

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

Синтез и электрохимическое поведение композитного материала α -Fe₂O₃/углерод со структурой ядро/оболочка

В данной работе структура типа ядро(α -Fe₂O₃)/оболочка(углерод) получена посредством оригинального метода импульсного высоковольтного разряда. Композит охарактеризован с использованием методов рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что материал состоит из частиц α -Fe₂O₃ (средний размер ~200 нм), покрытых тонким слоем углерода (толщина покрытия ~8 нм). Электрохимическое поведение α -Fe₂O₃/углерод как потенциального анода Li-ионного аккумулятора изучено методом гальваностатического заряда/разряда при плотности тока 100 мА/г в диапазоне напряжений 3,0–0,005 В. Обнаружено, что обратимая емкость электрода на основе композитного материала достигла 479 мА·ч/г после семи циклов, соответствующая кулоновская эффективность – 97 %.

Ключевые слова: Li-ионный аккумулятор, анодный материал, гематит α -Fe₂O₃, структура ядро/оболочка, электрохимическое поведение.

Synthesis and electrochemical behavior of α -Fe₂O₃/carbon core-shell composite. D.P. OPRA¹, S.V. GNEDENKOV¹, S.L. SINEBRYUKHOV¹, V.G. KURYAVYI¹, G.A. ZVEREV¹, A.A. SOKOLOV^{1,2}, A.N. MINAEV², V.I. SERGIENKO¹ (¹Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, ²Far Eastern Federal University, Vladivostok).

Carbon-coated hematite α -Fe₂O₃ core-shell structure had been synthesized by a facile method of pulsed high-voltage discharge. The structure, morphology, and phase composition of the material were characterized by SEM, TEM, and XRD methods. The material is composed of α -Fe₂O₃ particles (average size ~200 nm). Surfaces of particles are coated with amorphous carbon (coating thickness ~8 nm). When carbon-coated α -Fe₂O₃ was galvanostatically cycled at 100 mA · g⁻¹ in the voltage range of 3.0–0.005 V, it exhibits a reversible capacity of 479 mA·h g⁻¹ after 7 cycles with high Coulombic efficiency of 97 %.

Key words: Li-ion battery; anode material, hematite α -Fe₂O₃, core-shell structure, electrochemical behavior.

Введение

Сегодня литийионные аккумуляторы (ЛИА) интенсивно используются в качестве мелкогабаритных источников питания в различного рода портативных устройствах, медицинском оборудовании, бытовых электроинструментах и т.п. В то же время

ОПРА Денис Павлович – кандидат химических наук, руководитель группы, ГНЕДЕНКОВ Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, директор, СИНЕБРЮХОВ Сергей Леонидович – доктор химических наук, доцент, заместитель директора, КУРЯВЫЙ Валерий Георгиевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ЗВЕРЕВ Григорий Александрович – младший научный сотрудник, СЕРГИЕНКО Валентин Иванович – академик, заведующий отделом (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), *СОКОЛОВ Александр Александрович – младший научный сотрудник, техник первой категории, МИНАЕВ Александр Николаевич – доктор технических наук, главный научный сотрудник, профессор (Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Дальневосточный федеральный университет, Владивосток). *E-mail: alexsokol90@mail.ru

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-33-00009).

масштабное применение ЛИА в области крупногабаритных накопителей электроэнергии, например для электромобилей, источников резервного бесперебойного питания, подводных необитаемых аппаратов и т.д., ограничено рядом проблем, одной из которых является недостаточная удельная емкость традиционных электродных материалов. Например, практическая емкость углеродного анодного материала (обычно на основе графита) ЛИА не превышает 250–320 мА·ч/г [1, 4, 7]. В этой связи разработка новых электродных материалов с высоким удельным энергозапасом является критическим вызовом для современной фундаментальной науки.

В последние годы оксиды переходных металлов M_xO_y привлекают широкое внимание как потенциальные материалы электродов ЛИА благодаря своей высокой теоретической удельной емкости. Например, гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) способен генерировать вплоть до 1007 мА·ч/г, что обеспечивается участием в токообразующей реакции 6 ионов Li^+ на структурную единицу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [2, 6]. Однако низкая обратимость электрохимического процесса вследствие серьезных объемных деформаций при литировании/делитировании M_xO_y (в частности для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ более чем на 200 %) препятствует их реальному применению в ЛИА. В последнее время продемонстрировано, что создание композитов с покрытием из углеродных материалов (структуры типа ядро/оболочка) является перспективным способом повышения стабильности M_xO_y при циклировании в качестве электродов. В то же время предлагаемые сегодня подходы неэффективны с точки зрения масштабирования производства, себестоимости и/или безопасности [5, 8]. Таким образом, развитие оригинальных способов получения оксидов переходных металлов, обладающих при использовании в ЛИА высокой емкостью и стабильностью при циклировании, является актуальной проблемой.

В настоящей работе наноструктура типа ядро/оболочка на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /углерод синтезирована методом импульсного высоковольтного разряда, сочетающим низкую себестоимость, безопасность и удобство в применении на практике (процесс является одностадийным). Как активный материал анода ЛИА $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /углерод исследован посредством гальваностатического циклирования.

Методики и материалы эксперимента

Композит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /углерод синтезирован в процессе термодеструкции в плазме импульсного высоковольтного разряда металлических электродов (83 % железо, 17 % углерод) и политетрафторэтилена (ПТФЭ) [3]. А именно, в реактор с постоянным доступом воздуха, изготовленный из кварцевого стекла, на расстоянии не более 4 мм друг от друга устанавливали электроды. Вслед за этим между ними помещали ПТФЭ. К электродам подводили переменное импульсное электрическое напряжение амплитудой 2 кВ. В результате внутри реактора возникает плазменный шнур, вызывающий термодеструкцию электродов и ПТФЭ. При этом образующиеся твердые продукты покидают зону реакции в виде парогазовой фазы, оседающей на стенках реактора. Полученный порошкообразный осадок смывали спиртом, центрифугировали и прокаливали на воздухе при 800 °С в течение 1 ч.

Морфологическую структуру и размер частиц исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Hitachi S5500) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, Carl Zeiss Libra 200FE). Кристаллическую структуру изучали методом рентгенофазового анализа (РФА, Bruker D8-Advance). Экспериментальные РФА-дифрактограммы анализировали с привлечением программного обеспечения EVA в соответствии с базой эталонных данных PDF-2 (2006 г.).

Электродную массу готовили посредством смешения в *N*-метилпирролидоне 80 масс. % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /углерод, 10 масс. % сажи Super P и 10 масс. % поливинилиденфторида. Массу наносили равномерным слоем толщиной 50 мкм на медный токосъемник. Электродную

пластину сушили в течение 5 ч при 60 °С, затем производили вырубку электродных дисков площадью 1,75 см². Концентрация α -Fe₂O₃/углерод-вещества на 1 см² площади электрода составляла 2–3 мг. Источник тока изготавливали в перчаточном боксе в атмосфере аргона (99,999 %) с использованием двухэлектродной лабораторной ячейки. В качестве противоэлектрода и электрода сравнения использовали металлический литий. Электролитом являлся 1 М раствор LiClO₄ в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана в соотношении 5 : 1. Электрохимические испытания проводили с помощью потенциостата/гальваностата Solartron 1470E (Великобритания) в режиме гальваностатического заряда/разряда в диапазоне 3,0–0,005 В при плотности тока 100 мА/г. При этом разряд полуячейки соответствовал процессу литирования, а заряд – делитирования.

Результаты и обсуждение

Данные рентгенофазового анализа синтезированного материала приведены на рис. 1. Пики на дифрактограммах соответствуют рефлексам, характерным для оксида железа α -Fe₂O₃ (гематит) с гексагональной кристаллической решеткой (JCPDS № 06-0502, пространственная группа *R3c*) с параметрами $a = b = 5,034$ Å и $c = 13,749$ Å. Широкий пик в диапазоне между 14 и 25° соответствует аморфному углероду, образуемому в процессе термодеструкции ПТФЭ.

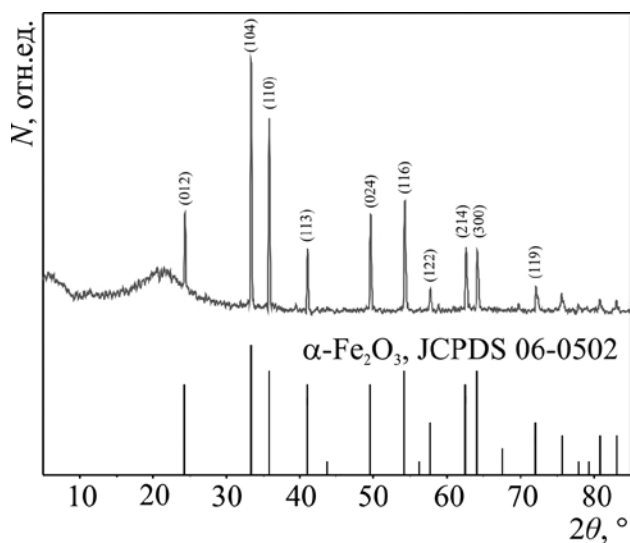


Рис. 1. РФА-дифрактограмма композита α -Fe₂O₃/углерод, синтезированного методом импульсного высоковольтного разряда

Результаты СЭМ-исследования (рис. 2а) показывают, что α -Fe₂O₃/углерод состоит из однородных эллипсоидальных частиц со средним размером около 200 нм. По данным ПЭМ (рис. 2б), поверхность частиц α -Fe₂O₃ равномерно покрыта слоем из аморфного углерода. При этом толщина слоя в среднем не превышает 8 нм.

Результаты гальваностатического циклирования электрода на основе α -Fe₂O₃/углерод относительно Li⁺/Li при плотности тока 100 мА/г в диапазоне 3,0–0,005 В представлены на рис. 3.

Наблюдаемое на разрядной кривой 1-го цикла плато около

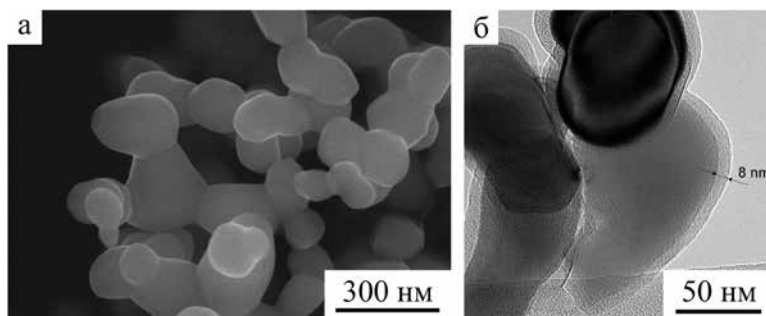


Рис. 2. СЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения материала α -Fe₂O₃/углерод

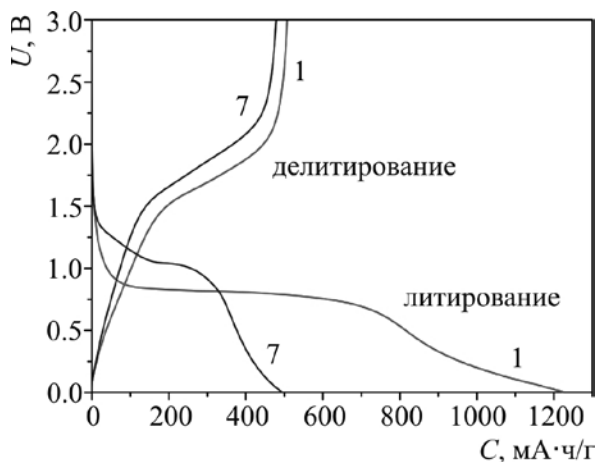
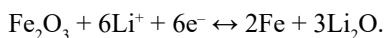


Рис. 3. Кривые разряда/заряда 1-го и 7-го циклов электрода на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{углерод}$, полученные при плотности тока 100 мА/г

0,8 В определяется протеканием электрохимической реакции между $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и ионами Li^+ , приводящей к формированию наночастиц металлического железа, диспергированных в аморфной Li_2O матрице:



Соответствующая зарядная кривая с относительно пологим участком около 1,7 В отражает протекание обратной реакции. Начальная емкость электрода на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{углерод}$ достигает 1223 мА·ч/г, что выше теоретической величины (1007 мА·ч/г). Фиксируемое «экстра»-значение емкости объясняется наличием необратимого взаимодействия (преимущественно в диапазоне напряжений ниже 1,2 В) с компонентами электролитной системы и, как следствие, образованием твердоэлектролитного слоя SEI (solid electrolyte interphase) на поверхности электрода. Как следует из полученных данных, процесс делиитирования 1-го цикла сопровождается вовлечением трех ионов лития в токообразующий процесс, продуцируя 506 мА·ч/г. Наблюдаемая в данном случае потеря удельной емкости материала помимо SEI определяется кинетическими ограничениями, а также агломерацией наночастиц Fe (особенно интенсивно при глубоком разряде). После 7-кратного циклирования обратимая емкость стабилизируется около 479 мА·ч/г с высокой эффективностью циклирования, достигающей 97 %, что отражает достаточно хорошую стабильность электрода при литировании/делиитировании. По всей видимости, углеродная оболочка на поверхности наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ частично демпфирует объемные изменения в материале во время заряда/разряда ЛИА.

Заключение

На примере композитного материала $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{углерод}$ продемонстрирована эффективность метода импульсного высоковольтного разряда как альтернативного подхода для синтеза наноструктур типа ядро/оболочка. Показано, что синтезированный материал является перспективным с точки зрения использования в области литийионных аккумуляторов. В частности, гальваностатическое циклирование при 100 мА/г электрода на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{углерод}$ показало высокую обратимую емкость образца, равную 479 мА·ч/г. Полученные данные позволяют сделать вывод о целесообразности применения предлагаемого подхода для получения наноструктурированных композитов типа ядро/оболочка для высокоэнергоемких литийионных аккумуляторов.

За помощь в проведении исследований авторы выражают благодарность к.х.н. Т.А. Кайдаловой (Институт химии ДВО РАН).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bresser D., Paillard E., Passerini S. Lithium-ion batteries (LIBs) for medium- and large-scale energy storage: emerging cell materials and components // *Advances in batteries for medium and large-scale energy storage*. Sawston, Cambridge: Woodhead Publ., 2015. P. 213–289. – <https://doi.org/10.1016/b978-1-78242-013-2.00007-8>
2. Chaudhari N.K., Kim M.-S., Bae T.-S., Yu J.-S. Hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles on vulcan carbon as an ultrahigh capacity anode material in lithium ion battery // *Electrochem. Acta*. 2013. Vol. 114. P. 60–67. – <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.169>
3. Gnednikov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Kuryavyi V.G., Ustinov A.Yu., Sergienko V.I. Structural and electrochemical investigation of nanostructured C:TiO₂-TiOF₂ composite synthesized in plasma by an original method of pulsed high-voltage discharge // *J. Alloy. Compd.* 2015. Vol. 621. P. 364–370. – <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.023>
4. Goriparti S., Miele E., De Angelis F., Di Fabrizio E., Zaccaria R.P., Capiglia C. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 257. P. 421–443. – <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.103>
5. Meskin P.E., Afanas'ev D.R., Gavrilov A.I., Churagulov B.R., Oleinikov N.N., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. Ultrasonically activated hydrothermal synthesis of fine TiO₂ and ZrO₂ powders // *Inorg. Mater.* 2004. Vol. 40. P. 1058–1065. – <https://doi.org/10.1023/b:inma.0000046468.73127.f5>
6. Sun Y.-H., Liu S., Zhou F.-C., Nan J.-M. Electrochemical performance and structure evolution of core-shell nano-ring α -Fe₂O₃/carbon anodes for lithium-ion batteries // *Appl. Surf. Sci.* 2016. Vol. 390. P. 175–184. – <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.071>
7. Yaroslavtsev A.B., Kulova T.L., Skundin A.M. Electrode nanomaterials for lithium-ion batteries // *Russ. Chem. Rev.* 2015. Vol. 84. P. 826–852. – <https://doi.org/10.1070/rer4497>
8. Zeng Y., Zhang W., Xu C., Xiao N., Huang Y., Yu D.Y.W., Hng H.H., Yan Q. One-step solvothermal synthesis of single-crystalline TiOF₂ nanotubes with high lithium-ion battery performance // *Chem. Eur. J.* 2012. Vol. 18. P. 4026–4030. – <https://doi.org/10.1002/chem.201103879>