

С.В. ГНЕДЕНКОВ, Д.П. ОПРА, С.Л. СИНЕБРЮХОВ,  
В.Г. КУРЯВЫЙ, А.А. СОКОЛОВ, В.И. СЕРГИЕНКО

## Наноструктурированный гибридный материал на основе оксидов олова и свинца: синтез и электрохимические свойства

*Гибридная структура, состоящая из смешанных оксидов олова и свинца, синтезирована методом импульсного высоковольтного разряда. Материал исследован методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что гибридный материал состоит из частиц  $\text{SnO}_2$  и  $\text{PbO}$  со средним размером  $\sim 350$  нм, а также нановискеров  $\text{SnPb}_2\text{O}_4$  диаметром до 100 нм и длиной несколько микрометров. Электрохимическое поведение гибридной структуры как потенциального анода литийионного аккумулятора оценено методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического циклирования в диапазоне потенциалов 3,0–0,005 В. Обратимая емкость электрода составила 821 мА·ч/г после 5 циклов заряда/разряда при токовой нагрузке 100 мА/г. Вместе с тем дальнейшее циклирование гибридной структуры смешанных оксидов олова и свинца сопровождается резкой деградацией емкости: уже к десятому циклу ее значение не превышало 13 % от первоначального. Наблюдаемое ухудшение производительности гибридного материала связано с его неспособностью в полной мере компенсировать внутренние напряжения, вызванные изменениями объема кристаллической решетки при литировании и делитировании.*

*Ключевые слова:* литийионный аккумулятор, анод, гибридный материал, диоксид олова, оксид свинца, электрохимическое поведение.

**Nanostructured hybrid of tin and lead oxides: synthesis and electrochemical properties.** S.V. GNEDENKOV, D.P. OPRA, S.L. SINEBRYUKHOV, V.G. KURYAVYI, A.A. SOKOLOV, V.I. SERGIENKO (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

*The paper describes a hybrid structure containing mixed oxides of tin and lead which has been synthesized by the method of pulsed high-voltage discharge. This material has been investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray analysis and transmission electron microscopy. The hybrid material consists of  $\text{SnO}_2$  and  $\text{PbO}$  particles with an average size of  $\sim 350$  nm, and  $\text{SnPb}_2\text{O}_4$  nanowhiskers with a diameter up to 100 nm and several micrometers in length. The electrochemical behavior of hybrid structure as a potential anode of a lithium-ion battery have been investigated by the cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge in the potential range of 3.0–0.005 V. The reversible capacity of 821 mA·h/g was realized after 5-fold charge/discharge cycling at current density of 100 mA/g. It was established that further cycling of the hybrid structure is accompanied by a dramatic capacity fade: its value did not exceed 13 % of the initial one already after 10 charge/discharge cycles. The observed degradation in performance of hybrid material results from its inability to compensate sufficiently the crystal lattice stresses causing by repeated lithiation and delithiation.*

*Key words:* lithium-ion battery, anode, hybrid, tin dioxide, lead oxide, electrochemical behavior.

---

ГНЕДЕНКОВ Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, директор; \*ОПРА Денис Павлович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, КУРЯВЫЙ Валерий Георгиевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, СИНЕБРЮХОВ Сергей Леонидович – доктор химических наук, доцент, заместитель директора, СОКОЛОВ Александр Александрович – младший научный сотрудник, СЕРГИЕНКО Валентин Иванович – академик, заведующий отделом (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). \*E-mail: dp.opra@gmail.com

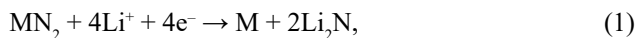
Работа выполнена при финансовой поддержке программы Дальневосточного отделения РАН «Дальний Восток» (грант № 18-3-006).

## Введение

Технологии накопления и преобразования энергии посредством литийионного транспортного механизма нашли широкое применение в области портативных устройств, бытового электроинструмента, медицинского оборудования и др. В то же время использование литийионных аккумуляторов (ЛИА) для электромобилей, подводных необитаемых комплексов и аппаратов, источников автономного резервного электропитания и т.п. ограничено рядом проблем, одна из которых – низкая удельная емкость традиционных электродных материалов. В частности, сегодня большинство коммерческих ЛИА имеют в своем составе углеродный анодный материал на основе графита, кокса и некоторых других форм углерода. Но в традиционный углеродный анод может внедряться не более одного иона лития на шесть атомов углерода –  $\text{LiC}_6$ , что ограничивает его емкость значением, равным 372 мА·ч/г [12]. На этом фоне разработка новых функциональных электродных материалов с повышенным энергозапасом является актуальной задачей для современного материаловедения.

Определенный интерес для использования в качестве активных веществ отрицательного электрода ЛИА представляют металлы и полуметаллы, способные принимать несколько ионов лития на формульную единицу, например Si, Ge, Sn, Pb. Так, олово способно формировать с литием интерметаллид  $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ , что соответствует емкости приблизительно 991 мА·ч/г [8, 9]. Главным препятствием функционирования электродов на основе олова является то, что его кристаллическая решетка значительно увеличивается и уменьшается в объеме при, соответственно, литировании и делитировании. Такие изменения составляют до 300 % от исходного объема олова и являются причиной быстрого разрушения материала и деградации емкости электрода [1]. Свинец, находящийся в той же группе Периодической системы, что и олово, образует аналогичные по стехиометрии соединения по схожим принципам. Он также сплавляется с литием, формируя интерметаллическое соединение  $\text{Li}_{4,4}\text{Pb}$ . Однако свинец имеет больший объем элементарной ячейки по сравнению с оловом, в связи с чем объемные изменения в его решетке, вызванные литированием/делитированием, меньше. Недостатком свинца является то, что он заметно тяжелее олова (почти в два раза), и, соответственно, удельная емкость  $\text{Li}_{4,4}\text{Pb}$  ниже (582 мА·ч/г [14]), чем  $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ .

Как известно, одним из многообещающих направлений в области инновационных технологий создания электродов для ЛИА является разработка гибридов с применением наноструктурированных материалов со свойствами, нехарактерными для крупнокристаллических веществ. Помимо этого, ранее была показана перспективность химического состояния олова и свинца в составе анода в виде оксидов [11, 6], хлоридов [4, 7], фторидов [13], сульфидов [15, 5] и т.д. Действительно, при первой катодной поляризации электродов из таких материалов идет восстановление оксида, хлорида, фторида или сульфида лития с образованием наночастиц олова/свинца по уравнению (1). При этом образующиеся соединения лития формируют аморфную матрицу, стабилизирующую наночастицы металла и предотвращающую их агломерацию. Далее в электрохимическом процессе происходит сплавление лития с наночастицами олова или свинца (2).



где  $\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $\text{N} = \text{O}, \text{Cl}, \text{F}, \text{S}$ .

В настоящей работе методом импульсного высоковольтного разряда, сочетающим низкую себестоимость, безопасность и удобство в применении (процесс является одностадийным), синтезирован наноструктурированный гибридный материал на основе оксидов олова и свинца. В качестве активного материала анода ЛИА гибридный материал изучен посредством гальваностатического заряда/разряда и циклической вольтамперометрии.

## Методики и материалы эксперимента

Для получения экспериментальных образцов использовали самостоятельно изготовленный генератор импульсного высоковольтного напряжения, который начинает работать при размыкании выводов и сразу прекращает работу при их замыкании. Амплитуда импульсов на разомкнутой нагрузке была равна 9 кВ, частота следования – 2 кГц, длительность импульсов – 100 мкс. К расплаву свинца и олова в соотношении 1 : 2 подключали медные выводы генератора высоковольтного импульсного напряжения. Расплав растягивали механическим перемещением электродов до момента его электрического разрыва. В этот момент начинал работать генератор, в местах разрыва образовывались острия, между которыми возникал плазменный шнур. После увеличения расстояния между частями плазменный шнур исчезал. На местах локализации острия, уже после исчезновения плазменного шнура, происходило спонтанное нарастание порошкового вещества в форме, похожей на кучевые облака. Нарастание продолжалось до 10 с, затем прекращалось. Порошковое вещество собирали и исследовали [2].

Морфологические особенности полученного материала изучали с помощью электронного микроскопа Carl Zeiss EVO-50XP с приставкой для элементного анализа INCA. Фазовый состав и кристаллическую структуру исследовали на рентгеновском порошковом дифрактометре Bruker D8-Advance. Дифрактограммы анализировали в соответствии с базой эталонных данных PDF-2 (2006 г.).

Для приготовления электродной массы смешивали в *N*-метилпирролидоне гибридный материал (80 масс. %), поливинилиденфторид (10 масс. %) и сажу Super P (10 масс. %). Массу наносили равномерным слоем толщиной 50 мкм на токосъемник из медной фольги (толщина 11 мкм). Полученную электродную пластину сушили при 60 °С до достижения постоянного веса. Затем из нее вырубали электродные диски диаметром 1,5 см и производили их подпрессовку при 1000 кг/см<sup>2</sup> в течение 20 с. Финальную сушку электродов осуществляли в вакуумной печи при 120 °С в течение 12 ч. Полуэлектроды изготавливали в перчаточном боксе в атмосфере аргона (99,999 %). Металлический литий использовали в качестве вспомогательного электрода, так и электрода сравнения. Электролитом служил 1 М раствор LiClO<sub>4</sub> в смеси пропиленкарбонат–диметоксиэтан (5 : 1). Электрохимические испытания проводили с помощью потенциостата/гальваностата Solartron 1470E в диапазоне потенциалов 3,0–0,005 В. Гальваностатическое циклирование электродов осуществляли при плотности тока 100 мА/г. Циклические вольтамперограммы регистрировали при скорости развертки потенциала 0,1 мВ/с.

## Результаты и обсуждение

Из анализа микрофотоснимков (рис. 1) следует, что синтезированный материал имеет развитую структуру и состоит из частиц размером 350 нм, на поверхности которых формируются одномерные нитевидные кристаллы (нановискеры) диаметром до 100 нм и длиной несколько микрометров. При этом микрозондовый анализ элементного состава показал равномерное распределение олова и свинца в материале.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 2), синтезированный материал содержит диоксид олова SnO<sub>2</sub> (JCPDS № 41-1445, тетрагональная фаза, пространственная группа *P42/mmm*), оксид свинца PbO (JCPDS № 76-1796, ромбическая фаза, пространственная группа *Pca21*) и смешанный оксид SnPb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS № 75-1846, ромбическая фаза, пространственная группа *Pbam*). Совокупность экспериментальных данных позволяет предполагать, что ассоциат частиц образован оксидами SnO<sub>2</sub> и PbO, в то время как растущие с их поверхности нановискеры состоят из смешанного оксида SnPb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

На рис. 3 представлены циклические вольтамперограммы первого и второго циклов для электрода из смешанных оксидов олова и свинца. При этом катодный полуцикл

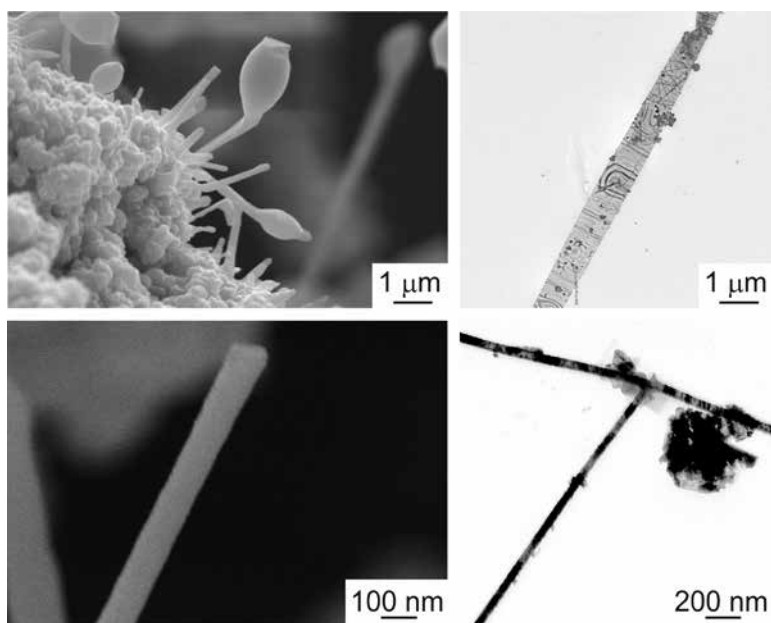


Рис. 1. Изображения гибридного материала на основе оксидов олова и свинца, полученные с помощью сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов

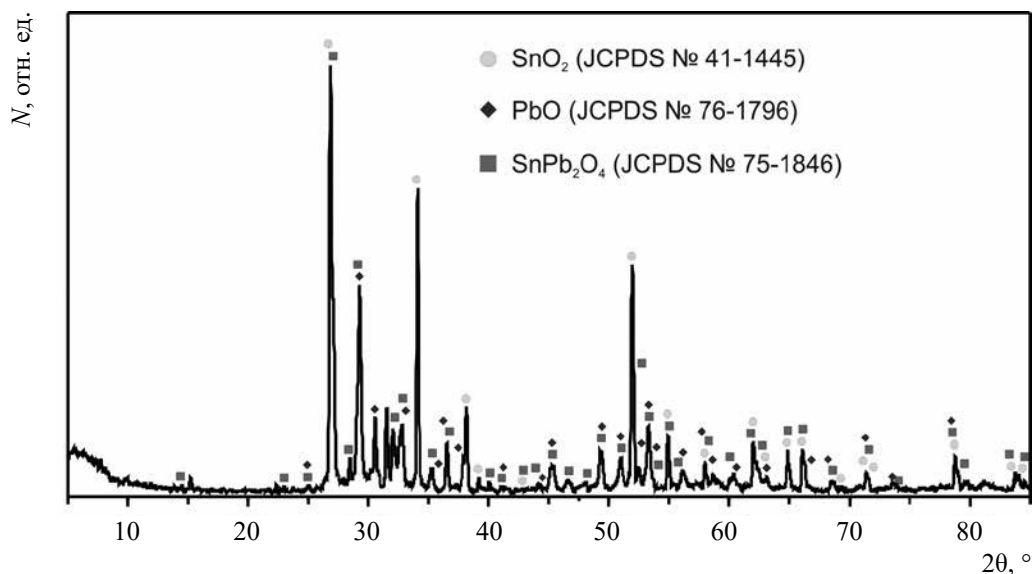
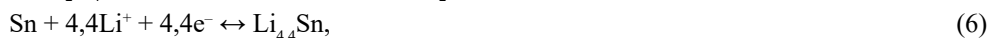


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма материала гибридной структуры смешанных оксидов олова и свинца

первоначальной кривой включает серию пиков в диапазоне от 0,15 до 1,65 В, ассоциирующихся с восстановлением оксидов металлов (уравнения 3–5) и образованием наночастиц Pb и Sn, а также их последующим сплавлением с литием (уравнения 6 и 7).



Анодные пики первого цикла с максимумами вблизи 0,61 и 0,73 В отражают процессы делитирования и распада интерметаллидов  $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$  и  $\text{Li}_{4,4}\text{Pb}$ . Вторая вольтамперограмма существенно отличается от первой в катодной области, в то время как участки кривых анодных полуциклов схожи. Это подтверждает необратимость процессов, связанных с формированием оксида лития, и демонстрирует обратимый характер взаимодействия между ионами  $\text{Li}^+$  и наночастицами Sn и Pb.

Кривые заряда/разряда, полученные в режиме гальваностатического циклирования электрода из гибридного материала на глубину вплоть до 0,005 В при плотности тока 100 мА/г относительно литиевого электрода, приведены на рис. 4а. Результаты достаточно полно согласуются с данными, полученными методом циклической вольтамперометрии. В частности, плато при потенциале около 0,76 В в первом катодном полуцикле отражает протекание необратимых процессов, в то время как образованию на электроде интерметаллических соединений отвечает участок кривой в области потенциалов ниже 0,5 В. Характеризующий разрушение интерметаллических соединений процесс проявляется в анодной области кривой в диапазоне напряжений 0,39–0,64 В. Обратимая емкость, реализованная в ходе первого цикла, составила 1411 мА·ч/г. Рис. 4б демонстрирует изменение обратимой емкости гибридной структуры, состоящей из оксидов олова и свинца, на протяжении 10 непрерывных циклов заряда/разряда.

Как показал эксперимент, исследуемый гибридный материал более или менее стабильно функционирует в течение первых 5 циклов. Дальнейшее циклирование электрода сопровождается резкой деградацией емкости, и уже к десятому циклу ее значение не

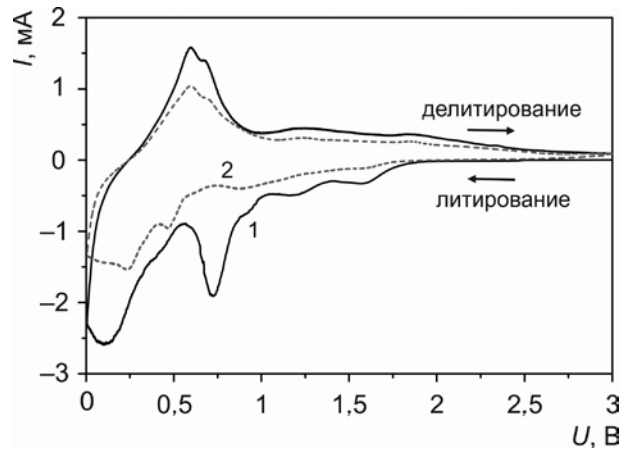


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы первого (1) и второго (2) этапов циклирования электрода из гибридной структуры смешанных оксидов олова и свинца

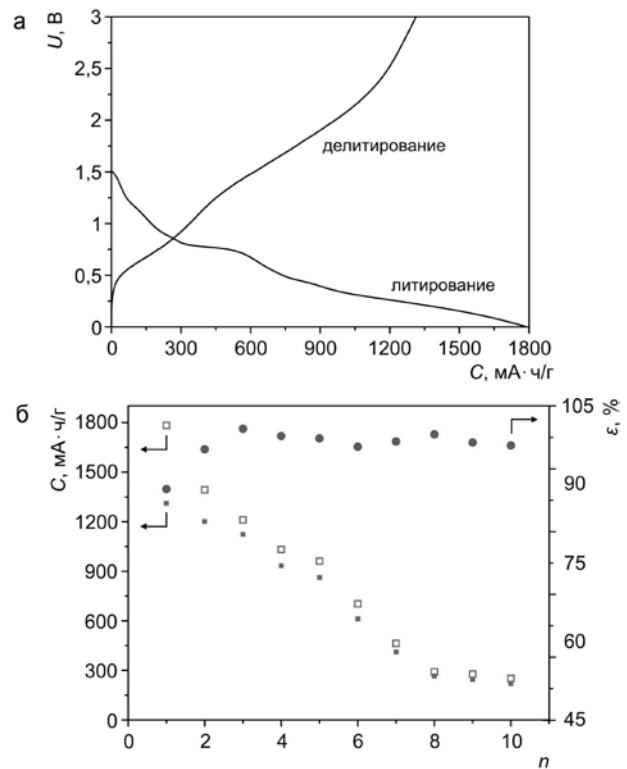


Рис. 4. Профили заряда/разряда первого цикла (а) и зависимость обратимой емкости (процессы литирования и делитирования отмечены, соответственно, пустыми и заполненными символами) от номера цикла (б), полученные для электрода из гибридного материала на основе оксидов олова и свинца

превышает 13 % от первоначального. Как следует из литературных данных, подобное ухудшение работоспособности материалов, функционирующих по принципу образования сплава с литием, связано с потерей электрического контакта между частицами, а также между активным слоем и токосъемником [2] в результате значительного изменения объема материала при литировании/делитировании. Действительно, разборка претерпевших 10-кратное циклирование полужелеза подтвердила разрушение электродного материала и его отслоение от медной подложки. В качестве перспективного способа модифицирования исследуемого высокоэнергоемкого материала и повышения его устойчивости при циклировании может быть рассмотрен вариант синтеза по данной методике, но в присутствии политетрафторэтилена. Как было продемонстрировано ранее [10, 3], это приводит к формированию структур, в том числе типа «ядро–оболочка», и «матричных композитов», где оболочкой/матрицей является аморфный углерод, способный демпфировать внутренние напряжения.

## Выводы

Методом импульсного высоковольтного разряда синтезирован наноструктурированный гибридный материал на основе оксидов олова и свинца. Морфология материала представлена частицами (средний размер 350 нм)  $\text{SnO}_2$  и  $\text{PbO}$ , на поверхности которых формируются нановискеры  $\text{SnPb}_2\text{O}_4$  (диаметр до 100 нм, длина несколько микрометров). Методом циклической вольтамперометрии продемонстрировано, что литий способен обратимо взаимодействовать с исследуемой гибридной структурой. В то же время в ходе гальваностатического циклирования обратимая емкость гибридного материала, состоящего из смешанных оксидов олова и свинца, стремительно деградирует: потеря емкости достигает 87 % уже после 10 циклов заряда/разряда при плотности тока 100 мА/г. Такое поведение определяется недостаточной устойчивостью гибридного материала к изменениям объема при литировании/делитировании.

За содействие в проведении исследований авторы благодарят к.х.н. Т.А. Кайдалову (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), а также ЦКП «Дальневосточный центр электронной микроскопии» (Национальный научный центр морской биологии им. А.В. Жирмунского, Владивосток).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кулова Т.Л., Скундин А.М., Рогинская Ю.Е., Чибирова Ф.Х. Интеркаляция лития в наноструктурированные пленки на основе оксидов олова и титана // *Электрохимия*. 2004. Т. 40, № 4. С. 484–492.
2. Кулова Т.Л., Скундин А.М., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. Исследование внедрения лития в электроды с тонкими пленками золота // *Электрохимия*. 2010. Т. 46, № 8. С. 934–938.
3. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Kuryavyi V.G., Ustinov A.Yu., Sergienko V.I. Structural and electrochemical investigation of nanostructured  $\text{C}:\text{TiO}_2\text{-TiOF}_2$  composite synthesized in plasma by an original method of pulsed high-voltage discharge // *J. Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 621. P. 364–370. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.10.023.
4. He X., Ren J., Wang L., Pu W., Jiang C., Wan C. Synthesis of PAN/ $\text{SnCl}_2$  composite as Li-ion battery anode material // *Ionics*. 2006. Vol. 12. P. 323–326. DOI: 10.1007/s11581-006-0051-1.
5. Kumar G.G., Reddy K., Nahm K.S., Angulakshmi N., Stephan A.M. Synthesis and electrochemical properties of SnS as possible anode material for lithium batteries // *J. Phys. Chem. Solids*. 2012. Vol. 73. P. 1187–1190. DOI: 10.1016/j.jpcs.2012.04.013.
6. Lee S.-Y., Park K.-Y., Kim W.-S., Yoon S., Hong S.-H., Kang K., Kim M. Unveiling origin of additional capacity of  $\text{SnO}_2$  anode in lithium-ion batteries by realistic ex situ TEM analysis // *Nano Energy*. 2016. Vol. 19. P. 234–245. DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.10.026.
7. Li P., Shu J., Shao L., Lin X., Wu K., Shui M., Wang D., Long N., Ren Y. Comparison of morphology and electrochemical behavior between  $\text{PbSbO}_3\text{Cl}$  and  $\text{PbCl}_2/\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$  // *J. Electroanalytic Chemistry*. 2014. Vol. 731. P. 128–132. DOI: 10.1016/j.jelechem.2014.08.027.
8. Li S., Chen C., Fu K., Xue L., Zhao C., Zhang S., Hua Y., Zhou L., Zhang X. Comparison of Si/C, Ge/C and Sn/C composite nanofiber anodes used in advanced lithium-ion batteries // *Solid State Ionics*. 2014. Vol. 254. P. 17–26. DOI: 10.1016/j.ssi.2013.10.063.

9. Nitta N., Yushin G. High-capacity anode materials for lithium-ion batteries: Choice of elements and structures for active particles // *Particle & Particle Systems Characterization*. 2014. Vol. 31. P. 317–336. DOI: 10.1002/ppsc.201300231
10. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Kuryavyi V.G., Zverev G.A., Sokolov A.A., Minaev A.N. Facile synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/carbon core-shell composite for lithium storage and conversion // *Defect and Diffusion Forum*. 2018. Vol. 386. P. 301–304. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.386.301.
11. Pan Q., Wang Z., Liu J., Yin G., Gu M. PbO/C core-shell nanocomposites as an anode material of lithium-ion batteries // *Electrochem. Communications*. 2009. Vol. 11. P. 917–920. DOI: 10.1016/j.elecom.2009.02.028.
12. Sehrawat P., Julien C., Islam S.S. Carbon nanotubes in Li-ion batteries: A review // *Materials Science and Engineering B*. 2016. Vol. 213. P. 12–40. DOI: 10.1016/j.mseb.2016.06.013.
13. Shen Lian, Shen Lanyao, Wang Z., Chen L. Lithium storage in heat-treated SnF<sub>2</sub>/polyacrylonitrile anode // *Chemistry: A European Journal*. 2015. Vol. 21. P. 8491–8496. DOI: 10.1002/chem.201500620.
14. Wood S.M., Powell E.J., Heller A., Mullins C.B. Lithiation and delithiation of lead sulfide (PbS) // *J. Electrochem. Society*. 2015. Vol. 162. P. A1182–A1185. DOI: 10.1149/2.0241507jes.
15. Yan C., Chen G., Shi X., Pei J., Sun J., Chen D., Zhang Y. The S-hindered synthesis of PbSe/PbS nanosheets with enhanced electrochemical activities // *New J. Chemistry*. 2015. Vol. 39. P. 3513–3519. DOI: 10.1039/c4nj02261k.