. Легированный марганцем диоксид титана с улучшенными электрохимическими характеристиками для литий-ионных аккумуляторов // Электрохим. энергетика. 2019. Т. 19. С. 123–140.
10. Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Соколов А.А., Курявый В.Г., Устинов А.Ю., Кайдалова В.И., Сергиенко Т.А. Наноструктурированный композит FeOF-FeF₃: синтез и физико-химические свойства // Вестн. ДВО РАН. 2015. № 5. С. 131–136.
11. Опра Д.П., Гнеденков С.В., Лаптаж Н.М., Соколов А.А., Синебрюхов С.Л. Оксифторид молибдена – материал положительного электрода Li-ионного аккумулятора // Изв. высш. учебн. завед. Сер. хим. и хим. технол. 2016. Т. 59. С. 63–70.
12. Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Цветников А.К., Устинов А.Ю., Сергиенко В.И. Первичный литиевый источник тока на основе органического фторуглеродного полимерного материала // Вестн. ДВО РАН. 2013. № 5. С. 23–32.
13. Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Курявый В.Г., Зверев Г.А., Соколов А.А., Минаев А.Н., Сергиенко В.И. Синтез и электрохимическое поведение композитного материала α-Fe₂O₃/углерод со структурой ядро/оболочка // Вестн. ДВО РАН. 2018. № 5. С. 86–90.
14. Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Железнов В.В., Войт Е.И., Сушков Ю.В., Соколов А.А., Сергиенко В.И. Электрохимические свойства допированного цирконием наноструктурированного диоксида титана // Вестн. ДВО РАН. 2015. № 5. С. 124–130.
15. Симонова В.В., Шендрик Т.Г., Кузнецов Б.Н. Методы утилизации технических лигнинов // Журн. Сиб. федерал. ун-та. Химия. 2010. Т. 4. С. 340–354.
16. Скундин А.М., Воронков Г.Я. Химические источники тока: 210 лет. М.: Поколение, 2010. 352 с.
17. Способ получения гексафторида платины: а. с. 1419069 РФ, МКИ4 С01С 55/00 / Цветников А.К., Уминский А.А. Оpubл. 22.04.1988. 3 с.: ил.

18. Способ получения катодного материала для химических источников тока: пат. 2482571 РФ, Н01М4/02, Н01М4/96 / Цветников А.К., Опра Д.П., Матвеевко Л.А., Синябрюхов С.Л., Гнеденков В.И., Сергиенко С.В. Опубл. 20.05.2013, Бюл. № 14. 8 с.
19. Способ получения оксифторида графита: а. с. 1683284 РФ, МКИ5 С01В 31/00 / Цветников А.К., Уминский А.А., Манухин А.Ф. Опубл. 28.12.1989. 3 с.: ил.
20. Способ получения пентафторида молибдена: а. с. 760642 РФ, МКИ2 С01У 39/00 / Гончарук В.К., Цветников А.К., Полищук С.А. Опубл. 27.09.1999. 4 с.: ил.
21. Способ получения фторированного углеродного материала: пат. 2036135 РФ, МКИ6 С01В 31/00 / Цветников А.К., Назаренко Т.Ю. Опубл. 27.05.1995. 3 с.: ил.
22. Цветников А.К., Назаренко Т.Ю., Матвеевко Л.А., Мищенко Н.М. Влияние стадии интеркалирования на состав и свойства оксидов графита // Журн. неорг. хим. 1997. Т. 42. С. 705–710.
23. Цветников А.К., Назаренко Т.Ю., Матвеевко Л.А., Николенко Ю.М. Синтез и исследование фтороксидов графита // Журн. неорг. хим. 1992. Т. 37. С. 483–490.
24. Цветников А.К. Термоградиентный метод синтеза нано- и микродисперсных фторуглеродных материалов. Свойства и применение // Вестник ДВО РАН. 2009. № 2. С. 18–22.
25. Ярославцев А.Б., Кулова Т.Л., Скундин А.М. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов // Успехи химии. 2015. Т. 84. С. 826–852.
26. Average lithium carbonate price from 2010 to 2020. – <https://www.statista.com/statistics/606350/battery-grade-lithium-carbonate-price> (accessed 20.08.2021).
27. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Zhelezov V.V., Opra D.P., Voit E.I., Modin E.B., Sokolov A.A., Ustinov A.Yu., Sergienko V.I. Effect of Hf-doping on electrochemical performance of anatase TiO₂ as an anode material for lithium storage // R. Soc. Open Sci. 2018. Vol. 5. Article ID 171811.
28. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Zemnukhova L.A., Sinebryukhov S.L., Kedrinskii I.A., Patrusheva O.V., Sergienko V.I. Electrochemical performance of Klason lignin as a low-cost cathode-active material for primary lithium battery // J. Energy Chem. 2015. Vol. 24, N 3. P. 346–352.
29. Gnedenkov S.V., Tsvetnikov A.K., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Sergienko V.I. Fluorocarbon materials produced by the thermo destruction of polytetrafluoroethylene and possibility of their application in Li/(CF_x)_n batteries // Phys. Procedia. 2012. Vol. 23. P. 86–89.
30. 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.
31. Gnedenkov S.V., Kuryavii V.G., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Sokolov A.A., Neumoin A.I., Sergienko V.I. Nanocomposite of tin and lead oxides prepared in plasma of pulsed high-voltage discharge process: synthesis and electrochemical characteristics // Solid State Phenomena. 2020. Vol. 312. P. 335–340.
32. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Kuryavii V.G., Ustinov A.Y., Sergienko V.I. Structural and electrochemical investigation of nanostructured C:TiO₂-TiOF₂ composite synthesized in plasma by an original method of pulsed high-voltage discharge // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 621. P. 364–370.
33. Kuryavii V.G., Ustinov A.Y., Opra D.P., Zverev G.A., Kaidalova T.A. Composite containing nanosized titanium oxide and oxyfluoride and carbon synthesized in plasma of pulse high-voltage discharge // Mater. Lett. 2014. Vol. 137. P. 398–400.
34. Manthiram A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry // Nat. Commun. 2020. Vol. 11. Article ID 1550.
35. Maxwell P., Mora M. Lithium and Chile: looking back and looking forward // Miner. Econ. 2020. Vol. 33. P. 57–71.
36. Nakajima T., Kawaguchi M., Watanabe N. Electrochemical behavior of graphite intercalation compounds of fluorine and metal fluorides // Electrochim. Acta. 1982. Vol. 27. P. 1535–1538.
37. Nikolenko Y.M., Opra D.P., Tsvetnikov A.K., Ustinov A.Y., Kuryavii V.G., Sokolov A.A., Silantev V.E., Zverev G.A., Mayorov V.Y., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. High-capacity derivatives produced from hydrolytic lignin as electrode materials for energy storage and conversion // Defect Diffus. Forum. 2018. Vol. 386. P. 359–364.
38. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Voit E.I., Sokolov A.A., Modin E.B., Podgorbunsky A.B., Sushkov Y.V., Zhelezov V.V. Characterization and electrochemical properties of nanostructured Zr-doped anatase TiO₂ tubes synthesized by sol-gel template route // J. Mater. Sci. Technol. 2017. Vol. 33. P. 527–534.
39. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Podgorbunsky A.B., Sokolov A.A., Ustinov A.Y., Kuryavii V.G., Mayorov V.Y., Zhelezov V.V. Doping of titania with manganese for improving cycling and rate performances in lithium-ion batteries // Chem. Phys. 2020. Vol. 538. Article ID 110864.
40. Opra D.P., Podgorbunsky A.B., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Sokolov A.A., Telin I.A. Effect of Al(OH)₃ in enhancing PbSnF₄ anode performances for rechargeable lithium-ion battery // Solid State Phenomena. 2015. Vol. 245. P. 153–158.
41. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Gerasimenko A.V., Ziatdinov A.M., Sokolov A.A., Podgorbunsky A.B., Ustinov A.Y., Kuryavii V.G., Mayorov V.Y., Tkachenko I.A., Sergienko V.I. Enhancing lithium and sodium storage properties of TiO₂(B) nanobelts by doping with nickel and zinc // Nanomaterials. 2021. Vol. 11. Article ID 1703.

42. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Kuryavyi V.G., Zverev G.A., Sokolov A.A., Minaev A.N., Sergienko V.I. Facile synthesis of α -Fe₂O₃/carbon core-shell composite for lithium storage and conversion // *Defect Diffus. Forum.* 2018. Vol. 386. P. 301–304.
43. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sokolov A.A., Podgorbunsky A.B., Laptash N.M., Sinebryukhov S.L. Fluorine substituted molybdenum oxide as cathode material for Li-ion battery // *Mater. Lett.* 2015. Vol. 160. P. 175–178.
44. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Sokolov A.A., Podgorbunsky A.B., Kuryavyi V.G., Mayorov V.Y., Mashtalyar D.V., Ustinov A.Y. Vanadium-doped bronze titanium dioxide as anode material for lithium-ion batteries with enhanced cycleability and rate performance // *Electrochem. Energ.* 2020. Vol. 20. P. 3–19.
45. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Voit E.I., Sokolov A.A., Ustinov A.Y., 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.
46. Rosas J.M., Berenguer R., Valero-Romero M.J., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. Preparation of different carbon materials by thermochemical conversion of lignin // *Front. Mater.* 2014. Vol. 1. Article ID 29.
47. Yan H., Zhang D., Qilu, Duo X., Sheng X. A review of spinel lithium titanate (Li₄Ti₅O₁₂) as electrode material for advanced energy storage devices // *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47. P. 5870–5895.
48. Yazami R., Touzain P. Lithium – graphite oxide cells. Part III: effect of origin and oxidation of graphite on batteries performances // *Synth. Met.* 1985. Vol. 12. P. 499–503.
49. Zukalová M., Kalbáč M., Kavan L., Exnar I., Graetzel M., Kalbáč M., Kavan L., Exnar I., Graetzel M. Pseudocapacitive lithium storage in TiO₂(B) // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17. P. 1248–1255.