

Секция 3. Теоретические и прикладные аспекты физической и аналитической химии

териям приемлемости, и методика количественного определения активной фармацевтической

субстанции в исследуемом объекте пригодна для решения предназначенных задач [1] [2].

Список литературы

1. Государственная фармакопея Российской Федерации XIII издание. Том 1.– М.: «Научный центр экспертизы средств медицинского применения», 2015.– 1470с.
2. Общая фармакопейная статья Министерства Здравоохранения Российской Федерации 1.1.0012.15 «Валидация аналитических методик» от 29 октября 2015 г.

ДОПИРОВАННЫЙ TiO₂ КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ВЫСОКОЙ МОЩНОСТИ

Д.П. Опра¹, А.А. Соколов^{1,2}

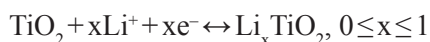
¹Институт химии ДВО РАН

690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку 159

²Дальневосточный федеральный университет

690091, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова 8

Диоксид титана является перспективным анодным материалом для Li-ионных аккумуляторов (ЛИА), вследствие повышенного в сравнении с графитом (~0,2 В отн. Li/Li⁺) потенциала интеркаляции ионов лития (~1,5 В отн. Li/Li⁺).



Теоретическая удельная емкость TiO₂ достигает 335 мА•ч/г (x=1 для Li_xTiO₂), что сопоставимо с энергозапасом углеродсодержащего анода (372 мА•ч/г). При этом, с точки зрения доступности пустот кристаллической решетки, наибольший интерес для ЛИА вызывает TiO₂ в кристаллических модификациях бронз (TiO₂-B) и анатаз. В то же время, в отличие от TiO₂-анатаз, использование TiO₂-B в ЛИА ограничено сложностью и дороговизной его получения. TiO₂-анатаз характеризуется невысоким показателем изменения объема элементарной ячейки <4% в результате внедрения/экстракции ионов лития (для графита изменение объема составляет 9–10%), что является благоприятным фактором при его циклировании как анода ЛИА. Главными недостатками TiO₂-анатаз являются замедленная диффузия ионов Li⁺ (10⁻¹⁵–10⁻⁹ см²/с) [1] и низкая электропроводность (10⁻¹²–10⁻⁷ См/см) [2]. Общеизвестно, что наноструктурирование материалов заметно влияет на их физико-химические свойства. В то же время переход к наноразмерам приводит к существенному удорожанию материала, что препятствует его коммерциализации в качестве анода ЛИА.

С другой стороны, исследователи отмечают, что эффективным способом усовершенствования TiO₂ является введение в его кристаллическую структуру ионов металлов (например, Ni²⁺, Fe³⁺, V⁵⁺, W⁶⁺ [3–7]), приводящее к перераспределению заряда в решетке, повышению дефектности структуры, изменению кристаллографических параметров.

В настоящей работе в качестве анодов ЛИА исследованы, синтезированные в условиях золь-гель метода, материалы на основе допированного ионами Zr⁴⁺ (Zr/Ti=0,03), Hf⁴⁺ (Hf/Ti=0,05) и Mo⁶⁺ (Mo/Ti=0,05) диоксида титана в структурной модификации анатаз. С использованием СЭМ и ПЭМ обнаружено, что материалы представляют собой полые микротрубки (диаметр 2–5 мкм, длина 5–50 мкм), сконструированные из наночастиц (размер 15–20 нм). Методом КР спектроскопии установлено, что частичное замещение Ti⁴⁺ (ионный радиус 0,604 Å) в решетке TiO₂ ионами Zr⁴⁺ (0,72 Å) или Hf⁴⁺ (0,71 Å) приводит к увеличению параметров элементарной ячейки, в то время как внедрение Mo⁶⁺ (0,59 Å) не вызывает изменений в кристаллической структуре. Согласно данным ЭИС, внедрение ионов металлов в решетку диоксида титана приводит к повышению электропроводности: 7,6•10⁻¹³ См/см (недопированный TiO₂), 8,7•10⁻¹² См/см (Zr–TiO₂), 1,3•10⁻⁷ См/см (Hf–TiO₂) и 8,1•10⁻¹¹ См/см (Mo–TiO₂). Посредством 20-кратного циклирования в диапазоне 3–1 В при плотности тока 33,5 мА/г (0,1 С) установлено, что об-

ратимая емкость Zr–TiO₂ и Hf–TiO₂ значительно выше (140 и 154 мА•ч/г, соответственно), по сравнению с Mo–TiO₂ (82 мА•ч/г) и недопированным TiO₂ (64 мА•ч/г). Из полученных данных следует, что твердотельная диффузия ионов лития в решетке диоксида титана является для исследуемых анодных материалов лимитирующей стадией, ограничивающей обратимость электрохимического процесса в целом. При этом допирование TiO₂-анатаз ионами металлов, имеющих больший по сравнению с Ti⁴⁺ ионный ра-

диус, в значительной степени облегчает транспорт Li⁺.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-33-00009). За помощь в проведении экспериментов и участие в обсуждении результатов авторы выражают благодарность чл.-корр. РАН С.В. Гнеденкову, д.х.н., доценту С.Л. Синябрюхову, д.т.н. В.В. Железнову, к.х.н. Е.И. Войт, к.х.н. А.Б. Подгорбунскому, Ю.В. Сушкову.

Список литературы

1. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Voit E.I., Sokolov A.A., Modin E.B., Podgorbunsky A.B., Sushkov Y.V., Zheleznov V.V. // *J. Mater. Sci. Technol.*, 2016.– 33.– 527–534.
2. Jiang C., Zhang J. // *J. Mater. Sci. Technol.*, 2013.– V.29.– P.97–122.
3. Zhang W., Gong Y., Mellott N.P., Liu D., Li J. // *J. Power Sources*, 2015.– 276.– 39–45.
4. Zhang J., Zhang J., Ren H., Yu L., Wu Z., Zhang Z. // *J. Alloy. Compd.*, 2014.– 609.– 178–184.
5. Das S.K., Gnanavel M., Patel M.U.M., Shivakumara C., Bhattacharyya A.J. // *J. Electrochem. Soc.*, 2011.– 158.– 290–1297.
6. Anh L.T., Rai A.K., Thi T.V., Gim J., Kim S., Shin E.-C., Lee J.-S., Kim J. // *J. Power Sources*, 2013.– 243.– 891–898.
7. Wang Y., Chen T., Mu Q. // *J. Mater. Chem.*, 2011.– 21.– 6006–6013.

СТРУКТУРНАЯ НЕЖЕСТКОСТЬ И КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ β-ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

В.И. Пастухов

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. Л.А. Шундрин

Новосибирский государственный университет
630090 Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2

Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9, vitpastyhov@gmail.com

Стабильные нитроксильные радикалы (НР) благодаря простому для анализа спектру ЭПР, чувствительному к изменениям условий среды, а также устойчивости в различных средах нашли широкое применение в методе спиновых зондов [1] (рис. 1).

При замене одной из четырех метильных групп в β-положении относительно фрагмен-

та NO на P(O)(OEt)₂ группу наблюдается разрешенная изотропная сверхтонкая структура с ядром ³¹P.

Соответствующая константа β – фосфорного изотропного сверхтонкого взаимодействия (ИСТВ) необычайно чувствительна к природе растворителя, что позволяет количественно определить микропримеси протон-донорных

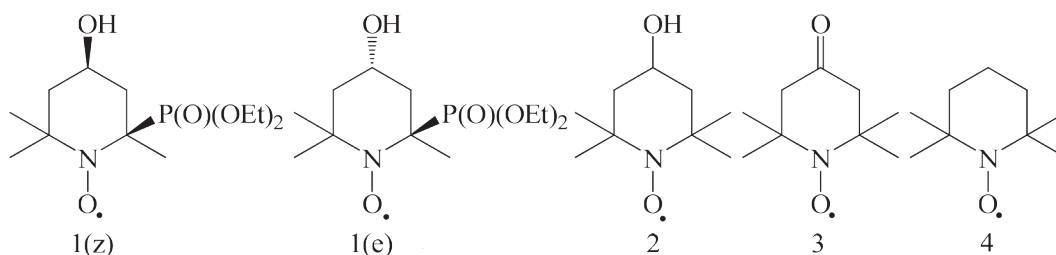


Рис. 1. Структуры исследуемых радикалов