

НАНОМАТЕРИАЛЫ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИТИНАТА НАТРИЯ ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Д.П. Опра, В.В. Железнов, С.Л. Синебрюхов, А.А. Соколов, А.Б. Подгорбунский, С.В. Гнеденков

Денис Павлович Опра (ORCID 0000-0003-4337-5550), Вениамин Викторович Железнов, Сергей Леонидович Синебрюхов (ORCID 0000-0002-0963-0557), Александр Александрович Соколов (ORCID 0000-0002-5063-1404)*, Анатолий Борисович Подгорбунский (ORCID 0000-0002-0764-391X), Сергей Васильевич Гнеденков (ORCID 0000-0003-1576-8680)

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, Российская Федерация, 690022

E-mail: dp.opra@ich.dvo.ru, zhvv53@mail.ru, sls@ich.dvo.ru, aa.sokolov@ich.dvo.ru*, pab@ich.dvo.ru, svg21@hotmail.com

Трититанат натрия, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, из-за подходящего потенциала электрохимической интеркаляции натрия представляет интерес как материал отрицательного электрода для создания мощных и безопасных натрий-ионных аккумуляторов. Тем не менее, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ для улучшения электропроводящих свойств требуется качественная модификация, например, допирование другими элементами и оптимизация морфологии. В рамках данной работы допированный медью в различных количествах трититанат натрия, состоящий из образованных нанотрубками и нанолитами, «микроцветков», приготовлен в одну стадию гидротермальной обработкой солей титана и меди в 10М растворе гидроксида натрия. Установлено, что в сравнении с недопированным $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, образцы с примесью меди демонстрируют уменьшение ширины запрещенной зоны (примерно на 1,1 эВ) и увеличение электронной проводимости (примерно в 2,5 раза). Исследованы особенности электрохимического внедрения и извлечения ионов Na^+ в допированный медью трититанат натрия. Обнаружено, что удельная емкость допированного $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ при высоких плотностях тока 3С и 4С в 2,0–2,5 раза выше таковой для немодифицированного образца. При низких плотностях тока (до 0,5С) недопированный и допированный медью образцы $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ обладают схожими значениями энергозапаса. Изучена кинетика носителей заряда в электродах на основе таких материалов в процессах натрирования и денатрирования. Показано, что для трититаната натрия с примесью меди реализуются меньшие значения сопротивления переносу заряда и большие величины коэффициента диффузии ионов натрия. Это способствует снижению поляризации электрода в процессах заряда/разряда, обеспечивая его увеличенную удельную емкость при высоких токовых нагрузках.

Ключевые слова: натрий-ионные аккумуляторы; анод; трититанат натрия; допирование; запрещенная зона; электропроводность

Для цитирования:

Опра Д.П., Железнов В.В., Синебрюхов С.Л., Соколов А.А., Подгорбунский А.Б., Гнеденков С.В. Наноматериалы с иерархической структурой на основе медьсодержащих производных трититаната натрия для отрицательных электродов натрий-ионных аккумуляторов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 9. С. 53–61. DOI: 10.6060/ivkkt.20246709.7016.

For citation:

Opra D.P., Zheleznov V.V., Sinebryukhov S.L., Sokolov A.A., Podgorbunsky A.B., Gnedenkov S.V. Nanomaterials with a hierarchical structure based on sodium trititanate derivatives containing copper for negative electrodes of sodium-ion batteries. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 9. P. 53–61. DOI: 10.6060/ivkkt.20246709.7016.

NANOMATERIALS WITH A HIERARCHICAL STRUCTURE BASED ON SODIUM TRITITANATE DERIVATIVES CONTAINING COPPER FOR NEGATIVE ELECTRODES OF SODIUM-ION BATTERIES

D.P. Opra, V.V. Zheleznov, S.L. Sinebryukhov, A.A. Sokolov, A.B. Podgorbunsky, S.V. Gnedenkov

Denis P. Opra (ORCID 0000-0003-4337-5550), Veniamin V. Zheleznov, Sergey L. Sinebryukhov (ORCID 0000-0002-0963-0557), Alexander A. Sokolov (ORCID 0000-0002-5063-1404)*, Anatoly B. Podgorbunsky (ORCID 0000-0002-0764-391X), Sergey V. Gnedenkov (ORCID 0000-0003-1576-8680)

Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the RAS, 100-letiya Vladivostoka pr., 159, Vladivostok, 690022, Russia

E-mail: dp.opra@ich.dvo.ru, zhvv53@mail.ru, sls@ich.dvo.ru, aa.sokolov@ich.dvo.ru*, pab@ich.dvo.ru, svg21@hotmail.com

Sodium trititanate, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, is of interest as a negative electrode material for designing high-power and safe sodium-ion batteries due to the suitable potential of electrochemical sodium intercalation. Nevertheless, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ requires qualitative modification to improve its conductive properties, for example, doping with other elements or morphology optimization. Within the scope of this work, sodium trititanate doped with copper in various quantities, consisting of "microflowers" formed by nanotubes and nanosheets, was prepared via a one-stage hydrothermal treatment of titanium and copper salts in 10M sodium hydroxide solution. It was found that, in comparison with the undoped sample, the Cu-doped $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ shows a narrowed band gap (by 1.1 eV) and increased electronic conductivity (by 2.5 times). The electrochemical insertion and extraction of Na^+ ions into copper-doped sodium trititanate were investigated. It was found that the specific capacity of doped $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ at high current densities of 3C and 4C is 2.0–2.5 times higher as compared to the undoped sample. At low current densities (up to 0.5C), undoped and copper-doped $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ samples have similar electrochemical performance. The kinetics of charge carriers in electrodes based on such materials in (de-)sodiation processes has been studied. It was shown that Cu-doped $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ possesses a lower charge transfer resistance and higher Na^+ diffusion coefficient. This promotes a decrease in the polarization of the electrode during charge and discharge processes, providing increased specific capacity at high current loads.

Key words: sodium-ion batteries, anode, sodium trititanate, doping, band gap, conductivity

ВВЕДЕНИЕ

В условиях бурного развития за последние десятилетия целого ряда высокотехнологичных отраслей, как например, гибридный и электротранспорт, возобновляемые и альтернативные источники энергии, сфера резервного и автономного энергообеспечения и т.д. необходимы электрохимические системы преобразования и хранения энергии следующего поколения, обеспечивающие не только требуемые рабочие показатели, но и характеризующиеся доступностью ресурсно-компонентной базы с пониженной стоимостью, такие как натрий-ионные аккумуляторы (НИА) [1–6]. Натрий входит в семерку наиболее распространенных на планете элементов (Al, Na, K, Ca, Fe, Ti, Mg). Его запасы огромны: массовая доля натрия в земной коре составляет ~2,36%, в морской воде ~1,08% (тогда как лития ~0,002% и 0,000018%, соответственно) [7]. Важно и то, что в отличие от литий-

ионных аккумуляторов, в которых в роли токо-съемника отрицательного электрода используется медь, в натрий-ионных аккумуляторах (НИА) может быть использован алюминий, которого в земной коре по крайней мере на 4 порядка больше и плотность которого втрое меньше. Подходы и промышленные мощности, используемые при производстве литий-ионных систем, могут быть адаптированы для создания натрий-ионных источников тока благодаря схожим химическим свойствам элементов и, как следствие, принципам функционирования электрохимических систем на их основе. Электродный потенциал натрия равен –2,714 В (отн. нормального водородного электрода), что близко к литиевому (–3,045 В) [8]. Взаимодействие с молекулами органического растворителя, окружающими сольватированный ион, ослабляется в ряду Li^+ , Na^+ , K^+ [9], подразумевая ускоренный транспорт Na^+ в сравнении с Li^+ через электролит и

пассивирующие слои. Натрий является вторым самым легким металлическим элементом после лития. В то же время, в отличие от лития (равно как и К) натрий не образует интеркаляционные соединения NaC_x системы «щелочной металл-графит» низшего порядка, а переходит в растворимые формы интеркалятов с высокими порядковыми числами (NaC_{64}) [10-12]. Невозможность применения графита в качестве анода НИА поставила вопрос о поиске альтернативных веществ. При этом среди конкретных перспективных вариантов особое значение имеют те, которые основаны на принципе обратимой интеркаляции. Однако ион Na^+ на 34% больше, чем Li^+ (радиус иона 1,02 Å против 0,76 Å) [13, 14], а значит пристальное внимание необходимо уделять устойчивости веществ, предполагаемых к применению в качестве анодных (как, впрочем, и катодных) материалов НИА, при натрировании и денатрировании.

К классу интеркаляционных материалов для отрицательных электродов НИА относятся различные соединения титана, электрохимическую активность в которых обеспечивает редокс пара $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$. К ним в том числе относятся титанаты состава $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n = 2-9$), которые представляют собой трехмерные структуры, сшитые из отрицательно заряженных слоев искаженных октаэдров $[\text{TiO}_6]^{8-}$ между которыми размещаются катионы Na^+ . В пределах слоев кислородные октаэдры соединяются друг с другом общими вершинами и/или ребрами. Ярким представителем этой группы веществ является трититанат натрия, способный к электрохимической (де-)интеркаляции двух ионов Na^+ по двухфазному механизму с образованием $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_7$, что подразумевает удельную емкость 177 мА·ч/г [15-17]. Потенциал $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ на ~0,3 В положительнее потенциала натрия, что делает его подходящим кандидатом на роль материала для отрицательного электрода НИА с точки зрения как энергоёмкости, так и безопасности. К преимуществам $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ относится его устойчивость в процессах заряда/разряда ввиду малой деформации кристаллической решетки при (де-)натрировании, близкой к 6% [18], т.е. меньше, чем для графита при интеркаляции в него лития (9-12%). Недостатком трититаната натрия является малая электронная проводимость, обусловленная широкой запрещенной зоной (3,3-3,5 эВ [19-21]). Помимо этого, усилия исследователей направлены на ускорение транспорта ионов Na^+ в $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. К методам улучшения кинетических характеристик электродных материалов аккумуляторов относятся

оптимизация формы частиц и контроль гранулометрического состава, допирование примесями металлов и неметаллов [22-26].

Целью настоящей работы являлась разработка способа получения $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ с улучшенными рабочими показателями в качестве материала для отрицательного электрода натрий-ионных аккумуляторов за счет объединения подходов основанных на нанотехнологии и допировании. Для этого гидротермальным способом был получен допированный медью $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ с иерархической микро/нано структурой, изучены его физико-химические и электрохимические характеристики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов допированного медью $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ проводили по гидротермальной технологии с использованием коммерческих реагентов: TiCl_4 «ос.ч.» (ТУ 6-09-2118-77; «Лаверна», Россия), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ «ч.» («Невский химик», Россия), NaOH «х.ч.» («Экос», Россия), 36% раствор H_2O_2 («Инновация», Россия). 1 мл TiCl_4 помещали в 75 мл 10 М раствора NaOH , содержащем H_2O_2 . Далее, к смеси добавляли $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в количестве 60 мг (здесь и далее образец НТО-Cu-60) или 120 мг (НТО-Cu-120) при постоянном перемешивании. Синтез осуществляли в реакторе-автоклаве из нержавеющей стали с футеровкой из политетрафторэтилена объемом 100 мл при температуре 150 °С в течение 18 ч. После окончания процесса и охлаждения реакционной смеси выполняли фильтрование через бумажный фильтр («синяя лента»). Фильтрат промывали деионизированной водой (примерно 8-10 раз по 50 мл) до pH 6-7 и высушивали при 120 °С на воздухе. Полученный продукт отжигали при 500 °С в течение 2 ч. Синтез недопированного трититаната натрия (образец НТО) выполняли аналогичным образом, но без добавления $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Фазовый состав материалов определяли методом рентгеновской дифрактометрии с помощью дифрактометра Stoe Stadi P (Германия) с использованием базы данных PDF-2 (2015 г.) и программного комплекса DIFFRAC.EVA от «Bruker» (Германия). Морфологию продуктов анализировали методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии на микроскопах Hitachi S5500 и Zeiss Libra 120. Элементный состав образцов исследовали методами энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с применением встроенной в Hitachi S5500 системы рентгеновского микроанализа. Характер химических связей в об-

разцах изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью рентгеноэлектронного спектрометра SPECS. Шкалу энергии связи калибровали по пику C 1s углеводородов (285,0 эВ). Оптоэлектронные свойства материалов изучали методом оптической спектроскопии за счет регистрации электронных спектров отражения в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях на спектрофотометре Shimadzu UV2600, оборудованном интегрирующей сферой ISR-2600Plus, с использованием BaSO₄ в качестве эталона. Величину электронной проводимости определяли методом потенциостатической хроноамперометрии при постоянном напряжении 1 В, приложенном к симметричной ячейке Ag/образец/Ag. Образцы для измерений проводимости формовали в виде таблеток (диаметр 15 мм, толщина 1-2 мм) методом холодного изостатического прессования при 100 МПа.

Рабочие электроды готовили по намазной технологии путем нанесения с помощью устройства MTI MSK-AFA-III (США) смеси 70 мас.% электроактивного компонента, 20 мас.% сажи марки Super P (“Alfa Aesar”, США) и 10 мас.% добавки Tuball™ Bat NMP производства фирмы “OCSiAl” (Россия) на алюминиевую фольгу. Сформированные электродные листы сушили под вакуумом при температуре 60 °С. Электроды диаметром 15 мм вырубали из листов с применением инструмента Gelon GN-CP20 (Китай) и подпрессовывали. Электрохимические ячейки собирали в корпусах типоразмера CR2025 в заполненном аргоном (99,998%) перчаточном боксе Vilitex VBOX Pro (Россия) с содержанием O₂ и H₂O не более 2 м.д. Роль противоэлектрода/электрода сравнения выполнял металлический натрий. Сепаратором служила стекловолоконная мембрана Whattman. В качестве электролита использовали 1 М раствор NaClO₄ в пропиленкарбонате с добавкой 5 об% фторэтиленкарбоната. Испытания ячеек проводили при комнатной температуре в диапазоне потенциалов 0,01-2,5 В отн. Na/Na⁺ с использованием потенциостатов/гальваностатов “Solartron” (Великобритания) и “Elins” (Россия). Заряд/разряд осуществляли при токовых нагрузках 0,1С, 0,5С, 1С, 2С, 3С и 4С (1С = 177 мА/г). Терминам «заряд» и «разряд» в данной работе отвечают, соответственно, процессы накопления натрия в материале и его извлечения. Спектры импеданса электродов регистрировали в интервале частот между 0,1 Гц и 1 МГц при амплитуде возмущающего сигнала 10 мВ после циклирования на стадии заряда (т.е. для мак-

симально натрированной формы Na₂Ti₃O₇) с предварительной выдержкой ячейки в течение 1 ч. Обработку данных электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) проводили с помощью программного пакета ZView версии 3.5h от “Scribner Associates” (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рис. 1а иллюстрирует рентгеновские дифрактограммы образцов недопированного и медьсодержащего Na₂Ti₃O₇. Дифрактограммы содержат размытые и малоинтенсивные пики, что затрудняет их интерпретацию. С другой стороны, зарегистрированные рентгенограммы соответствуют таковым из литературных данных [27, 28] для наноструктур, синтезированных за счет гидротермальной обработки TiO₂ и NaOH, которые отождествляются с трититанатом натрия, Na₂Ti₃O₇, в моноклинной сингонии с пространственной группой P₂/m и параметрами элементарной ячейки: a = 9,1279 Å, b = 3,8032 Å, c = 8,5621 Å, β = 101,600 (JCPDS № 31-1329). Как следует из полученных данных в образцах NTO-Cu-60 и NTO-Cu-120 не обнаружено фаз с медью, что можно объяснить ее вхождением в решетку Na₂Ti₃O₇. В то же время оценка положения дифракционных пиков ввиду их размытия не позволяет однозначно судить о влиянии допирования на кристаллическую структуру Na₂Ti₃O₇.

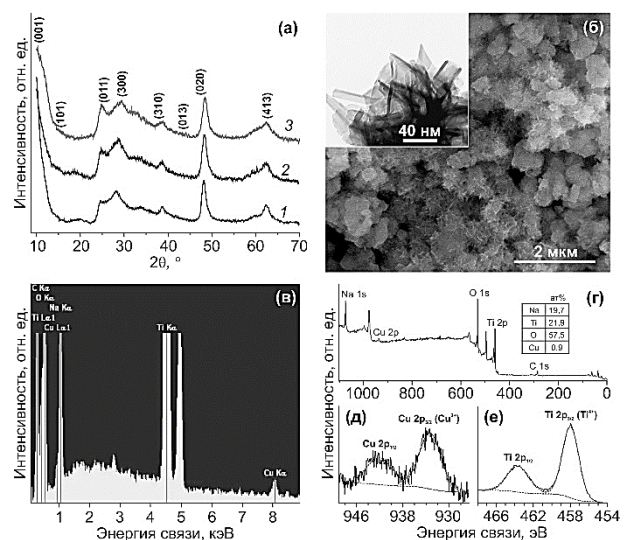


Рис. 1. Дифрактограммы образцов NTO (1), NTO-Cu-60 (2) и NTO-Cu-120 (3) – а; микроструктура образца NTO-Cu-60 – б: съемка в режимах СЭМ и ПЭМ (на вставке); данные ЭДС-анализа для NTO-Cu-60 – в; РФЭС-спектры для NTO-Cu-60: обзорный – г, Cu 2р – д, Ti 2р – е

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the NTO (1), NTO-Cu-60 (2), and NTO-Cu-120 (3) – а; microstructure of the NTO-Cu-60 sample observed using SEM and TEM (in the insert) – б; energy-dispersive X-ray analysis of the NTO-Cu-60 – в; XPS spectra of the NTO-Cu-60 sample: overview – г, Cu 2р – д, Ti 2р – е

На рис. 1б приведены фотоизображения поверхности в режимах СЭМ и ПЭМ для образца NTO-Cu-60. Материал представлен образованиями в форме цветочноподобных структур с характерными размерами в несколько единиц микрон, состоящих, в свою очередь, из нанотрубок и наноллистов. Согласно измерениям, большинство нанотрубок имеют внешний диаметр от 30 до 50 нм, толщина их стенок составляет 6-8 нм, а длина достигает несколько сотен нанометров. Наноллисты характеризуются непланарной формой и имеют один или более сгибов (вероятно, представляют собой развернутые нанотрубки). Толщина наноллистов равна нескольким нанометрам. Основываясь на данных (не представлены в данной работе), полученных в ходе электронно-микроскопических исследований образцов NTO и NTO-Cu-120, можно заключить, что введение допанта не оказывает влияния на морфологию.

Рис. 1в демонстрирует данные ЭДС анализа для образца NTO-Cu-60. Полученные данные обнаруживают присутствие элементов Na, Ti, O, Cu и C в следующих количествах, соответственно: 10,9, 41,0, 33,8, 1,2 и 13,1 масс.%. Для образца NTO-Cu-120 содержание натрия, титана, кислорода, меди и углерода этим методом определено как 11,5, 43,1, 34,1, 2,3 и 9,0 масс.%. Результаты исследования образца NTO-Cu-60 методом РФЭС показывают наличие в его составе элементов Ti, O, Na, Cu и C (рис. 1д). На рис. 1г изображен фотоэлектронный спектр Cu 2p для образца NTO-Cu-60, содержащий полосу Cu 2p_{3/2} при 933,4 эВ. По данным [29] положение пика Cu 2p_{3/2} предполагает нахождение меди в двухвалентном состоянии. Рис. 1е иллюстрирует спектр фотоэмиссии основного уровня 2p титана, анализ которого обнаруживает дублет Ti 2p_{3/2} (458,0 эВ) и Ti 2p_{1/2} (463,7 эВ) с симметричной формой пиков со спин-орбитальным расщеплением ~5,7 эВ. Из этого следует сделать вывод, что титан находится в зарядовом состоянии +4 [30]. Оцененное по РФЭС-спектрам содержание элементов в образце NTO-Cu-60 показано на вставке к рис. 1г. Следует отметить, что по данным ЭДС и РФЭС во всех анализируемых продуктах зафиксирован углерод, присутствие которого, по-видимому, обусловлено как поверхностными загрязнениями из воздуха, так и методологией измерений (для ЭДС анализа образцы наносили на углеродный скотч, закреплённый на алюминиевой подложке).

Рис. 2а демонстрирует оптические спектры отражения изучаемых образцов в интервале длин

волн от 200 до 1400 нм. Согласно этим данным допирование медью оказывает влияние на оптические свойства титаната натрия. Так в спектрах образцов NTO-Cu-60 и NTO-Cu-120 в отличие от NTO в интервале 550-1400 нм (видимый и ближний инфракрасный диапазоны) регистрируется широкий пик поглощения, интенсивность которого увеличивается с ростом содержания меди. В ультрафиолетовом диапазоне в результате допирования наблюдается изменение положения края собственного поглощения Na₂Ti₃O₇ со сдвигом в длинноволновую часть спектра, коррелирующее с концентрацией допанта. Вероятно, это обусловлено возникновением дополнительных межзонных переносов заряда внутри запрещенной зоны титаната натрия. Для оценки ширины запрещенной зоны использовали метод Тауца, как показано на вставке к рис. 2а. Согласно полученным данным, по мере увеличения количества меди наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны Na₂Ti₃O₇: 3,55 эВ (NTO), 2,88 эВ (NTO-Cu-60), 2,42 эВ (NTO-Cu-120).

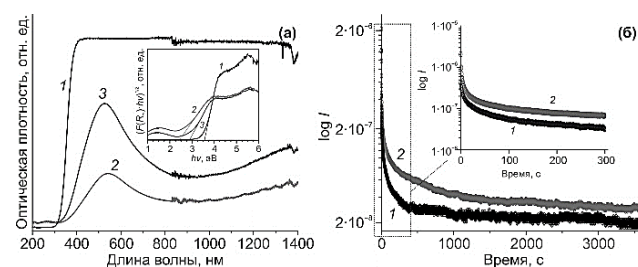


Рис. 2. Оптические спектры отражения с графиками Тауца (вставка) – а и хроноамперометрические кривые – б для материалов NTO (1), NTO-Cu-120 (2) и NTO-Cu-60 (3)
Fig. 2. Diffuse reflectance spectra with corresponding Tauc plots (insert) – а and chronoamperometric curves – б of the NTO (1), NTO-Cu-120 (2), and NTO-Cu-60 (3)

Влияние допирования медью на электронную проводимость ($\sigma_{эл}$) титаната натрия изучали методом потенциостатической хроноамперометрии, как показано на рис. 2б для образцов NTO и NTO-Cu-120, выбранных в качестве объектов исследования. Значения $\sigma_{эл}$ материалов рассчитывали по формуле: $\sigma_{эл} = \frac{I_{ст} \cdot d}{U \cdot S}$, где $I_{ст}$ – ток стабилизации, U – приложенное напряжение, d и S – толщина и площадь образца, соответственно. Согласно расчетам, электронная проводимость титаната натрия при допировании медью возрастает с $9,3 \cdot 10^{-10}$ до $2,3 \cdot 10^{-9}$ См/см, что, вероятно, обусловлено уменьшением ширины запрещенной зоны, как зафиксировано методом оптической спектроскопии.

На рис. 3а приведены зарядно-разрядные профили с первого по пятый циклы для электрода

из NTO-Cu-120, записанные при плотности тока 0,1С. Соответствующие кривые для образцов NTO и NTO-Cu-60 имеют, в общем, схожую форму. Как видно для начального зарядного профиля характерно наличие нескольких участков. С опорой на литературные данные [31, 32] можно сделать вывод, что отрезок в диапазоне 2,5-1,25 В (которому в случае NTO-Cu-120 соответствует удельная емкость около 26 мА·ч/г) связан с накоплением заряда по псевдоемкостному механизму ввиду развитой поверхности. Участок в области потенциалов 1,25-1 В объясняется разложением электролита на поверхности электрода и формированием твердоэлектролитного пассивирующего слоя (емкость NTO-Cu-120, соответствующая данному процессу, составляет приблизительно 59 мА·ч/г) [33]. Внедрение ионов Na⁺ в структуру Na₂Ti₃O₇ в соответствии с уравнением Na₂Ti₃O₇ + xNa⁺ + xe ↔ Na_{2+x}Ti₃O₇ (где 0 < x < 2 – количество натрия, внедренного в матрицу Na₂Ti₃O₇) происходит, согласно [16, 34], в интервале потенциалов ниже 1 В (соответствующая указанной области удельная емкость NTO-Cu-120 равна около 257 мА·ч/г). Здесь стоит обратить внимание на то, что теоретически достижимая удельная емкость для трититаната натрия, как указано в большинстве источников, составляет 177 мА·ч/г (x = 2 в ур. 1). Наблюдаемая для NTO-Cu-120 в диапазоне 1-0,01 В экстраемкость (по меньшей мере 80 мА·ч/г), очевидно, обусловлена продолжающимся процессом разложения электролита.

Рис. 3б иллюстрирует результаты циклирования электродов из образцов NTO, NTO-Cu-60 и NTO-Cu-120 при различных токовых нагрузках. Согласно этим данным при низких плотностях тока 0,1С и 0,5С анализируемые материалы обладают близкими показателями емкости. С увеличением же токовой нагрузки картина меняется. Так на электроде из NTO-Cu-120 при 1С, 2С, 3С и 4С, соответственно, реализуется в среднем 116, 97, 84 и 73 мА·ч/г. Это отвечает приблизительно 72, 60, 52 и 45% от обратимой (разрядной) емкости при 0,1С (вставка к рис. 3б). Для образца NTO-Cu-60 значения удельной емкости в указанном коридоре токовых нагрузок оказались меньше: около 110, 83, 64 и 50 мА·ч/г (это соответствует обратимости на уровне 70, 53, 41 и 32%). Наименьшие же величины удельной емкости в интервале между 1С и 4С зарегистрированы для недопированного Na₂Ti₃O₇: 102, 73, 44 и 28 мА·ч/г с обратимостью приблизительно 67, 48, 29 и 18%.

На рис. 3в показаны кривые заряда и разряда материала NTO-Cu-120 при различных токовых

нагрузках. Для электрода на основе образца NTO такие кривые приведены на рис. 3г. Как и следовало ожидать, в обоих случаях рост токовой нагрузки приводит к возрастанию поляризации. Тем не менее уровень поляризации для электродов не одинаков: для недопированного Na₂Ti₃O₇ свойственны большие отклонения потенциала. Надо отметить и то, что в отличие от образца NTO-Cu-120, кривые заряда/разряда недопированного Na₂Ti₃O₇ при плотностях тока 1С и выше имеют неровный вид. Можно предположить, что электрохимическое взаимодействие образца NTO с натрием при низкой и умеренной плотности тока происходит относительно свободно, тогда как при высоких токовых нагрузках процесс протекает с определенными затруднениями. Выявленная улучшенная электрохимическая активность допированного медью трититаната натрия в полной мере согласуется с его физико-химическими особенностями и объясняется, по-видимому, усовершенствованными электротранспортными свойствами. Это предположение находится в соответствии с результатами измерения электрохимического импеданса тестируемых электродов, как показано далее.

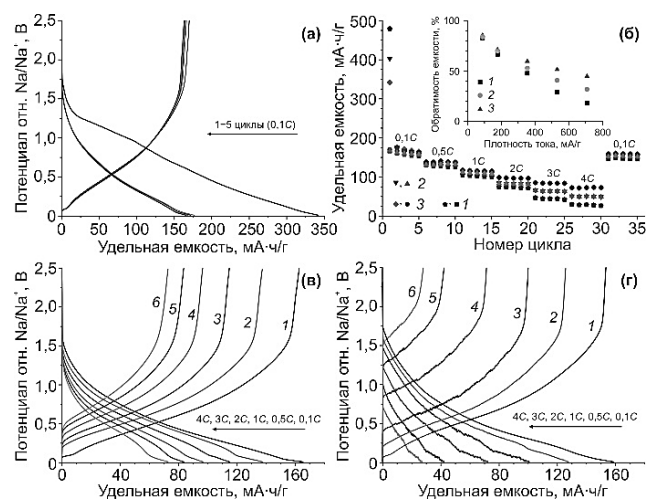


Рис. 3. Профили заряда-разряда пяти начальных циклов для NTO-Cu-120, полученные при плотности тока 0,1С – а; зависимость емкости от номера цикла при различных плотностях тока для образцов NTO (1), NTO-Cu-60 (2) и NTO-Cu-120 (3) – б; записанные при различных токовых нагрузках зарядно-разрядные кривые для NTO-Cu-120 – в и NTO – г (кривые регистрировались на 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5) и 30 (6) цикле (6))

Fig. 3. Charge-discharge profiles for the initial five cycles at a current density of 0.1C of the NTO-Cu-120 – а; dependence of capacity on cycle number at different current densities of the NTO (1), NTO-Cu-60 (2), and NTO-Cu-120 (3) – б; charge-discharge curves at different current densities of the NTO-Cu-120 – в and NTO – г (curves are given for the 5th (1), 10th (2), 15th (3), 20th (4), 25th (5), and 30th cycle (6))

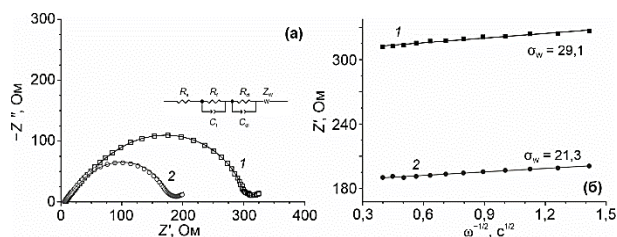


Рис. 4. Спектры импеданса электродов из образцов NTO (1) и NTO-Cu-120 (2) (символами обозначены экспериментальные данные, кривыми – результаты моделирования с помощью эквивалентной электрической схемы, показанной на вставке)

– а и соответствующие им зависимости Z' от $\omega^{-1/2}$ – б

Fig. 4. Impedance spectra of the NTO (1) and NTO-Cu-120 (2) (symbols are the experimental data, curves denote the results of fitting with an equivalent electrical circuit shown in the insert) – а and corresponding dependences of Z' on $\omega^{-1/2}$ – б

Рис. 4а показывает импедансные спектры в координатах Найквиста для электродов из NTO и NTO-Cu-120, записанные на 35 цикле по окончанию стадии заряда (т.е. для полностью натрированного $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$). Спектры имеют схожую форму и содержат в высоко- и среднечастотной части (деформированная полуокружность) информацию о сопротивлении переносу заряда и твердоэлектролитного слоя. Низкочастотная область спектров представлена лучом с наклоном, около 45° , характеризующим диффузионное сопротивление массопереносу в материале. Обработку спектров выполняли с использованием приведенной на вставке к рис. 4а эквивалентной электрической схемы (R_s – суммарное омическое сопротивление электролита, электродного материала, токоподводов и т.п.; R_f и C_f – сопротивление и геометрическая емкость пассивирующего твердоэлектролитного слоя на поверхности электрода; R_{ct} и C_{dl} – сопротивление переносу заряда и емкость двойного электрического слоя на границе раздела электрод/электролит; Z_w – импеданс Варбурга). Из данных моделирования следует, что для электрода из образца NTO свойственны большие значения R_s , R_f и R_{ct} (6,6, 84,3 и 209,1 Ом, соответственно) в сравнении с NTO-Cu-120 (5,0, 46,9 и 122,7 Ом). Далее, для рассмотрения особенностей диффузионного ионотранспорта в исследуемых образцах трититаната натрия, анализировали низкочастотную часть ЭИС-спектров и определяли коэффициент диффузии (D_{Na}) натрия с помощью уравнения $D_{\text{Na}} = R^2 T^2 / 2 A^2 n^4 F^4 C_{\text{Na}}^2 \sigma_w^2$, где R – универсальная газовая постоянная; A – геометрическая площадь электрода ($1,77 \text{ см}^2$); T – температура; F – постоянная Фарадея (96485,33 Кл/моль); C_{Na} – концентрация натрия в $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($7,45 \cdot 10^{-3}$ моль/см 3); σ_w – коэффициент Варбурга, равный тангенсу угла наклона касательной из гра-

фика зависимости активной составляющей импеданса Z' от обратного корня квадратного из угловой частоты $\omega^{-1/2}$ (рис. 4б), связь между которыми выражается соотношением $Z' = R_s + R_{ct} + \sigma_w \omega^{-1/2}$. Рассчитанные значения D_{Na} для недопированного и медьсодержащего $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (NTO-Cu-120) составили $2,4 \cdot 10^{-13}$ и $4,5 \cdot 10^{-13}$ см 2 /с, соответственно. Исходя из этих данных, введение допанта сопровождается изменением и условий диффузии носителей заряда (ионов Na^+) в сторону ускорения.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе разработан метод синтеза допированного медью трититаната натрия с иерархической двухуровневой (микро/нано) архитектурой с целью создания новых материалов для отрицательных электродов натрий-ионных аккумуляторов с улучшенными функциональными характеристиками. Синтез основан на совместной обработке в гидротермальных условиях в сильнощелочной среде хлорида титана(IV) и нитрата меди(II) при температуре 150°C в течение 18 ч. Обнаружено, что в результате допирования медью ширина запрещенной зоны $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ уменьшается с 3,55 до 2,42 эВ, электронная проводимость увеличивается с $9,3 \cdot 10^{-10}$ до $2,3 \cdot 10^{-9}$ См/см. Показано, что допирование сопровождается снижением сопротивления переносу заряда (с 209,1 до 122,7 Ом) и изменением условий диффузии ионов Na^+ (коэффициент диффузии Na^+ растет с $2,4 \cdot 10^{-13}$ до $4,5 \cdot 10^{-13}$ см 2 /с) в сторону ускорения в процессах электрохимического (де-)натрирования трититаната натрия. Трититанат натрия с примесью меди в качестве анода для натрий-ионных аккумуляторов демонстрирует при 1С, 2С, 3С и 4С, соответственно, удельную емкость около 116, 97, 84 и 73 мА·ч/г, что выше чем у недопированного (102, 73, 44 и 28 мА·ч/г). В то же время, при низких плотностях тока 0,1С и 0,5С материалы обладают близкими показателями емкости. Как выявлено, допирование медью приводит к снижению поляризации электрода из $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, что и обеспечивает улучшенную сохранность емкости при повышенных токовых нагрузках.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (№ 22-23-00912). Часть электронно-микроскопических исследований выполнена в ЦКП «ДВЦЭМ» ННЦМБ ДВО РАН (г. Владивосток). За участие в проведении экспериментов авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. А.Ю. Устинову, к.х.н. В.Г. Курявину и А.И. Неумоину (ИХ ДВО РАН).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The study was carried out with financial support from the Russian Science Foundation (grant No. 22-23-00912). Some of the electron microscopic data was obtained at the A.V. Zhirmunsky National Scientific Center of Marine Biology FEB RAS (Vladivostok).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kumar Prajapati A., Bhatnagar A. // *J. Energy Chem.* 2023. V. 83. P. 509–540. DOI: 10.1016/j.jechem.2023.04.043.
2. Nurohmah A.R., Nisa S.S., Stulasti K.N.R., Yudha C.S., Suci W.G., Aliwarga K., Widiyandari H., Purwanto A. // *Mater. Renew. Sustain. Energy.* 2022. V. 11. N 1. P. 71–89. DOI: 10.1007/s40243-022-00208-1.
3. Skundin A.M., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B. Sodium-ion batteries (a review). *Russ. J. Electrochem.* 2018. V. 54. N 2. P. 113–152. DOI: 10.1134/S1023193518020076.
4. Samigullin R.R., Zakharkin M.V., Drozhzhin O.A., Antipov E.V. // *Energies.* 2023. V. 16. N 7. P. 3051. DOI: 10.3390/en16073051.
5. Samarin A.S., Ivanov A.V., Fedotov S.S. // *Clean Technol.* 2023. V. 5. N 3. P. 881–900. DOI: 10.3390/cleantech-5030044.
6. Насрауи М., Урванов С.А., Филимоненков И.С., Мордкович В.З. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 10. С. 89–96. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.4y.
7. Haynes W.M. CRC handbook of chemistry and physics. Hoboken: CRC Press. 2014. P. 2704. DOI: 10.1201/b17118.
8. Zhao L., Zhang T., Li W., Li T., Zhang L., Zhang X., Wang Z. // *Engineering.* 2022. V. 24. P. 172–183. DOI: 10.1016/j.eng.2021.08.032.
9. Kim E.J., Kumar P.R., Gossage Z.T., Kubota K., Hosaka T., Tatara R., Komaba S. // *Chem. Sci.* 2022. V. 13. N 21. P. 6121–6158. DOI: 10.1039/D2SC00946C.
10. Dou X., Hasa I., Saurel D., Vaalma C., Wu L., Buchholz D., Bresser D., Komaba S., Passerini S. // *Mater. Today.* 2019. V. 23. P. 87–104. DOI: 10.1016/j.mattod.2018.12.040.
11. Li N., Su D. // *Carbon Energy.* 2019. V. 1. N 2. P. 200–218. DOI: 10.1002/cey2.21.
12. Li Y., Lu Y., Adelhelm P., Titirici M.-M., Hu Y.-S. // *Chem. Soc. Rev.* 2019. V. 48. N 17. P. 4655–4687. DOI: 10.1039/C9CS00162J.
13. Kosova N.V., Shindrov A.A. // *Batteries.* 2019. V. 5. N 2. P. 39. DOI: 10.3390/batteries5020039.
14. Kubota K., Dahbi M., Hosaka T., Kumakura S., Komaba S. // *Chem. Rec.* 2018. V. 18. N 4. P. 459–479. DOI: 10.1002/tcr.201700057.
15. Piffet C., Vertruyen B., Hatert F., Cloots R., Boschini F., Mahmoud A. // *J. Energy Chem.* 2022. V. 65. P. 210–218. DOI: 10.1016/j.jechem.2021.05.050.
16. Stenina I.A., Kozina L.D., Kulova T.L., Skundin A.M., Chekannikov A.A., Yaroslavtsev A.B. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. N 10. P. 1235–1240. DOI: 10.1134/S003602361610020X.
17. Opra D.P., Neumoin A.I., Sinebryukhov S.L., Podgorbunsky A.B., Kuryavyi V.G., Mayorov V.Y., Ustinov A.Y., Gnedenkov S.V. // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. N 11. P. 1905. DOI: 10.3390/nano12111905.

For participation in the experiments, the authors are grateful to Sc.D. A.Yu. Ustinov, Ph.D. V.G. Kuryavyi, and A.I. Neumoin (Institute of Chemistry of FEB of RAS).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. Kumar Prajapati A., Bhatnagar A. // *J. Energy Chem.* 2023. V. 83. P. 509–540. DOI: 10.1016/j.jechem.2023.04.043.
2. Nurohmah A.R., Nisa S.S., Stulasti K.N.R., Yudha C.S., Suci W.G., Aliwarga K., Widiyandari H., Purwanto A. // *Mater. Renew. Sustain. Energy.* 2022. V. 11. N 1. P. 71–89. DOI: 10.1007/s40243-022-00208-1.
3. Skundin A.M., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B. Sodium-ion batteries (a review). *Russ. J. Electrochem.* 2018. V. 54. N 2. P. 113–152. DOI: 10.1134/S1023193518020076.
4. Samigullin R.R., Zakharkin M.V., Drozhzhin O.A., Antipov E.V. // *Energies.* 2023. V. 16. N 7. P. 3051. DOI: 10.3390/en16073051.
5. Samarin A.S., Ivanov A.V., Fedotov S.S. // *Clean Technol.* 2023. V. 5. N 3. P. 881–900. DOI: 10.3390/cleantech-5030044.
6. Nasraoui M., Urvanov S.A., Filimonenkov I.S., Mordkovich V.Z. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.]* 2023. V. 66. N 10. P. 89–96 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.4y.
7. Haynes W.M. CRC handbook of chemistry and physics. Hoboken: CRC Press. 2014. P. 2704. DOI: 10.1201/b17118.
8. Zhao L., Zhang T., Li W., Li T., Zhang L., Zhang X., Wang Z. // *Engineering.* 2022. V. 24. P. 172–183. DOI: 10.1016/j.eng.2021.08.032.
9. Kim E.J., Kumar P.R., Gossage Z.T., Kubota K., Hosaka T., Tatara R., Komaba S. // *Chem. Sci.* 2022. V. 13. N 21. P. 6121–6158. DOI: 10.1039/D2SC00946C.
10. Dou X., Hasa I., Saurel D., Vaalma C., Wu L., Buchholz D., Bresser D., Komaba S., Passerini S. // *Mater. Today.* 2019. V. 23. P. 87–104. DOI: 10.1016/j.mattod.2018.12.040.
11. Li N., Su D. // *Carbon Energy.* 2019. V. 1. N 2. P. 200–218. DOI: 10.1002/cey2.21.
12. Li Y., Lu Y., Adelhelm P., Titirici M.-M., Hu Y.-S. // *Chem. Soc. Rev.* 2019. V. 48. N 17. P. 4655–4687. DOI: 10.1039/C9CS00162J.
13. Kosova N.V., Shindrov A.A. // *Batteries.* 2019. V. 5. N 2. P. 39. DOI: 10.3390/batteries5020039.
14. Kubota K., Dahbi M., Hosaka T., Kumakura S., Komaba S. // *Chem. Rec.* 2018. V. 18. N 4. P. 459–479. DOI: 10.1002/tcr.201700057.
15. Piffet C., Vertruyen B., Hatert F., Cloots R., Boschini F., Mahmoud A. // *J. Energy Chem.* 2022. V. 65. P. 210–218. DOI: 10.1016/j.jechem.2021.05.050.
16. Stenina I.A., Kozina L.D., Kulova T.L., Skundin A.M., Chekannikov A.A., Yaroslavtsev A.B. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. N 10. P. 1235–1240. DOI: 10.1134/S003602361610020X.
17. Opra D.P., Neumoin A.I., Sinebryukhov S.L., Podgorbunsky A.B., Kuryavyi V.G., Mayorov V.Y., Ustinov A.Y., Gnedenkov S.V. // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. N 11. P. 1905. DOI: 10.3390/nano12111905.

18. **Chen J., Zhou X., Mei C., Xu J., Wong C.P.** // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 224. P. 446–451. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.12.094.
19. **An Y., Li Z., Xiang H., Huang Y., Shen J.** // *Open Phys.* 2011. V. 9. N 6. P. 1488–1492. DOI: 10.2478/s11534-011-0072-x.
20. **Araújo-Filho A.A., Silva F.L.R., Righi A., da Silva M.B., Silva B.P., Caetano E.W.S., Freire V.N.** // *J. Solid State Chem.* 2017. V. 250. P. 68–74. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.03.017.
21. **Podgorbunsky A.B., Opra D.P., Zheleznov V.V., Sinebryukhov S.L., Gerasimenko A.V., Ziatdinov A.M., Gnedenkov S.V.** // *Materialia*. 2023. V. 27. P. 101640. DOI: 10.1016/j.mtla.2022.101640.
22. **Yang T., Huang Y., Zhang J., Zhu H., Ren J., Li T., Gallington L.C., Lan S., Yang L.** // *J. Energy Chem.* 2022. V. 73. P. 542–548. DOI: 10.1016/j.jechem.2022.06.016.
23. **Опра Д.П., Синебрюхов С.Л., Неумоин А.И., Подгорбунский А.Б., Гнеденков С.В.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 12. С. 37–43. DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6552.
24. **Perfilyeva T.I., Alekseeva A.M., Drozhzhin O.A., Antipov E.V.** // *Russ. J. Electrochem.* 2023. V. 59. N 7. P. 481–488. DOI: 10.1134/S102319352307008X.
25. **Kuryavyi V.G., Ustinov A.Y., Opra D.P., Zverev G.A., Kaidalova T.A.** // *Mater. Lett.* 2014. V. 137. P. 398–400. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.09.007.
26. **Opra D.P., Gnedenkov S. V., Sokolov A.A., Zheleznov V.V., Voit E.I., Sushkov Y.V., Sinebryukhov S.L.** // *Scripta Mater.* 2015. V. 107. P. 136–139. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2015.06.004.
27. **Kim G.-S., Kim Y.-S., Seo H.-K., Shin H.-S.** // *Korean J. Chem. Eng.* 2006. V. 23. N 6. P. 1037–1045. DOI: 10.1007/s11814-006-0027-x.
28. **Ferreira O.P., Souza Filho A.G., Mendes Filho J., Alves O.L.** // *J. Braz. Chem. Soc.* 2006. V. 17. N 2. P. 393–402. DOI: 10.1590/S0103-50532006000200025.
29. **You M., Kim T.G., Sung Y.-M.** // *Cryst. Growth Des.* 2010. V. 10. N 2. P. 983–987. DOI: 10.1021/cg9012944.
30. **Ni J., Fu S., Wu C., Zhao Y., Maier J., Yu Y., Li L.** // *Adv. Energy Mater.* 2016. V. 6. N 11. P. 1502568. DOI: 10.1002/aenm.201502568.
31. **Anwer S., Huang Y., Liu J., Liu J., Xu M., Wang Z., Chen R., Zhang J., Wu F.** // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. N 13. P. 11669–11677. DOI: 10.1021/acsami.7b01519.
32. **Ko J.S., Doan-Nguyen V.V.T., Kim H.-S., Muller G.A., Serino A.C., Weiss P.S., Dunn B.S.** // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. N 2. P. 1416–1425. DOI: 10.1021/acsami.6b10790.
33. **Wang C., Yang Y., Chen Z., He C., Su J., Wen Y.** // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2019. V. 30. N 9. P. 8422–8427. DOI: 10.1007/s10854-019-01159-6.
34. **Mei J., Wang T., Qi D., Liu J., Liao T., Yamauchi Y., Sun Z.** // *ACS Nano.* 2021. V. 15. N 8. P. 13604–13615. DOI: 10.1021/acsnano.1c04479.
18. **Chen J., Zhou X., Mei C., Xu J., Wong C.P.** // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 224. P. 446–451. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.12.094.
19. **An Y., Li Z., Xiang H., Huang Y., Shen J.** // *Open Phys.* 2011. V. 9. N 6. P. 1488–1492. DOI: 10.2478/s11534-011-0072-x.
20. **Araújo-Filho A.A., Silva F.L.R., Righi A., da Silva M.B., Silva B.P., Caetano E.W.S., Freire V.N.** // *J. Solid State Chem.* 2017. V. 250. P. 68–74. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.03.017.
21. **Podgorbunsky A.B., Opra D.P., Zheleznov V.V., Sinebryukhov S.L., Gerasimenko A.V., Ziatdinov A.M., Gnedenkov S.V.** // *Materialia*. 2023. V. 27. P. 101640. DOI: 10.1016/j.mtla.2022.101640.
22. **Yang T., Huang Y., Zhang J., Zhu H., Ren J., Li T., Gallington L.C., Lan S., Yang L.** // *J. Energy Chem.* 2022. V. 73. P. 542–548. DOI: 10.1016/j.jechem.2022.06.016.
23. **Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Neumoin A.I., Podgorbunsky A.B., Gnedenkov S.V.** // *ChemChemTech [Изв. Высш. Учебн. Завед. Хим. Хим. Технол.]* 2022. V. 65. N 12. P. 37–43 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6552.
24. **Perfilyeva T.I., Alekseeva A.M., Drozhzhin O.A., Antipov E.V.** // *Russ. J. Electrochem.* 2023. V. 59. N 7. P. 481–488. DOI: 10.1134/S102319352307008X.
25. **Kuryavyi V.G., Ustinov A.Y., Opra D.P., Zverev G.A., Kaidalova T.A.** // *Mater. Lett.* 2014. V. 137. P. 398–400. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.09.007.
26. **Opra D.P., Gnedenkov S. V., Sokolov A.A., Zheleznov V.V., Voit E.I., Sushkov Y.V., Sinebryukhov S.L.** // *Scripta Mater.* 2015. V. 107. P. 136–139. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2015.06.004.
27. **Kim G.-S., Kim Y.-S., Seo H.-K., Shin H.-S.** // *Korean J. Chem. Eng.* 2006. V. 23. N 6. P. 1037–1045. DOI: 10.1007/s11814-006-0027-x.
28. **Ferreira O.P., Souza Filho A.G., Mendes Filho J., Alves O.L.** // *J. Braz. Chem. Soc.* 2006. V. 17. N 2. P. 393–402. DOI: 10.1590/S0103-50532006000200025.
29. **You M., Kim T.G., Sung Y.-M.** // *Cryst. Growth Des.* 2010. V. 10. N 2. P. 983–987. DOI: 10.1021/cg9012944.
30. **Ni J., Fu S., Wu C., Zhao Y., Maier J., Yu Y., Li L.** // *Adv. Energy Mater.* 2016. V. 6. N 11. P. 1502568. DOI: 10.1002/aenm.201502568.
31. **Anwer S., Huang Y., Liu J., Liu J., Xu M., Wang Z., Chen R., Zhang J., Wu F.** // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. N 13. P. 11669–11677. DOI: 10.1021/acsami.7b01519.
32. **Ko J.S., Doan-Nguyen V.V.T., Kim H.-S., Muller G.A., Serino A.C., Weiss P.S., Dunn B.S.** // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. N 2. P. 1416–1425. DOI: 10.1021/acsami.6b10790.
33. **Wang C., Yang Y., Chen Z., He C., Su J., Wen Y.** // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2019. V. 30. N 9. P. 8422–8427. DOI: 10.1007/s10854-019-01159-6.
34. **Mei J., Wang T., Qi D., Liu J., Liao T., Yamauchi Y., Sun Z.** // *ACS Nano.* 2021. V. 15. N 8. P. 13604–13615. DOI: 10.1021/acsnano.1c04479.

Поступила в редакцию (Received) 13.11.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 11.04.2024