

12,03

## Влияние гетеровалентного замещения по подрешетке титана на электрохимическую интеркаляцию лития в $M_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$ ( $M = \text{Cr}, \text{V}$ )

© М.С. Брежестовский<sup>1</sup>, Е.А. Суслов<sup>1</sup>, О.В. Бушкова<sup>1</sup>, А.И. Меренцов<sup>2</sup>, А.Н. Титов<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: antitov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 14 апреля 2015 г.)

Исследовано влияние гетеровалентного замещения Ti–V и Ti–Cr на электрохимическую интеркаляцию лития в диселенид титана. Установлено, что оба вида допирования незначительно снижают ЭДС относительно металлического Li. При этом замещение титана ванадием обеспечивает существенное повышение интеркаляционной емкости материала. Эффект объяснен снижением растворимости лития, что предотвращает формирование блокирующей фазы с предельно высоким содержанием лития (3 атома на формульную единицу). Замещение хромом не приводит к аналогичному эффекту, поскольку снижение растворимости лития сопровождается увеличением концентрации сверхстехиометрического титана, занимающего доступные для диффузии лития позиции решетки  $\text{TiSe}_2$ .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-03-96032 р\_урал\_a.

### 1. Введение

Низкоразмерные материалы обладают уникальными электронными, физическими, оптическими, механическими и др. свойствами, востребованными современной техникой и электроникой. Ярким представителем этого класса соединений являются дихалькогениды титана общей формулы  $\text{TiX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). Дисульфид титана  $\text{TiS}_2$  был первым катодным материалом, на основе которого еще в 1970-х удалось реализовать обратимый литиевый источник тока [1–3]. Процессы электрохимической интеркаляции/деинтеркаляции лития в  $\text{TiS}_2$  протекают с достаточно высокой скоростью даже при температурах окружающей среды благодаря тому, что дисульфид титана обладает смешанной и при этом высокой ионно-электронной проводимостью [2,4,5]. Это сводит к минимуму поляризацию электрода и обеспечивает высокие плотности тока [3].  $\text{TiS}_2$ , обладающий пластичной кристаллической решеткой, показал очень хорошую механическую устойчивость к циклированию относительно металлического лития в широком диапазоне плотностей токов и высокую химическую стойкость в контакте с неводным электролитом [6,7]. В настоящее время  $\text{TiS}_2$  вновь привлекает большое внимание исследователей как перспективный средневольтный катодный материал с высокой удельной емкостью, а также как активный компонент композиционной катодной массы для литиевых источников тока, особенно полностью твердофазных [8–13].

Электроактивные свойства дисульфида титана обусловлены особенностями кристаллической и электрон-

ной структуры, присущими фазам  $\text{TiX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). Благодаря слоистой решетке такие соединения теоретически способны интеркалировать до 3 атомов лития на формульную единицу, образуя интеркалаты  $\text{Li}_x\text{TiX}_2$  [1,14]. Высокая интеркаляционная емкость  $\text{TiS}_2$  была экспериментально подтверждена в работах [14,15], автором которых удалось электрохимически внедрить литий в решетку дисульфида титана вплоть до  $x = 3$ . Однако при этом интервал обратимой интеркаляции составлял лишь  $0 \leq x \leq 2$ , а приемлемые величины разности потенциалов (1.9–2.5 V) реализовались в еще более узком диапазоне  $0 \leq x \leq 1$  [14]. Таким образом, теоретическая удельная емкость  $\text{TiS}_2$  ( $717 \text{ mAh g}^{-1}$ ) намного превосходит реально достигнутую в источниках тока ( $190\text{--}240 \text{ mAh g}^{-1}$ ). Выявление причин неполного использования резервов емкости и целенаправленное модифицирование дихалькогенидов титана открывает широкие возможности для оптимизации их электроактивных свойств.

Целью данной работы было исследование влияния гетеровалентного замещения по подрешетке титана на электрохимическую интеркаляцию лития в изоструктурный дисульфид титана диселенид титана  $\text{TiSe}_2$ . Были изучены два варианта допирования — донорное (Ti–V) и акцепторное (Ti–Cr). Выбор  $\text{TiSe}_2$  вместо традиционного  $\text{TiS}_2$  обусловлен следующими причинами. Анализ литературы показывает, что если донорное допирование дисульфида и диселенида титана не встречает проблем, связанных с особенностями дефектной структуры, то акцепторное замещение в  $\text{TiS}_2$  приводит к обогащению материала сверхстехиометрическим титаном, компенсаци-

рующим дефицит электронов. Представляется, что этой проблемы можно, по крайней мере, частично избежать, пользуясь различием в электронной структуре между  $TiSe_2$  и  $TiSe_2:TiSe_2$  является полупроводником со щелью около  $0.5\text{ eV}$  [16], тогда как  $TiSe_2$  — бесщелевой полупроводник [17] или, по другим данным, полуметалл с очень узкой щелью ( $\sim 10\text{--}30\text{ meV}$ ) или столь же малым перекрытием валентной зоны и зоны проводимости [16,17]. По-видимому, именно это обстоятельство позволяет выполнить акцепторное замещение для  $TiSe_2$ , хотя и в не очень широких пределах [18]. Таким образом,  $TiSe_2$  является более удобным модельным объектом, так как позволяет изучить влияние замещений обоих типов на характеристики процесса электрохимической интеркаляции/деинтеркаляции.

## 2. Эксперимент

Синтез фаз  $TiSe_2$ ,  $Cr_yTi_{1-y}Se_2$  ( $y = 0.02\text{--}0.50$ ) и  $V_yTi_{1-y}Se_2$  ( $y = 0.05\text{--}0.50$ ) проводили из элементов ампульным методом. В качестве исходных веществ использовали  $Ti$  (йодидная очистка, 99.95%),  $Cr$  (99.995%),  $V$  (99.95%) и  $Se$  (ОСЧ 19-5; 99.999%). Синтез вели в откачанных до  $10^{-5}$  торг кварцевых ампулах, в которые помещали навески металлов и селена в стехиометрическом соотношении с небольшим ( $\sim 1\text{ wt.}\%$ ) избытком  $Se$  для предотвращения самоинтеркаляции титана в межслоевое пространство кристаллической структуры. Ампулы размещали в трубчатой печи так, что металлические компоненты находились в горячей зоне с температурой  $800\text{--}850^\circ\text{C}$ . После отжига в течение  $10\text{--}12$  дней в ампулах не наблюдалось присутствия свободного халькогена. Ампулы извлекали из печи, вскрывали, материалы перетирали в агатовой ступке, прессовали в таблетки и снова отжигали в откачанных ампулах с тем же избытком халькогена, но при температуре  $700^\circ\text{C}$  в течение еще  $10\text{--}12$  дней. Продукты синтеза после такой процедуры демонстрировали рентгеновскую однофазность. Отсутствие продуктов окисления в полученных соединениях  $TiSe_2$ ,  $Cr_yTi_{1-y}Se_2$  и  $V_yTi_{1-y}Se_2$  контролировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (ESCALAB MK II с монохроматизированным излучением  $AlK_{\alpha}$  ( $E_{hv} = 1486.6\text{ eV}$ )). Полученные материалы хранили до использования в запаянных стеклянных ампулах при остаточном давлении  $10^{-5}$  торг.

Для рентгеноструктурного анализа синтезированных фаз использовали дифрактометр Shimadzu XRD 7000C ( $\lambda = 1.54051\text{ \AA}$  ( $CuK_{\alpha 1}$ ),  $2\theta = 5\text{--}90^\circ$ ). Параметры элементарной ячейки рассчитывали с помощью программ FPEAK и ASTM.

Для электрохимических измерений собирали двухзондовые ячейки  $Li|Li^+|M_yTi_{1-y}Se_2$  ( $M = Cr, V$ ) с жидким неводным ( $1M\ LiClO_4$  в пропиленкарбонате) или твердым полимерным электролитом (ТПЭ) на основе сополимера акрилонитрила и бутадиена (40:60) и  $LiClO_4$  с проводимостью  $10^{-3}\text{ Sm cm}^{-1}$  [19]. Выбранные элект-

ролиты химически устойчивы к литию и исследуемым дихалькогенидам. В ячейках с ТПЭ пленка электролита служила одновременно сепаратором; в ячейках с жидким электролитом использовали сепаратор Celgard. Порошок исследуемого материала  $M_yTi_{1-y}Se_2$  ( $M = Cr, V$ ) с добавлением  $10\text{ wt.}\%$  порошкообразного фторопласта-32Л (ООО „Фторполимер“) в качестве полимерного связующего впрессовывали при нагревании до  $250^\circ\text{C}$  в тонкую никелевую сетку, служившую токоподводом. Металлический литий (99.9%, ОАО „Новосибирский завод химконцентратов“) в виде фольги также напрессовывали на никелевую сетку; перед использованием его подвергали дополнительной очистке путем переплавки. Для улучшения контактов на границах электрод/электролит ячейки с ТПЭ после сборки подвергали кратковременному нагреву ( $45^\circ\text{C}$ ,  $30\text{ min}$ ) и охлаждали до комнатной температуры. Все операции по сборке электрохимических ячеек и последующие измерения проводили в сухом аргоновом боксе с регенерируемой атмосферой UNILAB MBRAUN (остаточное содержание воды и кислорода менее  $0.1\text{ ppm}$ ).

Измерения разности потенциалов ячеек  $Li|Li^+|M_yTi_{1-y}Se_2$  ( $M = Cr, V$ ) проводили при разомкнутой цепи с помощью вольтметра В7-34А с высоким входным сопротивлением ( $2 \cdot 10^9\ \Omega$ ) в условиях длительных (несколько суток) изотермических выдержек при  $25^\circ\text{C}$  до установления неизменных значений, которые и принимали за ЭДС ячейки. Проверку воспроизводимости результатов осуществляли путем параллельных измерений для нескольких (не менее 2) ячеек с одним и тем же составом исследуемого материала при варьировании электролита (жидкий, полимерный).

Электрохимическую интеркаляцию лития в исследуемые фазы проводили в гальваностатическом режиме [20] с помощью потенциостата Elins P-8S при  $25^\circ\text{C}$  с использованием ячеек  $Li|Li^+|M_yTi_{1-y}Se_2$  ( $M = Cr, V$ ) с жидким неводным электролитом; плотность разрядного тока во всех случаях составляла  $\sim 0.5\text{ mA/cm}^2$  (в расчете на видимую поверхность электрода).

## 3. Результаты и обсуждение

3.1. Фазовая диаграмма системы  $Li\text{--}TiS_2$  и причины ограничения обратимой интеркационной емкости дисульфида титана. Дисульфид титана, как и диселенид, и дителлурид, относится к структурному типу  $1T\text{--}CdI_2$ ; его кристаллическая решетка состоит из пространственно разделенных композитных слоев  $S\text{--}Ti\text{--}S$  с гексагональной упаковкой атомов [1]. Интеркалированные атомы лития в  $Li_xTiS_2$  могут разместиться в окта- и тетраэдрических позициях ван-дер-ваальсовой щели (одна и две на формульную единицу соответственно рис. 1). Октаэдрические позиции энергетически более выгодны и поэтому заселяются в первую очередь [1,21–24]. Заполнению всех октаэдрических позиций в межслоевом пространстве должен

отвечать состав  $\text{Li}_1\text{TiS}_2$ , а полному заполнению всех окта- и тетраэдрических позиций — состав  $\text{Li}_3\text{TiS}_2$ . Действительно, разрядная емкость  $\text{TiS}_2$  может достигать значения  $x = 3$  [14,15], однако интервал циклирования дисульфида титана в литиевых источниках тока ограничен  $x \leq 1$  [1,3,6,14].

Особенностью системы  $\text{Li}-\text{TiS}_2$  является обнаруженный в работах [25,26] блокирующий эффект. Он заключается в том, что химически интеркалированный при температурах окружающей среды литий распределяется в объеме гранул  $\text{TiS}_2$  неравномерно, скапливаясь вблизи боковых граней кристаллитов, имеющих форму гексагональных пластин с отношением диаметр/толщина от 100 до 1000 (рис. 2). Негомогенное распределение лития в полученном таким путем интеркалате  $\text{LiTiS}_2$  подтверждают и нейтронографические исследования [24]. Как показали авторы [25], градиент концентраций интеркалированного лития исчезает после достаточно длительной термической обработки выше  $300^\circ\text{C}$ , но сохраняется в течение неограниченного времени у образцов, не подвергавшихся термообработке. Очевидно блокирующий эффект имеет место и при электрохимической интеркаляции лития в  $\text{TiS}_2$ . Так, экспериментальная разрядная кривая [14] (рис. 3, кривая 1) лежит много ниже полученной в работе [27] термодинамической зависимости ЭДС ячеек  $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{Li}_x\text{TiS}_2$  от количества интеркалированного лития (рис. 3, кривая 2), что особенно сильно проявляется при  $1 \leq x \leq 3$ .

Авторы [25,26] связывают негомогенное распределение лития в кристаллах  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  при химической интеркаляции, а именно, его скопление в приграничных областях, с ингибированием этого процесса на начальной стадии, вызванным необходимостью раздвигания композитных слоев  $\text{S}-\text{Ti}-\text{S}$  (расширения решетки) при внедрении лития в межслоевое пространство. Однако возможно и другое объяснение. Логично предположить, что и ограниченная (по сравнению с теоретической) обратимая емкость дисульфида титана, и блокирующий эффект имеют одну и ту же природу и обусловлены особенностями фазовой диаграммы системы  $\text{Li}-\text{Ti}-\text{S}$ .

При исследовании фазовых равновесий в квазибинарной системе  $\text{Li}-\text{TiS}_2$  методами ЭДС и рентгеновской дифракции [27], выполненном на образцах интеркалатов, синтезированных ампульным методом при  $230^\circ\text{C}$ , было установлено образование ряда твердых растворов внедрения  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  в интервале  $0 \leq x \leq 0.3$  на основе матричной фазы  $\text{TiS}_2$  и второй области твердых растворов на основе соединения  $\text{LiTiS}_2$  в границах  $0.8 \leq x \leq 1.4$ . Кроме того, впервые было получено химическое соединение  $\text{Li}_3\text{TiS}_2$  в виде индивидуальной фазы. Предложенная в работе [27] фазовая диаграмма тройной системы  $\text{Li}-\text{Ti}-\text{S}$  приведена на рис. 4. Как отмечалось выше, состав  $\text{Li}_3\text{TiS}_2$  отвечает максимально возможной (из структурных соображений) емкости кристаллической решетки  $\text{TiX}_2$  по литию и соответствует полному заполнению литием всех доступных позиций

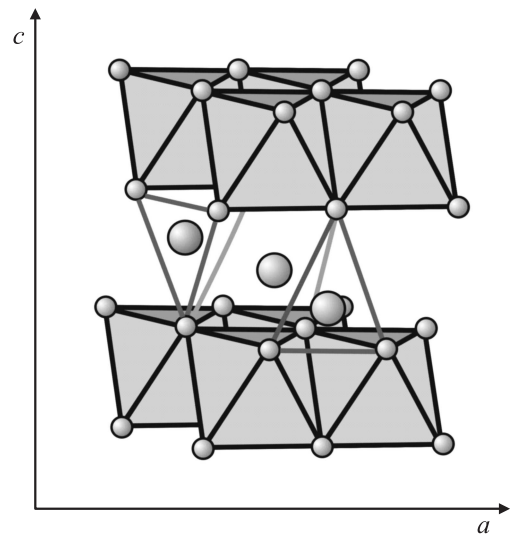


Рис. 1. Кристаллическая структура гексагонального дисульфида титана  $\text{TiS}_2$  и позиции лития в межслоевом пространстве.

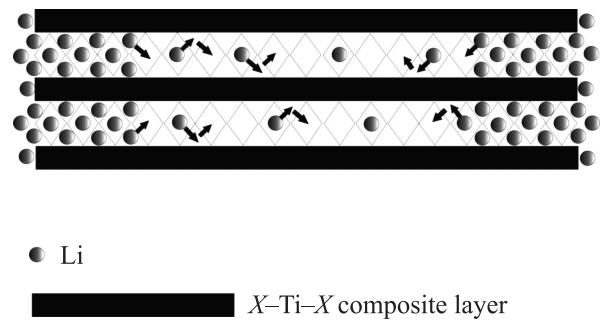


Рис. 2. Схема образования приграничной блокирующей фазы при интеркаляции лития в межслоевое пространство дихалькогенита титана. (Ромбы и треугольники — октаэдрические и тетраэдрические позиции соответственно).

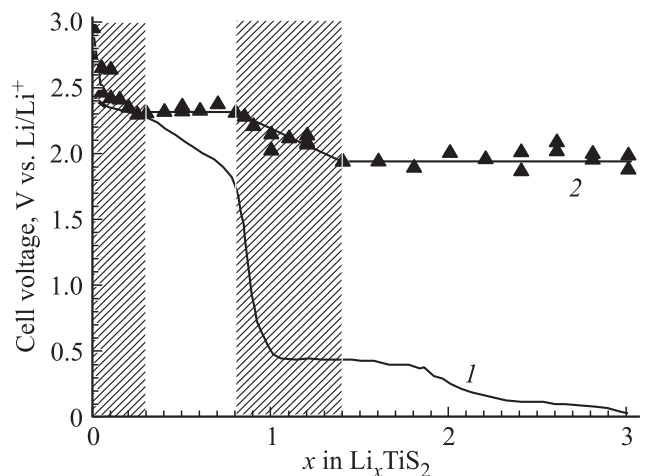


Рис. 3. Разрядная кривая ячейки  $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{TiS}_2$  (1) (по данным [14]) и концентрационная зависимость ЭДС-ячеек  $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{Li}_x\text{TiS}_2$  (2) (по данным [27]). Штриховкой выделены области твердых растворов [27].

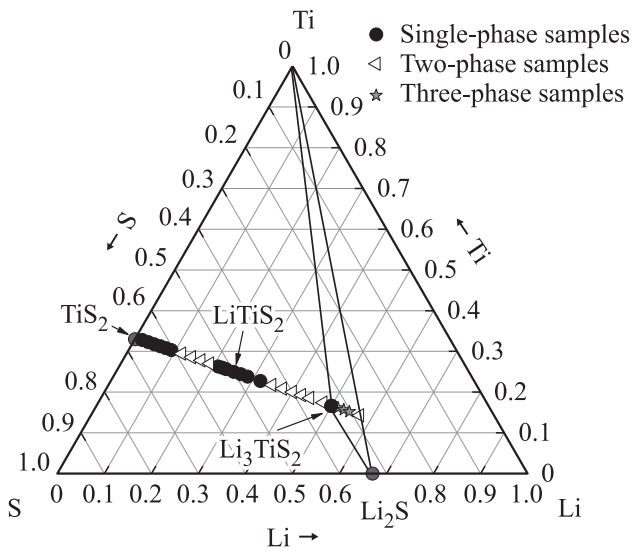


Рис. 4. Изотермическое сечение фазовой диаграммы тройной системы Li–Ti–S при 25°C (по данным [27]).

ван-дер-ваальсовой щели, как окта-, так и тетраэдрических. Однако согласно литературным данным [28,29], диффузия лития в интеркалатах  $\text{Li}_3\text{TiS}_2$  осуществляется по двухступенчатому вакансионному механизму (окта–тетра–окта) и требует наличия вакансий обоих типов. Это позволяет предполагать крайне затрудненную диффузию  $\text{Li}^+$  в фазе  $\text{Li}_3\text{TiS}_2$ , вообще не содержащей вакантных позиций лития. По-видимому, образование именно этой фазы в условиях локального пересыщения литием приповерхностных областей кристаллитов в процессе электрохимической или низкотемпературной химической интеркаляции и отвечает за описанный в литературе блокирующий эффект. Хотя  $\text{TiS}_2$  является „чемпионом“ среди всех изученных катодных материалов по кинетике электродных процессов [7], очевидно, что снятие блокирующего эффекта позволило бы еще увеличить плотности тока заряда/разряда (задача, крайне актуальная для аккумуляторов высокой мощности) и одновременно несколько повысить разность потенциалов в электрохимических ячейках, приблизив ее к термодинамическим величинам ЭДС относительно Li. Кроме того, снятие блокирующего эффекта позволило бы значительно увеличить обратимую емкость и приблизить ее к теоретической.

3.2. Интеркаляция лития в диселенид титана. Диселенид титана полностью изоморфен дисульфиду титана и должен обладать аналогичной способностью интеркалировать литий в межслоевое пространство [1]. Анализ литературы показывает, что интеркаляция Li в  $\text{TiSe}_2$  изучена в значительно меньшей степени, чем в  $\text{TiS}_2$ . При этом большинство исследований интеркалатов  $\text{Li}_x\text{TiSe}_2$  посвящено теоретическому описанию процессов адсорбции, внедрения и диффузии ионов лития в структуре матричной фазы [30–32]. Фазовая диаграмма системы Li–TiSe<sub>2</sub> неизвестна. Лишь

несколько составов интеркалатов  $\text{Li}_x\text{TiSe}_2$  были синтезированы и исследованы; все они отвечают  $x \leq 1$  и получены химическим синтезом с использованием растворов *n*-бутиллития [1,33–36]. Для химически синтезированных интеркалатов в указанном диапазоне составов была построена зависимость ЭДС ячейки  $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{Li}_x\text{TiSe}_2$  от количества интеркалированного лития [34]. Разрядно-зарядные характеристики ячейки  $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{TiSe}_2$  представлены в единственной работе [1], где отмечается, что электрохимическая интеркаляция лития в диселенид титана характеризуется высокой степенью обратимости (нет потерь емкости при циклировании), однако плотности тока в указанной ячейке на порядок ниже, чем приведенные там же для  $\text{TiS}_2$ .

Разрядная кривая, полученная нами для ячейки  $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{TiSe}_2$  с жидким неводным электролитом, приведена на рис. 5 (кривая 1); вид кривой хорошо согласуется с кривыми, представленными в работе [1], с учетом разницы в морфологии исследуемых образцов  $\text{TiSe}_2$ . Легко увидеть, что электрохимическая интеркаляция лития в фазу  $\text{TiSe}_2$  затруднена: разность потенциалов быстро падает до близких к нулю значений, что указывает на выделение на межфазной поверхности металлического лития. Многократные попытки повторить электрохимическую интеркаляцию лития в  $\text{TiSe}_2$  при повторной сборке ячеек, варьировании состава катодной массы (введение электронпроводящих добавок — порошкообразного никеля, сажи) и замене жидкого электролита на твердый полимерный давали похожий результат.

Вместе с разрядной кривой на рис. 5 приведены построенная нами ранее [37] зависимость ЭДС ячеек  $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{Li}_x\text{TiSe}_2$  от  $x$  (интеркалаты синтезированы ампульным методом при 230°C) (кривая 3) и аналогичная зависимость из работы [34] (кривая 2). Расхождение

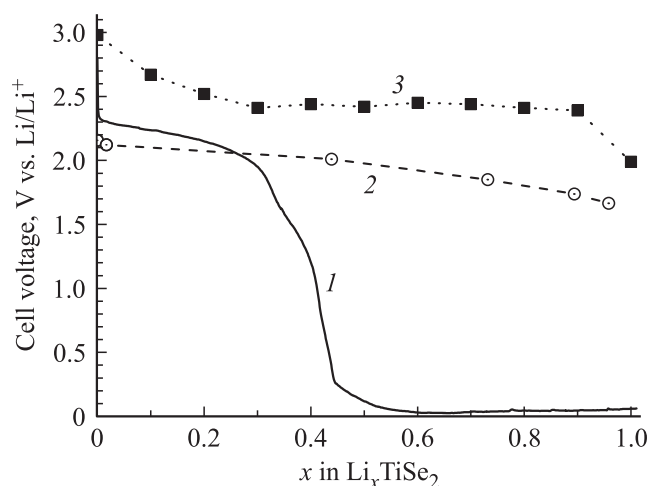


Рис. 5. Разрядная кривая ячейки  $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{TiSe}_2$  (1) и зависимости ЭДС-ячеек  $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{Li}_x\text{TiSe}_2$  от количества интеркалированного лития: 2 — по данным [34],  $\text{Li}_x\text{TiSe}_2$  получены низкотемпературным синтезом с использованием бутиллития; 3 — по данным [37],  $\text{Li}_x\text{TiSe}_2$  получены при 230°C путем ампульного синтеза.

между концентрационными зависимостями ЭДС для интеркалатов, синтезированных различными способами, можно объяснить следующим образом: по-видимому, химический синтез при температурах вблизи комнатной [34] не обеспечивает равновесного распределения лития в объеме кристаллов  $\text{Li}_x\text{TiSe}_2$  и вызывает его скопление у кромки кристалла, что и приводит к занижению величин ЭДС. Кроме того, из рис. 5 видно, что полученная нами разрядная кривая  $I$  уже при небольших значениях  $x$  очень сильно отклоняется от термодинамической зависимости ЭДС (кривая 3). Все это позволяет заключить, что и в электрохимической системе  $\text{Li}/\text{TiSe}_2$  также проявляется блокирующий эффект, причем, он выражен в гораздо большей степени, чем для дисульфида титана.

Обнаружение ярко выраженного блокирующего эффекта дает основания предположить образование гипотетической фазы  $\text{Li}_3\text{TiSe}_2$  с заполнением атомами лития всех окта- и тетраэдрических позиций ван-дер-Ваальсовой щели и подавленной подвижностью лития (по аналогии с  $\text{Li}_3\text{TiS}_2$ ). Гипотеза о существовании фазы  $\text{Li}_3\text{TiSe}_2$  с крайне низкой подвижностью лития безусловно требует экспериментального подтверждения, однако это является предметом отдельного исследования и выходит за рамки данной работы. По всей вероятности, кинетическая устойчивость соединения  $\text{Li}_3\text{TiSe}_2$  должна быть значительно выше, чем  $\text{Li}_3\text{TiS}_2$ .

Очевидно, что ключевым параметром, определяющим блокирующий эффект за счет образования фазы  $\text{Li}_3\text{TiX}_2$ , является коэффициент диффузии лития в решетке  $\text{TiX}_2$ . Именно снижение скорости диффузии облегчает накопление лития вблизи боковой грани кристаллитов и формирование блокирующей фазы  $\text{Li}_3\text{TiX}_2$  (рис. 2). Основным параметром, определяющим диффузионную подвижность, является энергия активации диффузии  $E_a$ . Как было показано в [38], при диффузии интеркалантов в решетках  $\text{TiX}_2$  ее величина определяется конкуренцией энергии ковалентной связи атома интеркаланта с октаэдрической или тетраэдрической позицией и энергии упругого искажения решетки, вызываемого атомом при помещении в ту же позицию. При этом основной вклад в величину  $E_a$  связан с энергией ковалентной связи, упругое же взаимодействие интеркаланта с решеткой только понижает  $E_a$ . Поскольку степень ионности  $\text{TiSe}_2$  ниже, чем степень ионности  $\text{TiS}_2$ , а ширина межслоевого промежутка (ван-дер-ваальсовой щели) больше, то логично было бы ожидать увеличения энергии активации диффузии лития в  $\text{TiSe}_2$  по сравнению с  $\text{TiS}_2$ . Оценки кажущейся энергии активации диффузии лития в  $\text{Li}_{0.7}\text{TiSe}_2$  методом ЯМР дают величину  $\sim 0.4$  eV [39]. Для  $\text{Li}_x\text{TiSe}_2$  энергия активации диффузии лития оценивается по данным ЯМР как 0.1–0.4 eV в зависимости от величины  $x$  и размера кристаллитов [25,28,40]. Квантовохимические расчеты для  $\text{TiSe}_2$  [31,32,41] дают величину энергии активации диффузии лития внутри ван-дер-ваальсовой щели 0.43 eV и подтверждают скопление атомов лития вблизи боковой грани кристалла [41]. По мнению авторов, такое затормаживание диффузии вглубь кристалла

является следствием двукратной разницы в энергиях активации поверхностной диффузии и диффузии внутри щели, а также высокого активационного барьера (0.6 eV) при переходе иона лития с поверхности в ван-дер-ваальсову щель. Благодаря этому заполнение кромки кристалла атомами лития идет значительно быстрее, чем распространение фронта диффузии вглубь межслоевого пространства. Кроме того, расчеты указывают на более сложный, чем в  $\text{TiS}_2$ , механизм диффузии окта–бридж–тетра–бридж–окта (бридж-позиция представляет собой точку перевала между окта- и тетрапозициями с локальным минимумом энергии) [31,32,41].

Приведенные выше сведения приводят к следующему заключению. Для того чтобы преодолеть блокирующий эффект и реализовать электрохимическую интеркаляцию лития в  $\text{TiSe}_2$ , необходимо исключить или, по крайней мере, кинетически затруднить образование гипотетической фазы  $\text{Li}_3\text{TiSe}_2$ . Один из возможных путей достижения этого результата — понижение растворимости лития в  $\text{TiSe}_2$  до значений  $x < 3$ . Этот способ может быть реализован при донорном или акцепторном допировании матричной фазы. В данной работе способом допирования было выбрано гетеровалентное замещение по подрешетке титана, а в качестве добавок были взяты хром (демонстрирующий в этом материале состояние  $\text{Cr}^{3+}$  [42]) и ванадий (имеющий состояние  $\text{V}^{+5}$  [43]). Очевидно, что альтернативным способом снижения растворимости лития в  $\text{TiSe}_2$  может быть предварительная интеркаляция другим металлом. Однако интеркаляция всегда приводит к частичному заполнению межслоевых позиций, доступных для лития, и, таким образом, лишь усилит эффект блокировки. Конечно, для интеркаляции можно использовать металлы, образующие многовалентные ионы, так чтобы увеличение концентрации электронов в несколько раз перекрывало снижение доли доступных позиций. Однако такие ионы, обладая большими потенциалами ионизации, формируют ковалентные центры, работающие как ловушки для вносимых при интеркаляции Li электронов; увеличения энергии Ферми при таком допировании не наблюдается [44]. Следовательно, этот способ допирования не может обеспечить подавление блокирующего эффекта. Поэтому мы остановились на замещении.

3.3. Влияние акцепторного допирования на электрохимическую интеркаляцию лития в  $\text{Cr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$ . Твердые растворы  $\text{Cr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$  были синтезированы в интервале составов  $0.02 < y < 1$ . Рентгеноструктурные исследования показали, что при содержании хрома свыше 50 mol.% происходит упорядочение хрома и титана с образованием слоев  $\text{TiX}_2$  и  $\text{CrX}_2$ , электронейтральность которых обеспечивается избыточным титаном [45]. Как было показано в [46] комплексом спектральных методов, это связано со значительной перестройкой электронной структуры. Было установлено [47], что эффективное акцепторное допирование достигается только в области содержания хрома



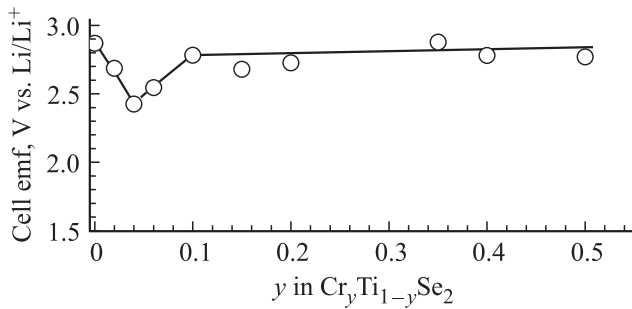


Рис. 6. Зависимость ЭДС-ячеек  $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{Cr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$  от  $y$  (степени замещения  $\text{Ti}-\text{Cr}$ ).

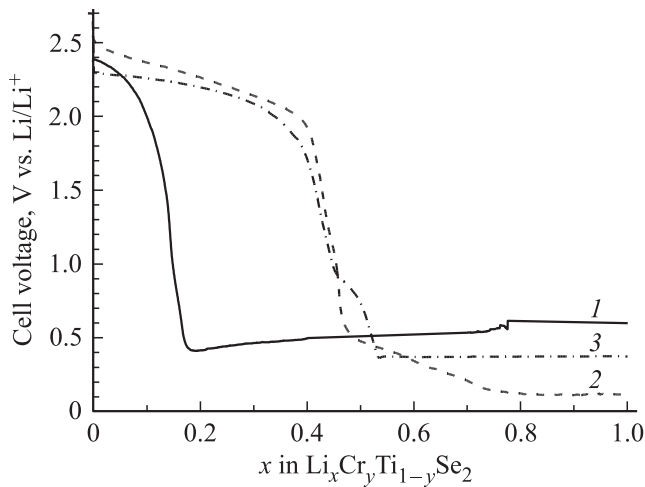


Рис. 7. Разрядные кривые для ячеек  $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{Cr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$ : 1 —  $y = 0.04$ ; 2 —  $y = 0.06$ ; 3 —  $y = 0.08$ .

не выше 20 mol.%, где, согласно данным рентгенографии, отсутствует как описанное упорядочение, так и самолегирование в виде избыточного титана. Лишь в этой ограниченной области действительно имеет место образование неупорядоченных твердых растворов замещения  $\text{Cr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$ .

Измерения ЭДС ячеек  $\text{Li}|\text{TPЭ}|\text{Cr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$ , выполненные в интервале  $0 < y \leq 0.5$  (рис. 6), показали, что введение малых добавок хрома несколько снижает величину ЭДС относительно металлического лития по сравнению с  $\text{TiSe}_2$ , однако затем ЭДС возвращается к первоначальному уровню. Очевидно, что последнее можно связать с генерацией избыточного титана, обеспечивающего электронейтральность соединения. Минимум ЭДС при содержании хрома  $y = 0.04$  связан с тем обстоятельством, что этот состав является граничным для двух режимов. При  $y < 0.04$  замещение приводит к компенсации электронов сверхстехиометрического титана, неизбежно присутствующего в межслоевом пространстве вследствие достаточно высокого равновесного давления паров халькогена. При  $y > 0.04$  замещение вносит дырок больше, чем концентрация собственных примесных электронов  $\text{TiSe}_2$ ; происходит генерация дополнительного сверхстехиометрического титана, постав-

ляющего электроны для компенсации вносимых дырок. Поэтому состав с  $y = 0.04$  является полностью компенсированным или стехиометрическим [48]. То обстоятельство, что в работе [47] в этой области замещения не обнаружено генерации сверхстехиометрического межслоевого титана, связано, по-видимому, с гораздо большей чувствительностью термодинамического метода ЭДС по сравнению с рентгеноструктурным анализом.

С учетом указанного выше очевидно, что для исследования электрохимической интеркаляции лития представляют интерес только твердые растворы замещения  $\text{Cr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$  вблизи  $y = 0.04$ . Из этого ряда нами были взяты составы  $\text{Cr}_{0.04}\text{Ti}_{0.96}\text{Se}_2$ ,  $\text{Cr}_{0.06}\text{Ti}_{0.94}\text{Se}_2$  и  $\text{Cr}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{Se}_2$ ; все они соответствуют компенсации электронов сверхстехиометрического титана (неизбежно присутствующего в  $\text{TiSe}_2$ ) дырками, вносимыми при замещении хромом [47].

Разрядные кривые электрохимических ячеек  $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{Cr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$  приведены на рис. 7. При сравнении с рис. 5 легко увидеть, что акцепторное легирование путем замещения титана на хром не дало желаемого результата, так как, по-видимому, столь малая степень замещения не повлияла существенным образом на образование блокирующей фазы. Очевидно, что, увеличивая концентрацию хрома и, следовательно, концентрацию сверхстехиометрического титана, занимающего позиции внутри ван-дер-ваальсовой щели, можно добиться уменьшения растворимости лития. Однако это было бы достигнуто за счет заполнения сверхстехиометрическим титаном доступных для  $\text{Li}$  позиций, что не обеспечит подавление блокирующего эффекта.

3.4. Влияние донорного допирования на электрохимическую интеркаляцию лития в  $\text{V}_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$ . Фазы  $\text{V}_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$  были синтезированы в интервале составов  $0.02 < y \leq 0.5$ . Результаты измерения ЭДС электрохимических ячеек  $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{V}_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$  приведены на рис. 8; там же представлена величина ЭДС для ячейки  $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{VSe}_2$ . Можно видеть, что замещение  $\text{V}-\text{Ti}$  в некоторой степени повышает уровень Ферми фазы диселенида. Это отражается на концентрационной зависимости как снижение ЭДС на 0.3–0.5 V по сравнению с незамещенным  $\text{TiSe}_2$ , причем величина

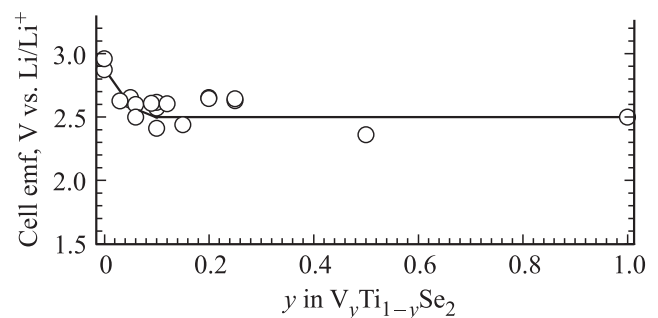


Рис. 8. Зависимость ЭДС-ячеек  $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{V}_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$  от  $y$  (степени замещения  $\text{Ti}-\text{V}$ ).

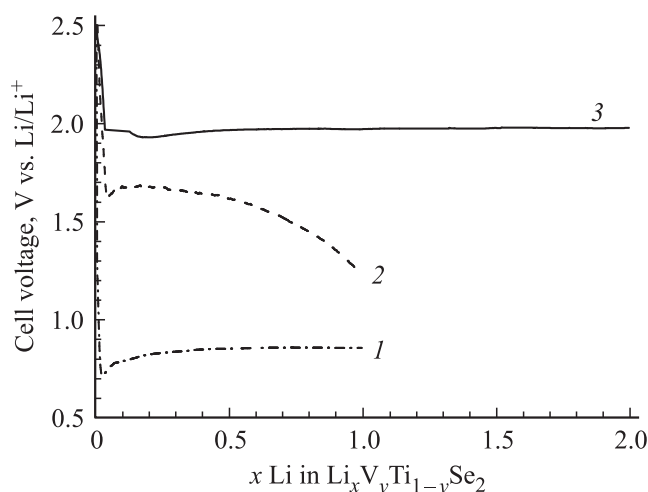


Рис. 9. Разрядные кривые для ячеек  $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{V}_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$ : 1 —  $y = 0.10$ ; 2 —  $y = 0.15$ ; 3 —  $y = 0.50$ .

этого снижения практически не зависит от  $y$ . Такое поведение указывает на возможное формирование локализованных квазимолекулярных состояний, связанных с замещающими атомами ванадия, как это предполагалось в работе [49].

Для оценки влияния донорного допирования на электрохимическую интеркаляцию лития в матричные фазы  $\text{V}_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$  были получены разрядные кривые для ячеек  $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{V}_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$  ( $y = 0.10; 0.15; 0.50$ ) с жидким неводным электролитом (рис. 9). Следует отметить, что введение ванадия уже в количестве 10 mol.% значительно ослабляет блокирующий эффект (кривая 1). Резкое снижение среднего разрядного напряжения ячейки (до  $\sim 0.8$  V для  $\text{V}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Se}_2$  и до  $\sim 1.6$  V для  $\text{V}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{Se}_2$ ) по сравнению с ЭДС для этих фаз ( $\sim 2.50$  V, рис. 8) является проявлением остаточного блокирующего эффекта. Из сравнения разрядных кривых для твердых растворов  $\text{V}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Se}_2$  (кривая 1),  $\text{V}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{Se}_2$  (кривая 2) и  $\text{V}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Se}_2$  (кривая 3) становится очевидно, что чем больше степень замещения титана на ванадий, тем в меньшей степени сказывается блокирующий эффект и тем ближе среднее разрядное напряжение к термодинамической величине ЭДС. Для состава  $\text{V}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Se}_2$  разряд электрохимической ячейки происходит при напряжении около 2 V, а удельная емкость данной фазы превышает  $260 \text{ mAh g}^{-1}$ .

Электрохимическая интеркаляция лития является неравновесным процессом и проводилась нами при комнатной температуре. Поэтому форма разрядных кривых (в отличие от термодинамических зависимостей  $\text{emf vs. } x$ ) не характеризует состояние истинного равновесия в системе, так как невозможно игнорировать влияние кинетических факторов при протекании тока в измерительных ячейках. Тем не менее наблюдаемое поведение (рис. 9) определенно можно связать с понижением предельной растворимости лития благодаря донорному

влиянию ванадия. Действительно, если реакция интеркаляции имеет окислительно-восстановительную природу, то повышение уровня Ферми вследствие донорного допирования означает повышение химического потенциала лития в решетке  $\text{V}_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$  по сравнению с  $\text{TiSe}_2$  и, следовательно, сдвигает границу равновесия между Li и интеркалатом в область меньших  $x$ . Очевидно, что при этом часть позиций ван-дер-ваальсовой щели остается пустой даже при максимальной концентрации лития. По-видимому, именно эти позиции и обеспечивают быструю диффузию лития даже при равновесии с металлическим литием. Это, вероятно, и подавляет блокирующий эффект. Если принять исключительно окислительно-восстановительный характер реакций и замещения и интеркаляции, то концентрация ванадия должна коррелировать с понижением растворимости лития. Тогда можно предположить, что в состоянии равновесия с металлическим литием будут заполнены все октаэдрические позиции и снижение растворимости скажется только на заполнении тетраэдрических позиций. В этом случае максимального влияния на подвижность лития можно ожидать в ситуации, когда вблизи каждой октаэдрической позиции окажется по крайней мере одна незаполненная тетраэдрическая позиция. Определить концентрацию, обеспечивающую такую ситуацию, можно в рамках теории протекания, поскольку упорядочения лития в решетке  $\text{TiSe}_2$  не наблюдается. Согласно работе [50], порог протекания в задаче узлов для треугольной решетки с взаимодействием только ближайших соседей составляет  $y = 0.5$ . Именно этой концентрации ванадия отвечает наблюдаемое максимально эффективное подавление блокирующего эффекта.

#### 4. Заключение

Изучено влияние гетеровалентного замещения по подрешетке титана на электрохимическое поведение систем  $\text{Li}/M_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$  ( $M = \text{Cr}, \text{V}$ ). Установлено, что как при акцепторном, так и при донорном замещении можно обеспечить снижение растворимости лития ниже блокирующего его диффузию порога  $\text{Li}_3\text{TiSe}_2$ . Однако в случае акцепторного допирования это достигается за счет заполнения октаэдрических позиций сверхстехиометрическим титаном и не обеспечивает эффективное подавление блокирующего эффекта, связанного с истощением позиций, свободных для диффузии лития. В случае же донорного допирования снижение растворимости лития в матричной фазе обусловлено повышением концентрации электронов, что не влияет на заполнение позиций ван-дер-ваальсовой щели и позволяет подавить блокирующий эффект. Полное подавление блокирующего эффекта достигается при замещении половины атомов титана в диселениде атомами ванадия. При этом величина удельной емкости достигает  $\geq 260 \text{ mAh g}^{-1}$ , что превышает характеристики  $\text{TiS}_2$ .

## Список литературы

- [1] M.S. Whittingham. *Prog. Solid State Chem.* **12**, 41 (1978).
- [2] A. Manthiram. In: *Lithium Batteries: Science and Technology* / Ed. G.-A. Nazri, G. Pistoia. Kluwer Academic Publishers, N.Y. (2009). P. 3.
- [3] M.S. Whittingham. *Chem. Rev.* **104**, 4271 (2004).
- [4] J. Molenda. *Solid State Ionics* **175**, 203 (2004).
- [5] J. Molenda. *Solid State Ionics* **176**, 1687 (2005).
- [6] M.S. Whittingham. In: *Lithium Batteries: Science and Technology* / Ed. G.-A. Nazri, G. Pistoia. Kluwer Academic Publishers, N.Y. (2009). P. 85.
- [7] M.M. Thackeray, J.O. Thomas, M.S. Whittingham. *MRS Bulletin* **25**, 39 (2000).
- [8] J.E. Trevey, C.R. Stoldt, S.-H. Lee. *J. Electrochem. Soc.* **158**, 12, A1282 (2011).
- [9] R. Elazari, G. Salitra, G. Gershinsky, A. Garsuch, A. Panchenko, D. Aurbach. *J. Electrochem. Soc.* **159**, 9, A1440 (2012).
- [10] B.R. Shin, Y.J. Nam, D.Y. Oh, D.H. Kim, J.W. Kim, Y.S. Jung. *Electrochim. Acta* **146**, 395 (2014).
- [11] Y.-S. Su, A. Manthiram. *J. Power Sources* **270**, 101 (2014).
- [12] B.R. Shin, Y.J. Nam, J.W. Kim, Y.-G. Lee, Y.S. Jung. *Sci. Rep.* **4**, 5572 (2014).
- [13] A. Sakuda, N. Taguchi, T. Takeuchi, H. Kobayashi, H. Sakaebe, K. Tatsumi, Z. Ogumi. *Solid State Ionics* **262**, 143 (2014).
- [14] J. Dahn, R.R. Haering. *Mater. Res. Bull.* **14**, 1259 (1979).
- [15] Y. Kim, K.-S. Park, S.-H. Song, J. Han, J.B. Goodenough. *J. Electrochem. Soc.* **156**, 8, A703 (2009).
- [16] J.A. Wilson. *Phys. Status Solidi B* **86**, 11, 11 (1978).
- [17] M. Traum, G. Margaritondo, N.V. Smith, J.E. Rowe, F.J. Di Salvo. *Phys. Rev. B* **17**, 4, 1836 (1978).
- [18] А.Н. Титов, А.И. Меренцов, В.Н. Неверов. *Изв. АН. Сер. физ.* **70**, 7, 1037 (2006).
- [19] РФ. В.М. Жуковский, О.В. Бушкова, И.Е. Анимца, Б.И. Лирова. Патент № 2136084. Бюл. 24. С. 558.
- [20] Химические источники тока. Справочник / Под ред. Н.В. Коровина и А.М. Скундина. Изд-во МЭИ, М. (2003). 740 с.
- [21] T. Bredow, P. Heitjans, M. Wilkening. *Phys. Rev. B* **70**, 115 111 (2004).
- [22] B.G. Silbernagel, M.S. Whittingham. *J. Chem. Phys.* **64**, 9, 3670 (1976).
- [23] R.L. Kleinberg, B.G. Silbernagel. *Solid State Commun.* **36**, 345 (1980).
- [24] J.R. Dahn, W.R. McKinnon, R.R. Haering, W.J.L. Buyers, V.M. Powell. *Can. J. Phys.* **58**, 207 (1980).
- [25] R. Winter, P. Heitjans. *J. Phys. Chem. B* **105**, 6108 (2001).
- [26] N.I. Schwarzburger, R. Knobel, H. Behrens, M. Binnewies, I. Horn, A. Pelster, H.F. Arlinghaus, L. Dörrer, H. Schmidt. *Z. Phys. Chem.* **226**, 461 (2012).
- [27] Е.А. Суслов, О.В. Бушкова, Б.Д. Антонов, В.Т. Суриков, А.Н. Титов. *Журн. физ. химии* **87**, 1106 (2013).
- [28] M. Wilkening, P. Heitjans. *Phys. Rev. B* **77**, 024 311 (2008).
- [29] A. Van der Ven, J.C. Thomas, Q. Xu, B. Swoboda, D. Morgan. *Phys. Rev. B* **78**, 104 306 (2008).
- [30] C. Ramírez, W. Schattke. *Surface Science* **482–485**, 424 (2001).
- [31] W. Schattke, C. Ramírez. In: *Procs. of NIC Symposium 2004* / Eds D. Wolf, G. Münster, M. Kremer. John von Neumann Institute for Computing, Jülich. NIC Series. **20**, 429 (2003).
- [32] C. Ramírez, R. Adelung, R. Kunz, L. Kipp, W. Schattke. *Phys. Rev. B* **71**, 035 426 (2005).
- [33] S.N. Patel, A.A. Balchin. *Z. Kristallogr.* **164**, 273 (1983).
- [34] M.S. Whittingham. *J. Electroanal. Chem.* **118**, 229 (1981).
- [35] D.W. Murphy, F.J. Di Salvo, G.W. Hull, J.V. Waszczak. *Inorg. Chem.* **15**, 17 (1976).
- [36] M.S. Whittingham, F.R. Gamble, jr. *Mater. Res. Bull.* **10**, 363 (1975).
- [37] О.В. Бушкова, А.Н. Титов, С.Г. Титова. В сб.: *Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы X Междунар. конф. / Под ред. И.А. Казаринова. СГУ, Саратов. (2008). С. 34.*
- [38] А.Н. Титов. *ФТТ* **51**, 4, 675 (2009).
- [39] B. Ruprecht, J. Heine, M. Wilkening, S. Indris, J. Wontcheu, W. Bensch, T. Bredow, P. Heitjans. *Diffusion Fundamentals* **12**, 106 (2010).
- [40] W. Küchler, P. Heitjans. *Solid State Ionics* **70/71**, 434 (1994).
- [41] C. Ramírez, R. Adelung, L. Kipp, W. Schattke. *Phys. Rev. B* **73**, 195 406 (2006).
- [42] А.С. Шкварин, Ю.М. Ярмошенко, Н.А. Скориков, А.И. Меренцов, А.Н. Титов. *Журн. структ. химии* **52**, S63 (2011).
- [43] H.-P. Vaterlaus. *Helv. Phys. Acta* **57**, 336 (1984).
- [44] T.V. Kuznetsova, A.N. Titov, Yu.M. Yarmoshenko, E.Z. Kurmaev, A.V. Postnikov, V.G. Pleschev, B. Eltner, G. Nikolay, D. Ehm, S. Schmidt, F. Reinert, S. Huefner. *Phys. Rev. B* **72**, 085 418 (2005).
- [45] A.I. Merentsov, Yu.M. Yarmoshenko, A.N. Skorikov, A.N. Titov, A. Buling, M. Räckers, M. Neumann, E.G. Galieva, P.A. Slepuhin. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **182**, 70 (2010).
- [46] A.S. Shkvarin, A.I. Merentsov, Yu.M. Yarmoshenko, N.A. Skorikov, A.N. Titov. *Solid State Phenomena* **168–169**, 380 (2011).
- [47] А.Н. Титов, А.И. Меренцов, В.Н. Неверов. *ФТТ* **48**, 8, 1390 (2006).
- [48] К. Вагнер. *Термодинамика сплавов. Металлургиздат, М. (1957). 180 с.*
- [49] H.I. Starnberg. *Mod. Phys. Lett. B* **14**, 13, 455 (2000).
- [50] F. Sykes, J.W. Essam. *J. Math. Phys.* **5**, 1117 (1964).