

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОДА НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТА, СОСТОЯЩЕГО ИЗ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ЧАСТИЦ Sn/SnO_x

Исследованы морфология и электрохимические характеристики электрода на основе композита $\text{SnO}_x/\text{Sn}@MWCNTs$, состоящего из многостенных углеродных нанотрубок (MWCNTs) и металлооксидных частиц (Sn/SnO_x), обладающих структурой «ядро-оболочка». Этот композит показал хорошие электрохимические характеристики в качестве материала анода для литий-ионных аккумуляторов, обеспечивая $1494 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ в качестве первой разрядной емкости и $634 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ разрядной емкости после 30 циклов заряда/разряда с сохранением 72 % первоначальной удельной емкости. Стабильные характеристики такого материала обусловлены высокой межфазной адгезией между функционализированными MWCNTs и наночастицами Sn/SnO_x , а также их уникальной градиентной структурой.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, нанокompозит, структуры типа «ядро-оболочка», электрохимические свойства.

Введение. В настоящее время для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) используют активные материалы отрицательного электрода на основе графита [1]. Вместе с тем известно, что одним из самых перспективных материалов для изготовления анодов ЛИА аккумуляторов является олово, которое обладает более высоким теоретическим значением удельной емкости ($994 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$), чем графит ($372 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$) [1]. Высокое значение удельной емкости обеспечивается возможностью формирования интерметаллических соединений Li_xSn_y ($\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ — соединение с максимальным содержанием Li) [2]. Однако значительное изменение объема (до 250–300 %) при процессах интеркаляции/деинтеркаляции ионов Li^+ часто приводит к структурной нестабильности материала и деградации его электрофизических характеристик [3]. Одним из подходов снижения негативных последствий этих изменений является нанесение наночастиц Sn/SnO_2 со структурой «ядро-оболочка» на углеродные нанотрубки (MWCNTs) [4, 5].

Каркас из углеродных нанотрубок благодаря своей гибкости способен минимизировать эффект изменения объема наночастиц оксида металла во время циклических процессов литирования/делитирования [6]. Кроме того, углеродные нанотрубки имеют низкое электрическое сопротивление, что помогает улучшить перенос заряда в циклах заряда/разряда. Исследование электрохимических характеристик показало, что такие композиты $\text{SnO}_x@MWCNTs$ имеют высокую удельную емкость в первом цикле заряда/разряда до $\sim 2100 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, значе-

ние которой сохраняется после 30 циклов на уровне $\sim 400–800 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ [4–7].

Ранее автором данной работы был предложен оригинальный метод формирования нанокompозита $\text{SnO}_x/\text{Sn}@MWCNTs$ со структурой металлооксидного компонента «ядро-оболочка», основанный на высокоэнергетическом воздействии импульсного ионного пучка (ИИП) [8–10].

Целью данной работы является получение информации о морфологии, а также электрохимических свойствах электродов на основе исходного ($\text{SnO}_x@MWCNTs$) и модифицированного импульсным ионным пучком ($\text{SnO}_x/\text{Sn}@MWCNTs$) нанокompозитов.

Материалы и методы. Нанокompозиты $\text{SnO}_x@MWCNTs$ были получены путем гидролиза и термического разложения соединения $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой $0,6 \text{ г}$ в газофазном (CVD) реакторе при температуре $380 \text{ }^\circ\text{C}$ с последующим осаждением паров на разогретую до $240 \text{ }^\circ\text{C}$ подложку Si/SiO_2 с массивом MWCNTs, сформированным по методике, описанной в [8, 11]. Время синтеза композитов составляло 15 мин. Модифицирование нанокompозита $\text{SnO}_x@MWCNTs$ проводилось ИИП на ускорителе TEMP-4M (состав пучка: 15 % H^+ , 85 % C^+ ; средняя энергия ионов: 250 кэВ ; длительность импульса: 120 нс) трехкратным облучением при плотности энергии $0,5 \text{ Дж/см}^2$ [8–10].

Получение электродов для проведения электрохимических измерений проводилось с использованием суспензии, приготовленной на основе смеси нанокompозита (85 % масс.), поливинилденфторида

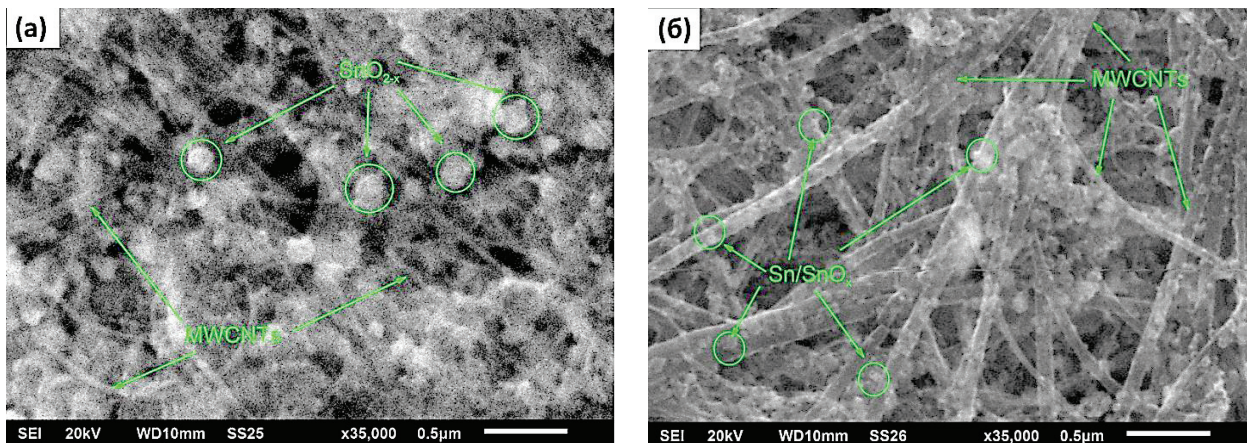


Рис. 1. SEM изображения поверхности электродов до циклирования: (а) — $\text{SnO}_x\text{@MWCNTs}$; (б) — $\text{SnO}_x/\text{Sn@MWCNTs}$ после облучения ИИП

Таблица 1

Количественный анализ EDX электродов на основе исходного и облученного композитов до циклирования

Номер точки	Концентрация, ат.%						
	[C]	[O]	[F]	[P]	[Cl]	[Cu]	[Sn]
Исходный композит ($\text{SnO}_x\text{@MWCNTs}$)							
Точка 1	55,13	29,94	9,62	1,69	0,21	1,80	1,61
Точка 2	74,66	12,71	4,00	0,74	0,20	1,34	6,35
Точка 3	60,05	27,52	6,65	1,63	0,14	1,30	2,71
Среднее	63,28	23,39	6,75	1,35	0,18	1,48	3,55
Облученный композит ($\text{SnO}_x/\text{Sn@MWCNTs}$)							
Точка 1	53,76	15,87	24,79	0,58	0,16	0,48	4,36
Точка 2	76,67	3,51	13,25	0,27	0,19	0,56	5,55
Точка 3	53,92	20,68	19,05	0,39	0,15	0,50	5,31
Среднее	61,45	13,35	19,03	0,41	0,16	0,51	5,07

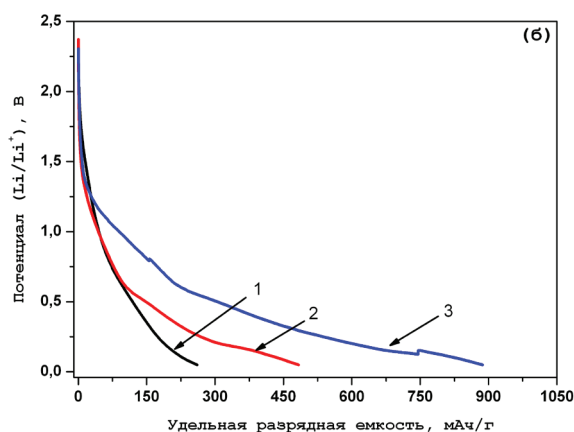
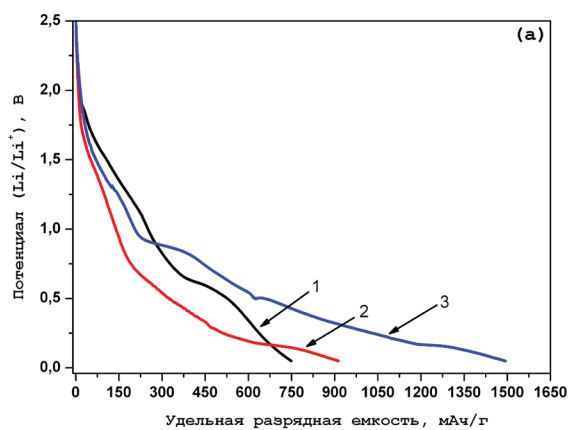


Рис. 2. Разрядные кривые для электродов на основе MWCNTs (1), исходного композита (2) и облученного ИИП композита (3): (а) — после первого цикла, (б) — после второго цикла

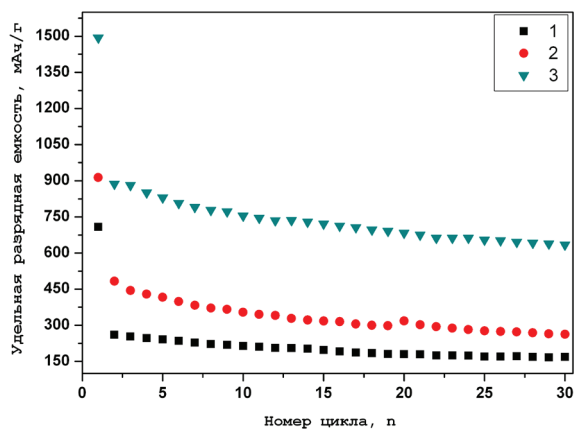


Рис. 3. Циклические характеристики электродов на основе MWCNTs (1), исходного композита (2) и облученного ИИП композита (3)

в качестве связующего (10 % масс.), высокопроводящего углерода (5 % масс.) с последующим добавлением органического растворителя (NMP). Полученная суспензия тщательно перемешивалась в течение 10 минут в керамической посуде, а затем наносилась тонким слоем на медную фольгу толщиной ~10 мкм с последующей сушкой при температуре 70 °C в течение 24 часов [9].

Для измерения электрохимических характеристик электродных материалов использовалась полужайка на основе элемента питания CR2032. В качестве противоиэлектрода были использованы пластинки из металлического лития. В качестве электролита был использован 1 молярный раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбоната (EC) и диметилкарбоната (DMC) в соотношении 1:1. Сборка полужайек проводилась в атмосфере сухого аргона в перчаточном боксе при концентрации паров воды < 0,0005 %. Рабочие электроды сначала разряжали в гальваностатическом режиме в диапазоне напряжений от 3,0 до 0,1 В (литирование), а затем заряжали до напряжения 3,0 В (делитирование) относительно Li/Li^+ при постоянной плотности тока 100 мА·ч/г. Измерения проводились с использованием станции потенциостата-гальваностата A211-BTS-35-1U при комнатной температуре [9].

Для исследования морфологии и химического состава рабочих электродов были использованы методы сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX), реализованные на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6610 LV в центре коллективного пользования ОНЦ СО РАН (ОмЦКП СО РАН). При проведении SEM измерений энергия первичного электронного пучка составляла 20 кэВ.

Результаты. На рис. 1 приведены SEM изображения электродов на основе исходного и облученного композита до циклирования. Видно, что поверхность электродов является пористой и содержит преимущественно MWCNTs с металлооксидным компонентом. В случае электрода, сформированного из исходного композита ($\text{SnO}_x/\text{MWCNTs}$), наблюдается наличие кластеров оксида олова с размером ~100 нм (рис. 1а), тогда как в электроде из облученного ИИП композита ($\text{SnO}_x/\text{Sn}/\text{MWCNTs}$) размер металлооксидных кластеров меньше 40 нм и они более равномерно распределены по поверхности MWCNTs (рис. 1б). Резуль-

таты EDX анализа показывают, что электроды содержат следующие химические элементы: [C], [O], [F], [Cl], [Cu], [Sn] (табл. 1). Наличие фтора связано с присутствием поливинилиденфторида (связующего), а меди — с сигналом от токосъемной подложки электродов. Количественный анализ показал, что электроды обладают практически одинаковым содержанием олова.

На рис. 2 приведены кривые разряда для электродов на основе MWCNTs и композитов до и после облучения ИИП, измеренные на первом и втором циклах заряда/разряда. Как видно (рис. 2, кривая 1), на разрядной кривой первого цикла для электрода на основе MWCNTs наблюдается плато 0,75–0,5 В, которое обусловлено разложением электролита и его реакцией с поверхностью электрода с SEI слоя [12]. Сравнение кривых разряда первого цикла (рис. 2, кривые 2 и 3) для электродов на основе исходного и облученного композитов показывает, что необратимое плато (1,5–0,75 В), которое соответствует восстановлению олова и образованию слоя твердого электролита (SEI) для электрода на основе облученного композита более заметно, чем для электрода на основе исходного композита [13, 14]. Это может объясняться большей площадью поверхности наночастиц «ядро-оболочка» Sn/SnO_x , которые имеют меньший характерный размер (~15 нм) в сравнении с кластерами оксида олова в исходном композите (~120 нм) и более равномерно распределены по поверхности MWCNTs, чем наночастицы в исходном композите [8–10]. Сравнение разрядных кривых первого и второго цикла заряда/разряда (рис. 2а, б) показывает, что удельная емкость электрода на основе исходного композита снижается со значения 913 мА·ч/г до 482 мА·ч/г, тогда как для электрода на основе облученного композита значение удельной емкости составляет 1494 мА·ч/г и оно снижается до 880 мА·ч/г. Падение удельной емкости для обоих электродов обусловлено формированием SEI слоя и оксидов лития в результате реакции оксида олова с Li. В случае электрода на основе MWCNTs также наблюдается существенное снижение удельной емкости с 750 до 250 мА·ч/г, связанное с формированием SEI слоя.

Для оценки стабильности электродов было проведено 30 циклов заряда/разряда при постоянном токе разряда 100 мА/г. Видно (рис. 3), что после 30 циклов заряда/разряда значение удельной емкости электрода на основе исходного композита снижается до ~260 мА·ч/г, что близко к значению для электрода на основе MWCNTs (~200 мА·ч/г) (рис. 3) [12]. Основной причиной уменьшения удельной емкости электрода на основе исходного композита является отслаивание частиц SnO_x от поверхности MWCNTs из-за низкой межфазной адгезии. При этом циклические испытания электрода на основе облученного композита показывают, что его удельная емкость после 30 циклов зарядки/разрядки составляет ~634 мА·ч/г (рис. 3). Этот результат свидетельствует о высокой механической стабильности электрода на основе данного композита, что связано с высокой межфазной адгезией металлооксидного компонента к MWCNTs из-за наличия дефектов и функциональных групп на их поверхности, образованных вследствие воздействия ИИП. Кроме того, наличие градиентной структуры наночастиц Sn/SnO_x минимизирует процессы необратимого образования Li_2O при восстановлении олова, а также снижает коагуляцию данных частиц в процессах литирования/делитирования [4].

Заключение. С применением комплекса методов анализа SEM и EDX проведено сравнительное исследование состава и структуры электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов на основе исходного композита $\text{SnO}_x/\text{MWCNTs}$ и композита $\text{SnO}_x/\text{Sn}/\text{MWCNTs}$, обладающего структурой «ядро-оболочка», сформированного с применением импульсного ионного пучка. Получены данные о процессах циклической интеркаляции/деинтеркаляции лития, которые свидетельствуют об устойчивости модифицированного импульсным ионным пучком композита к процессам деградации. Показано, что электрод на основе облученного композита демонстрирует хорошую электрохимическую производительность в качестве материала для электрода ЛИА, обеспечивая удельную разрядную емкость на уровне 634 мА·ч/г после 30 циклов заряда/разряда, с сохранением около 72 % удельной емкости за счет высокой межфазной адгезии между функционализированными MWCNTs и наночастицами Sn/ SnO_x , а также уникальной архитектурой данных наночастиц. Разработанный нанокompозитный материал $\text{SnO}_x/\text{Sn}/\text{MWCNTs}$ может быть в дальнейшем использован в качестве основы или модифицирующей добавки при изготовлении анодов литий-ионных аккумуляторов с повышенными энергетическими параметрами (удельной емкостью, кулоновской эффективностью и циклической стабильностью).

Благодарности

Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению П.9, проект № П.9.2.1 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8), а также при частичной поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-843.2019.8.

Автор благодарит руководство ОмЦКП СО РАН за предоставление оборудования для анализа образцов методами SEM и EDX, а также С. Н. Несова и Е. О. Федоровскую за помощь в интерпретации данных электрохимических испытаний, А. И. Пушкарёва за облучение образцов ИИП.

Библиографический список

1. Chen J. Recent Progress in Advanced Materials for Lithium Ion Batteries // *Materials*. 2013. Vol. 6. P. 156–183. DOI: 10.3390/ma6010156.
2. Li H., Wang Z. X., Chen L. Q. [et al.]. Research on Advanced Materials for Li-ion Batteries // *Advanced Materials*. 2009. Vol. 21 (45). P. 4593–4607. DOI: 10.1002/adma.200901710.
3. Zong H. R., Hui L., Qin Z. M. [et al.]. Progress on Sn-based thin-film anode materials for lithium-ion batteries // *Chin. Sci. Bull.* 2012. Vol. 57. 4119–4130. DOI: 10.1007/s11434-012-5303-z.
4. Alaf M., Akbulut H. Electrochemical energy storage behavior of Sn/ SnO_2 double phase nanocomposite anodes produced on the multiwalled carbon nanotube buckypapers for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 247. P. 692–702.
5. Alaf M., Tocioglu U., Kayis F. [et al.]. Sn/ SnO_2 /Mwcnt composite anode and electrochemical impedance

spectroscopy studies for Li-ion batteries // *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostruct.* 2016. Vol. 24. P. 630–634. DOI: 10.1080/1536383X.2016.1221403.

6. Liu C., Huang H., Cao G. [et al.]. Enhanced electrochemical stability of Sn-carbon nanotube nanocapsules as lithium-ion battery anode // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 144. P. 376–382. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.07.068.

7. Wang M.-S., Wang Z.-Q., Yang Z.-L. [et al.]. Carbon nanotube-graphene nanosheet conductive framework supported SnO_2 aerogel as a high performance anode for lithium ion battery // *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 240. P. 7–15.

8. Korusenko P. M., Nesov S. N., Bolotov V. V., Povoroznyuk S. N., Pushkarev A. I., Ivlev K. E., Smirnov D. A. Formation of tin-tin oxide core-shell nanoparticles in the composite SnO_{2-x} /nitrogen-doped carbon nanotubes by pulsed ion beam irradiation // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*. 2017. Vol. 394. P. 37–43. DOI: 10.1016/j.nimb.2016.12.037.

9. Пушкарёв А. И., Егорова Ю. И., Прима А. И., Корусенко П. М., Несов С. Н. Ударно-волновая модификация функциональных нанокompозитов // Генерация, диагностика и применение мощных ионных пучков с высокой плотностью энергии: моногр. Новосибирск: Изд-во АНС «СибАК», 2019. С. 45–52. ISBN 978-5-4379-0617-0.

10. Корусенко П. М. Ионно-пучковое модифицирование композита на основе многостенных углеродных нанотрубок и диоксида олова // *Омский научный вестник*. 2018. № 3 (159). С. 88–92. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-88-92.

11. Nesov S. N., Korusenko P. M., Povoroznyuk S. N., Bolotov V. V., Knyazev E. V., Smirnov D. A. Effect of carbon nanotubes irradiation by argon ions on the formation of SnO_{2-x} /MWCNTs composite // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*. 2017. Vol. 410. P. 222–229. DOI: 10.1016/j.nimb.2017.08.040.

12. Bulusheva L. G., Arkhipov V. E., Fedorovskaya E. O. [et al.]. Fabrication of free-standing aligned multiwalled carbon nanotube array for Li-ion batteries // *J. Power Source*. 2016. Vol. 311. P. 42–48.

13. Liu H., Hu R., Zeng M. [et al.]. Enhancing the performance of Sn-C nanocomposite as lithium ion anode by discharge plasma assisted milling // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 8022–8028.

14. Wang Y., Lee J. Y. Molten salt synthesis of tin oxide nanorods: morphological and electrochemical features // *J. Phys. Chem. B*. 2004. Vol. 108. P. 17832–17837. DOI: 10.1002/cjoc.200790293.

КОРУСЕНКО Петр Михайлович, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.
SPIN-код: 7652-1301
ORCID: 0000-0003-3048-1821
AuthorID (SCOPUS): 37661611300
ResearcherID: A-4331-2013
Адрес для переписки: korusenko_petr@mail.ru

Для цитирования

Корусенко П. М. Исследование морфологии и электрохимических свойств электрода на основе нанокompозита, состоящего из многостенных углеродных нанотрубок и металлооксидных частиц Sn/ SnO_x // *Омский научный вестник*. 2020. № 4 (172). С. 85–88. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-172-85-88.

Статья поступила в редакцию 14.06.2020 г.

© П. М. Корусенко