

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

## Анодные материалы на основе сульфата и оксисульфата свинца для литий-ионных аккумуляторов

*Объектом исследования являлся наноструктурированный композит на основе свинца, состоящий из смеси фаз  $PbSO_4$  и  $Pb_2O(SO_4)$ . Цель работы состояла в реализации синтеза наноструктурированного материала на основе серосодержащих соединений свинца методом импульсного высоковольтного разряда. Набором взаимодополняющих физико-химических методов изучены морфологические особенности, состав и структура синтезированного материала. Обнаружено, что композит состоит из наночастиц размером 20 нм, образующих субмикронные и наноразмерные агломераты. При использовании композита в качестве анода литий-ионных аккумуляторов установлено, что электрохимический механизм взаимодействия данных фаз с литием включает как необратимые процессы распада  $PbSO_4$  и  $Pb_2O(SO_4)$ , так и обратимые реакции формирования интерметаллидов  $Li_xPb$ . В ходе гальваностатического циклирования в диапазоне потенциалов 1,5–0,005 В при токовой нагрузке 150 мкА/см<sup>2</sup> композит показал емкость на уровне 390 мА·ч/г, что соответствует составу  $Li_{2,96}Pb$ . Дальнейшее циклирование материала продемонстрировало заметную деградацию емкости. Уже на пятом цикле ее значение составило 190 мА·ч/г.*

*Ключевые слова:* литий-ионный аккумулятор, анод, наноматериал, интерметаллид, сульфат, оксисульфат, электрохимическое поведение.

**Lead sulfate and oxysulfate as a base for anode materials of lithium-ion batteries.** S.V. GNEDENKOV<sup>1</sup>, D.P. OPRA<sup>1</sup>, V.G. KURYAVYI<sup>1</sup>, S.L. SINEBRYUKHOV<sup>1</sup>, A.A. SOKOLOV<sup>1</sup>, A.I. NEUMOIN<sup>1</sup>, A.N. MINAEV<sup>1,2</sup>, V.I. SERGIENKO<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, <sup>2</sup>Far East Federal University, Vladivostok).

*The object of the study was the lead-based nanostructured composite consisted of mixture of  $PbSO_4$  and  $Pb_2O(SO_4)$  phases. The aim of the work was to realize the synthesis of a nanostructured material based on sulfur-containing lead compounds by the method of pulsed high-voltage discharge. Morphology features, composition, and structure of materials were characterized by a number of complimentary physicochemical scientific methods. It was found that the composite consists of nanoparticles with a size of 20 nm agglomerated to submicron and nanosized spheres. The electrochemical mechanism of interactions between these phases and lithium involves both irreversible decomposition of  $PbSO_4$  and  $Pb_2O(SO_4)$  and reversible alloying/dealloying reactions through  $Li_xPb$  intermetallic compounds. During the galvanostatic cycling in a potential range of 1.5–0.005 V and current load of 150  $\mu A/cm^2$ , the composite showed*

---

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, заместитель директора, \*СОКОЛОВ Александр Александрович – младший научный сотрудник, НЕУМОИН Антон Иванович – младший научный сотрудник, СЕРГИЕНКО Валентин Иванович – академик, вице-президент РАН, заведующий отделом (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), МИНАЕВ Александр Николаевич – доктор технических наук, главный научный сотрудник, профессор (Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Дальневосточный федеральный университет, Владивосток). \*E-mail: alexsokol90@mail.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Дальневосточного отделения РАН «Дальний Восток» (грант № 18-3-006). Данные рентгенофазового анализа получены на оборудовании ЦКП «ДВЦСИ» (Институт химии ДВО РАН) в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 0265-2019-0003).

*a reversible capacity of 391 mA·h/g corresponding to  $\text{Li}_{2,96}\text{Pb}$ . Subsequent cycling of material demonstrated an appreciable degradation of the capacity. During the fifth cycle this parameter equaled to 190 mA·h/g.*

*Key words: lithium-ion battery, anode, nanomaterial, intermetallic compound, sulfate, oxysulfate, electrochemical behavior.*

## **Введение**

Создание новых и усовершенствование существующих систем литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) в значительной мере определяется необходимостью поиска материалов для электродов с улучшенными и оптимальными характеристиками, надежностью и продолжительностью функционирования. При этом одной из ключевых является задача разработки для ЛИА анодного материала, обладающего высокими показателями энергозапаса. На роль таких активных веществ отрицательного электрода в последнее время претендуют материалы, в состав которых входят элементы, способные образовывать с литием интерметаллические фазы, принимая несколько ионов лития на формульную единицу, а именно: Bi [2], Sn [13], Zn [7], Ge [12], Si [4]. Например, олово с литием формирует интерметаллическое соединение  $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ , которое обеспечивает значение емкости на уровне 992 мА·ч/г [15]. Главным недостатком подобного рода материалов является существенное изменение удельного объема при литировании/делитировании (250–300 % [14]), приводящее к быстрой деградации емкости электрода. Свинец также способен к образованию интерметаллидов с литием. При этом изменение объема для соединения свинца с литием составляет 140 % [9]. Вместе с тем емкость при образовании интерметаллического соединения  $\text{Li}_{4,4}\text{Pb}$  равна 582 мА·ч/г [9], что в полтора раза превышает значение данного параметра для углеродного анода (372 мА·ч/г [8]).

Важная роль в снижении объемных деформаций отводится уменьшению размера частиц материала электрода, усреднению их по гранулометрическому составу, для чего разрабатываются новые способы синтеза. Так, в работе [6] показано, что обратимая емкость электродов на основе микрочастиц  $\text{PbO}_2$  в два раза выше по сравнению с субмикронным свинцом. В исследовании [3] впервые описана четкая взаимосвязь между переходом к наноразмерным компонентам и электрохимической работоспособностью  $\text{PbO}$  в ЛИА. Авторами статьи [11] была установлена перспективность замены оксидных фаз на фторид свинца с точки зрения улучшения мощностных характеристик аккумулятора. Недавно было обнаружено [16], что применение серосодержащих соединений свинца по сравнению с оксидными и фторидными формами является более эффективным с точки зрения улучшения циклируемости электрода.

В рамках данной работы реализован синтез наноструктурированного материала на основе серосодержащих соединений свинца методом импульсного высоковольтного разряда, который сочетает простоту приборного оформления и экономичность с удобством масштабирования. Электрохимические характеристики материала изучены в ячейках литий-ионных аккумуляторов.

## **Методики и материалы эксперимента**

Наноструктурированный материал был получен в плазме импульсного высоковольтного разряда. Режим работы генератора в процессе синтеза: амплитуда импульсов 9 кВ, частота следования импульсов 2 кГц, длительность 100 мкс.

Изучение морфологических особенностей и элементного состава проводили на микроскопе S5500 фирмы Hitachi с приставкой для рентгеновского микроанализа INCA производства Oxford Instruments. Перед исследованием материал полученных образцов наносили на токопроводящий углеродный слой. Качественный фазовый состав оценивали на порошковом дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker в монохроматизированном  $\text{CuK}_\alpha$

излучении. Для расшифровки полученных результатов использовали базу эталонных данных PDF-2 (2006 г.).

Электродную массу готовили посредством смешения в *N*-метилпирролидоне активного материала (80 масс.%), поливинилиденфторида (10 масс.%) и сажи Super P (10 масс.%). Полученную смесь наносили равномерным слоем толщиной 50 мкм на токосъемник из медной фольги. Полученную электродную пластину сушили при 60 °С до достижения постоянного веса. Затем производили вырубку электродных дисков диаметром 1,5 см и их подпрессовку при 1000 кг/см<sup>2</sup>. Финальную сушку электродов осуществляли в вакуумной печи при 120 °С в течение 12 ч. Ячейки изготавливали в перчаточном боксе в атмосфере аргона (99,999 %). Металлический литий использовали в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения. Электролитом служил 1 М раствор LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната в объемном соотношении 1:1 производства фирмы Merck. Электрохимические испытания проводили с помощью системы Solartron 1400 в диапазоне потенциалов 1,5–0,005 В. Заряд/разряд осуществляли при плотности тока 150 мкА/см<sup>2</sup>. Циклические вольтамперограммы регистрировали при скорости развертки потенциала 100 мкВ/с.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 схематически представлен процесс синтеза. При включении генератора (1) между медным (2) и титановым (3) электродами возникает плазменный шнур. При этом происходит разложение находящегося в реакционной зоне прекурсора PbS (4). Образующаяся в результате термической реакции парогазовая фаза осаждается на подложке из политетрафторэтилена (5). По окончании процесса полученные порошкообразные продукты отделяются от подложки и используются в качестве образцов для дальнейшего исследования.

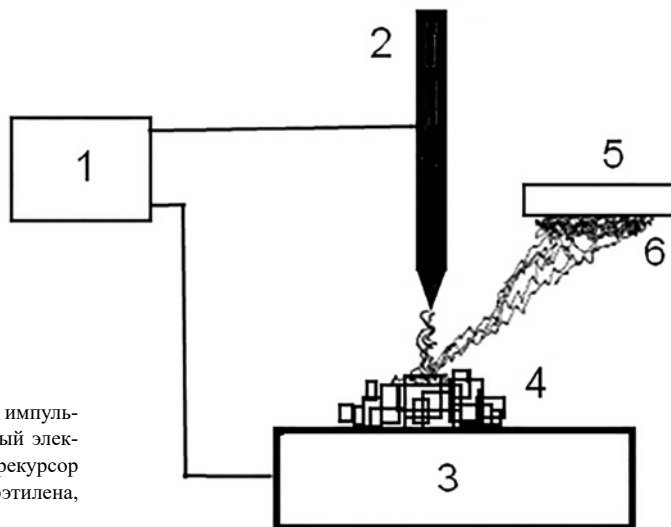


Рис. 1. Схема синтеза: 1 – генератор импульсов высокого напряжения, 2 – медный электрод, 3 – титановый электрод, 4 – прекурсор PbS, 5 – подложка из политетрафторэтилена, 6 – продукты реакции

По результатам электронно-микроскопического исследования, полученный образец состоит из субмикронных и наноразмерных образований диаметром от 50 до 600 нм, имеющих близкую к сферической форму (рис. 2, а). Установлено, что эти объекты обладают развитой поверхностью и образованы из частиц меньшего размера – около 20 нм (рис. 2, б). Микрондовый анализ показал присутствие (в масс.%) свинца (72,3), серы (10,6), кислорода (12,9) и углерода (4,2) в материале образца. При этом наличие последнего элемента обусловлено токопроводящим слоем, закрепляющим образец. На рентгеновской

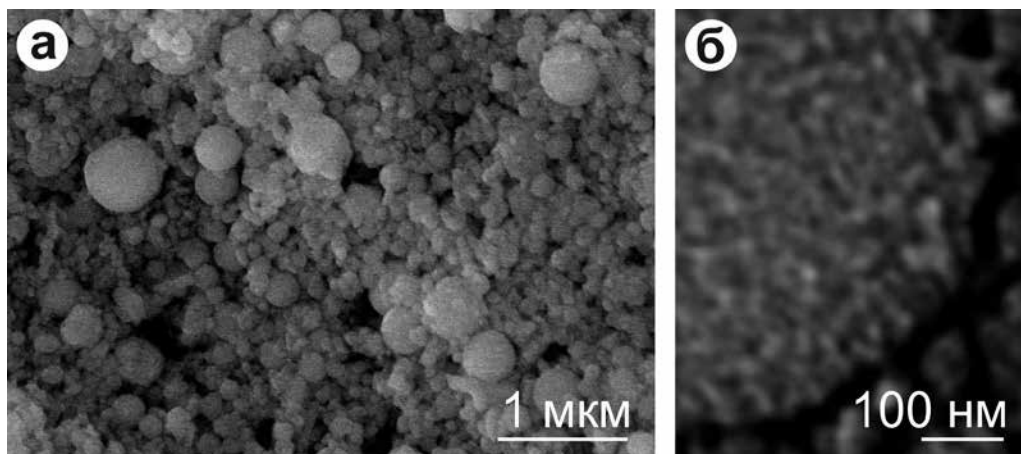


Рис. 2. Изображения поверхности материала, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа

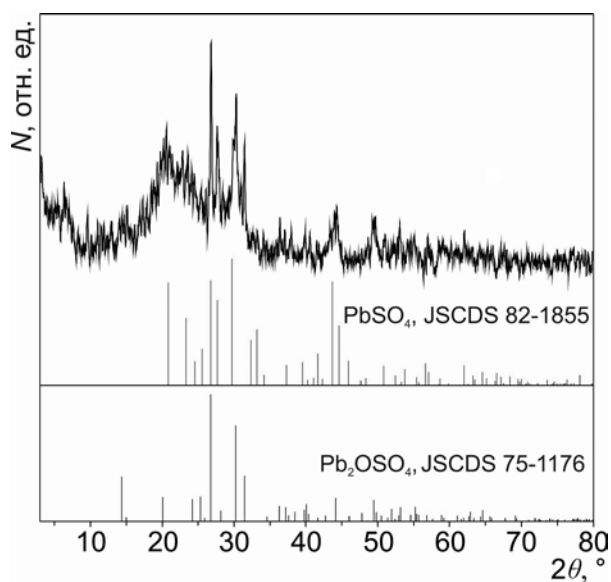
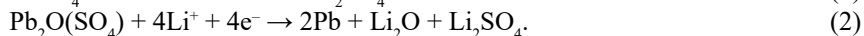


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма композитного материала, полученного методом импульсного высоковольтного разряда ( $N$  – интенсивность,  $\theta$  – брэгговский угол)

дифрактограмме материала (рис. 3) присутствуют линии англезита  $\text{PbSO}_4$  (JCPDS 82-1855, ромбической фазы, пространственная группа  $Pnma$ ) и ланаркита  $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$  (JCPDS 75-1176, моноклинной фазы, пространственная группа  $C2/m$ ).

На рис. 4 приведены циклические вольтамперограммы с первого по пятый цикл для электрода на основе сульфата и окисульфата свинца. При этом присутствие необратимого максимума около 1,49 В на кривой первого цикла ассоциируется, согласно [1, 5, 10], с восстановлением  $\text{PbSO}_4$  и  $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$  и образованием  $\text{Pb}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (уравнения 1–2). Помимо этого как для начального, так и для последующих циклов характерно наличие катодных пи-

ков вблизи 0,47 и 0,21 В, обусловленных формированием интерметаллических соединений свинца с литием (уравнение 3) [7]. Анодные пики при 0,59 и 0,68 отражают процессы делитирования и распада интерметаллидов, демонстрируя обратимый характер такого взаимодействия.



Зарядно-разрядные кривые, полученные на электроде из  $\text{PbSO}_4/\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$  в условиях токовой нагрузки  $150 \text{ мкА/см}^2$  и при циклировании на глубину до 0,005 В, приведены на рис. 5. Полученные данные хорошо согласуются с результатами циклической вольтамперометрии. Плато при потенциале около 1,67 В в первом катодном полуцикле характеризует протекание необратимых реакций (уравнения 1, 2), тогда как участок в области потенциалов ниже 0,52 В отражает процесс образования интерметаллидов лития со свинцом

(уравнение 3). Серия перегибов в диапазоне напряжений 0,26–0,65 В на разрядной кривой первого цикла отвечает распаду интерметаллических соединений. Удельная емкость электрода из  $\text{PbSO}_4/\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ , полученная в ходе первоначального литирования, составила 640  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ , в то время как соответствующий процесс делитирования обеспечил около 390  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ . Значительные потери емкости в ходе первого цикла характерны для такого типа материалов, они объясняются необратимостью процессов распада соединений свинца. Кроме того, не исключен вклад от восстановления электролита (при потенциалах ниже 1,2 В), сопровождающегося формированием пассивирующей твердоэлектролитной пленки на поверхности электрода. В ходе последующего циклирования тестируемого электрода продолжается деградация емкости. Так, по результатам пятого цикла обратимая емкость электрода из  $\text{PbSO}_4/\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$  составила приблизительно 190  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ . Следует отметить, что внешний вид второй и последующих кривых заряда отличается от первоначальной, что связано с необратимым разложением  $\text{PbSO}_4$  и  $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ .

Таким образом, несмотря на то что размер частиц синтезированного материала находится в нанометровом диапазоне, достаточно высокие начальные емкостные характеристики данного материала при циклировании снижаются. Следовательно, необходимо дальнейшее совершенствование метода синтеза. Одним из перспективных решений может быть введение в реакцию зону синтеза политетрафторэтилена, что обеспечит получение структур типа «ядро/оболочка» или «матричный композит», в которых роль оболочки/матрицы выполняет углерод.

## Выводы

В настоящей работе методом импульсного высоковольтного разряда синтезирован наноструктурированный композит, состоящий из смеси фаз  $\text{PbSO}_4$  и  $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ . Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что материал состоит из наночастиц размером 20 нм, соединенных в субмикронные и наноразмерные агломераты.

Данные циклической вольтамперометрии показали, что композит способен обратимо взаимодействовать с литием через образование интерметаллидов с общей формулой

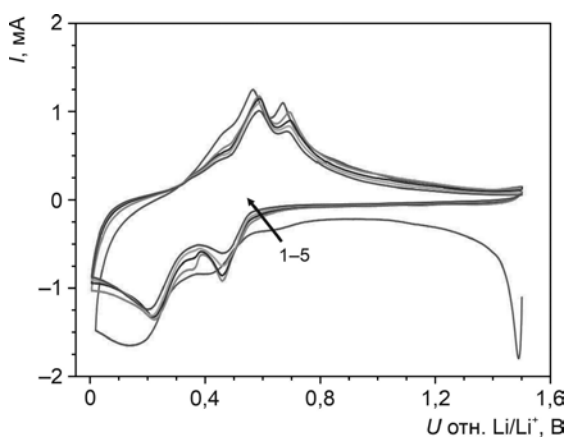


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы с первого по пятый цикл электрода из сульфата и окисульфата свинца, зарегистрированные при скорости развертки 100 мкВ/с ( $J$  – плотность тока,  $U$  – потенциал электрода отн.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )

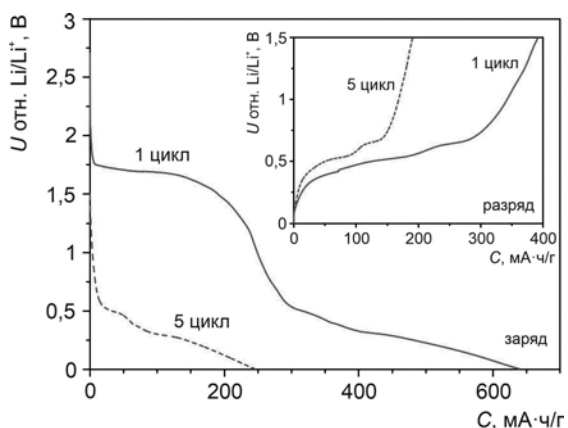


Рис. 5. Профили заряда/разряда первого и пятого циклов, полученные при плотности тока 150  $\text{mA}/\text{cm}^2$  для  $\text{PbSO}_4/\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$  электрода ( $U$  – потенциал электрода отн.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ,  $C$  – удельная емкость)

$\text{Li}_x\text{Pb}$ . При тестировании в ячейках литий-ионных аккумуляторов при плотности тока  $150 \text{ мкА/см}^2$  в диапазоне потенциалов  $1,5\text{--}0,005 \text{ В}$  материал показал емкость  $390 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ , что соответствует соединению  $\text{Li}_{2,96}\text{Pb}$ . Вместе с тем композит характеризуется низкой стабильностью при циклировании, что связано с разрушением материала в результате протекания необратимых реакций и объемными деформациями при литировании/дели-тировании.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Caiola A., Faudou J.Y., Guy H., Sohm J.C. Etude du couple  $\text{CuSO}_4\text{-Li}$  en vue de la realisation d'un accumulateur // *Electrochim. acta*. 1972. Vol. 17. P. 421–440.
2. Chai W., Yin W., Wang K., Ye W., Tang B., Rui Y. Carbon-coated bismuth nanospheres derived from Bi-BTC as a promising anode material for lithium storage // *Electrochim. acta*. 2019. Vol. 325. Article ID 134927.
3. Konstantinov K., Ng S.H., Wang J.Z., Wang G.X., Wexler D., Liu H.K. Nanostructured PbO materials obtained in situ by spray solution technique for Li-ion batteries // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 159. P. 241–244.
4. Lee S.-S., Nam K.-H., Jung H., Park C.-M. Si-based composite interconnected by multiple matrices for high-performance Li-ion battery anodes // *Chem. Eng. J.* 2020. Vol. 381. Article ID 122619.
5. Liu Y., Wen Z., Wu X., Wang X., Wu Y., Holze R. An acid-free rechargeable battery based on  $\text{PbSO}_4$  and spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50. P. 13714–13717.
6. Martos M., Morales J., Sánchez L. Lead-based systems as suitable anode materials for Li-ion batteries // *Electrochim. acta*. 2003. Vol. 48. P. 615–621.
7. Nguyen Q.H., Hung N.T., Park S.J., Kim T., Hur J. Enhanced performance of carbon-free intermetallic zinc titanium alloy ( $\text{Zn-Zn}_x\text{Ti}_y$ ) anode for lithium-ion batteries // *Electrochim. acta*. 2019. Vol. 301. P. 229–239.
8. Nikolenko Yu.M., Opra D.P., Tsvetnikov A.K., Ustinov A.Yu., Kuryavyi V.G., Sokolov A.A., Ziatdinov A.M., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Activated hydrolytic lignin – a source of new functional materials // *Materials Today: Proceedings*. 2018. Vol. 5. P. 26002–26009.
9. Opra D.P., Podgorbunsky A.B., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Sokolov A.A., Telin I.A. Effect of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in enhancing  $\text{PbSnF}_4$  anode performances for rechargeable lithium-ion battery // *Solid State Phenomena*. 2016. Vol. 245. P. 153–158.
10. Pan Q., Wang Z., Liu J., Yin G., Gu M.  $\text{PbO}_2\text{C}$  core-shell nanocomposites as an anode material of lithium-ion batteries // *Electrochem. Commun.* 2009. Vol. 11. P. 917–920.
11. Tovar L.L.G., Connor P.A., Belliard F., Torres-Martínez L.M., Irvine J.T.S. Investigation of lead tin fluorides as possible negative electrodes for Li-ion batteries // *J. Power Sources*. 2001. Vol. 97–98. P. 258–261.
12. Wang B., Jin J., Wen Z. *In situ* synthesis of core-shell structured  $\text{Ge}_2\text{NC}$  hybrids as high performance anode material for lithium-ion batteries // *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 360. P. 1301–1309.
13. Wang H., Xing Z., Hu Z., Zhang Y., Hu Y., Sun Y., Ju Z., Zhuang Q. Sn-based submicron-particles encapsulated in porous reduced graphene oxide network: Advanced anodes for high-rate and long life potassium-ion batteries // *Applied Materials Today*. 2019. Vol. 15. P. 58–66.
14. Wang L., Światowska J., Dai S., Cao M., Zhong Z., Shen Y., Wang M. Promises and challenges of alloy-type and conversion-type anode materials for sodium-ion batteries // *Materials Today Energy*. 2019. Vol. 11. P. 46–60.
15. Wang P., Hu J., Cao G., Zhang S., Zhang P., Liang C., Wang Z., Shao G. Suppression on allotropic transformation of Sn planar anode with enhanced electrochemical performance // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 435. P. 1150–1158.
16. Wood S.M., Powell E.J., Heller A., Mullins C.B. Lithiation and delithiation of lead sulfide ( $\text{PbS}$ ) // *J. Electrochem. Soc.* 2015. Vol. 162. P. A1182–A1185.