

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИБКИХ ЛИГАНДОВ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ 1D Fe₂O₃ В КАЧЕСТВЕ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2019 г. С. Лиу^a, С. Ван^b, Х. Жао^c*, Б. Лиу^c, С. Лин^c, Ж. Бай^c, Ж. Ван^d

^aНанкинский университет лесного хозяйства, Нанкин, 210037 КНР

^bЦиндаоский научно-технологический университет, Шандун, Циндао, 266042 КНР

^cДаляньский университет Минзу, Далянь, 116600 КНР

^dТехнический институт физики и химии Китайской Академии наук, Пекин, 100080 КНР

*e-mail: zhaohaiyan@dlnu.edu.cn

Поступила в редакцию 20.12.2018 г.

После доработки 05.02.2019 г.

Принята к публикации 30.03.2019 г.

Наностержни, короткие наностержни и нанопроволоки из Fe₂O₃ впервые приготовлены простым гидротермальным методом с использованием различных гибких лигандов (шавелевая кислота, янтарная кислота, адипиновая кислота) в качестве шаблонов для подгонки отношения длина/диаметр в одномерных (1D) Fe₂O₃-наноструктурах. Предложен механизм роста наностержней и нанопроволок из Fe₂O₃. Исследованы их возможные применения в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов. Этот новый непосредственный подход к изготовлению металл-оксидных 1D-структур с различным отношением длина/диаметр может лечь в основу нового способа изготовления продвинутых наноструктур на основе Fe₂O₃ для применения в литий-ионных аккумуляторах.

Ключевые слова: одномерная структура, Fe₂O₃-наноструктура, гидротермальный рост кристаллов, гибкие лиганды, литий-ионный аккумулятор

DOI: 10.1134/S0424857019090081

ВВЕДЕНИЕ

Оксид железа (α -Fe₂O₃), благодаря недорогому процессу его обработки, минимальному воздействию на окружающую среду и отсутствию токсичности [1–3], является перспективным материалом для различных применений, таких как производство пигментов, катализ, газовые сенсоры, аккумулялирование энергии и фотоника. По сравнению с коммерческим материалом (графитом), Fe₂O₃ – это наиболее интригующая альтернатива, благодаря его относительно высокой теоретической емкости и подходящему рабочему напряжению [4]. Известно, что электрические свойства материалов зависят от их структуры; поэтому исследователи занимались изучением этого материала (Fe₂O₃) в виде развитых наноструктур, включая пористые/полые сферы, нанокристаллы, нанотрубки, “микрочтейнеры” и т.п. [5–9]. Эти подходы к синтезу заданной морфологии можно рассматривать, как эффективные способы сгладить напряжение, вызванное расширением объема, и предотвратить агрегирование наночастиц, а также сократить путь диффузии при электронном и ионном транспор-

те, что способствует прекрасной работе на высоких скоростях заряда–разряда и хорошей циклируемости [10].

Одномерные (1D) наноструктуры, такие как стержни, проволоки, трубки и ленты, оказались в центре интенсивных исследований в связи с их применениями в мезаскопической физике и изготовлении наноразмерных устройств [11–13]. Кроме того, одномерные (1D) наноматериалы широко используются в качестве электродных материалов, благодаря их гибкости, короткому одномерному пути при электронном транспорте и высокоактивной поверхности [14–18]. На основании вышеизложенного можно заключить, что 1D Fe₂O₃ окупает усилия, затраченные при его исследовании. В последнее время большое внимание уделяется синтезу 1D Fe₂O₃ в качестве электродного материала. Например, сообщалось о синтезе γ -Fe₂O₃-наностержней, закрепленных на графене, которые обеспечивают прекрасное аккумулялирование лития [19]. В работе [20] описана новая структура – ансамбли нанотрубок оксида железа, как высокопроизводительный анод литий-ионного аккумулятора. Были синтезированы

одномерные наностержни из α - Fe_2O_3 для материалов с фотокаталитической активностью [21].

Благодаря чрезвычайно интересным свойствам 1D Fe_2O_3 в качестве электродного материала, в настоящей работе мы представим новое направление в синтезе 1D- Fe_2O_3 -наноматериалов. Но связь между электрохимическими свойствами и отношением длина/диаметр (L/D) в материалах исследуется редко. Поэтому в настоящей работе мы синтезировали 1D Fe_2O_3 с различным отношением L/D, используя шавелевую, янтарную и адипиновую кислоты в качестве шаблонов. Насколько нам известно, эти кислоты впервые используются в контролируемом синтезе Fe_2O_3 -наноматериалов с различным отношением L/D. Электрохимические эксплуатационные качества этих материалов как анодов литий-ионных аккумуляторов были исследованы методом гальваностатического циклирования и кривых заряда-разряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Гидратированный нитрат железа [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], шавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), янтарная кислота ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$), адипиновая кислота ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$), додецилбензосульфат натрия ($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$), NaOH, сажа и поливинилиденфторид были приобретены у компании Sinopharm Chemical Reagent Beijing Co., Ltd. и использованы без дополнительной очистки.

Синтез коротких наностержней из Fe_2O_3 . Прототипный синтез коротких наностержней из Fe_2O_3 проводили следующим образом, вкратце: 0.24 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 0.18 г шавелевой кислоты растворяли в 25 мл воды при перемешивании в течение некоторого времени и добавляли к этому раствору 0.16 г NaOH и 0.3 г додецилбензосульфата натрия. Затем смесь нагревали при 160°C в течение 24 ч в запечатанном тefлоновом реакторе. Полученный продукт трижды промывали попеременно деионизованной водой и этанолом и сушили при 80°C в течение 12 ч. После этого продукт прокаливали в муфельной печи при 550°C в течение 2 ч со скоростью нагрева 5°C мин⁻¹. Полученные пористые короткие наностержни из Fe_2O_3 мы обозначили как Fe_2O_3 -SNR. Синтез Fe_2O_3 -наностержней и нанопроволок проводили аналогичным образом с тем лишь отличием, что вместо шавелевой кислоты использовали соответственно янтарную или адипиновую кислоты. Эти два образца мы обозначили как Fe_2O_3 -NR и Fe_2O_3 -NW.

Синтез Fe_2O_3 -SNR/C, Fe_2O_3 -NR/C и Fe_2O_3 -NW/C. Для того чтобы приготовить Fe_2O_3 -SNR/C-элек-

троды, свежеприготовленный Fe_2O_3 -SNR смешивали с сахарозой в качестве источника углерода (весовое отношение Fe_2O_3 -SNR : C составляло около 1 : 0.05). Смесь прокаливали в атмосфере N_2 при 550°C в течение 2.5 ч. Скорость нагрева равнялась 5°C мин⁻¹.

Характеристики материалов

Рентгеновские дифрактограммы образцов снимали на дифрактометре Rigaku D/max-2400, функционирующем при напряжении 40 кВ и токе 200 мА, с излучением $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Морфологию образцов анализировали с помощью просвечивающего электронного микроскопа Hitachi H-800 (TEM) и сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3000N (SEM). Изображения с высоким разрешением (HRTEM) получали на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения FEI Tecnai G2 F20 S-Twin, работающем при 200 кВ, и на просвечивающем электронном микроскопе FEI Titan 80-300, укомплектованном корректором сферической абберации (Cs) объектива, работающем при напряжении 300 кВ.

Электрохимические измерения

Для электрохимического тестирования Fe_2O_3 -наноматериалов из них изготавливали элементы монетного типа CR2016. Смеси активного материала, ацетиленовой сажи и поливинилиденфторида намазывали на медную фольгу. После сушки при 120°C в вакуумной печи в течение 12 ч из этого материала готовили элементы монетного типа в перчаточном боксе, заполненном Ag. использовали металлический литий для противоэлектрода, мембрану Celgard 2300 для сепаратора и 1 M раствор LiPF_6 в смеси диметилкарбонат/этиленкарбонат (в объемном отношении 1 : 1) в качестве электролита. Циклирование и проверку работы при разных скоростях заряда-разряда проводили на системе тестирования аккумуляторов BTS-5 V, 5 mA (Neware) в интервале напряжений 3.0–0.1 V при плотности тока 100 мА г⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образование Fe_2O_3 хорошо отработано и может быть, в общем и целом, объяснено следующим образом. Прежде всего, Fe^{3+} адсорбируется на атоме кислорода лиганда; возможная молекулярная конформация лигандов на поверхности показана на схеме. При добавлении NaOH образуется осадок FeOOH ; но существуют и конкурентные адсорбционные эффекты между OH^- из раствора и атомом кислорода лиганда. В гидротермальных условиях роль лиганда можно объяс-

нить так, что он служит шаблоном, управляющим направлением роста наночастиц. Разница в L/D (т.е., в отношении длина/диаметр) для Fe_2O_3 может быть следствием (1) различия в характере адсорбции Fe^{3+} на различных лигандах, (2) различ-

ного числа атомов углерода в лигандах, или (3) влияния перестройки лигандов в условиях гидротермального синтеза. Отношением L/D можно управлять, подбирая соответствующий лиганд (см. схему 1).

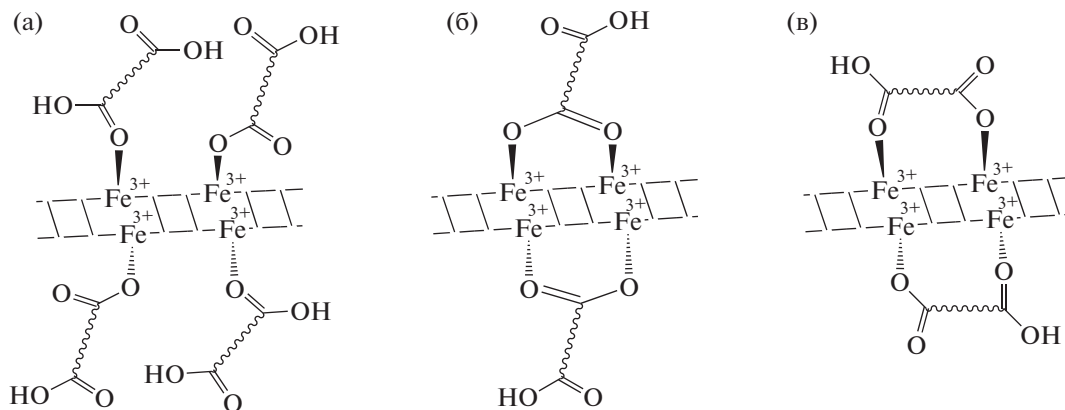


Схема 1. Схематическая иллюстрация возможной молекулярной конформации поверхностных лигандов.

Для того чтобы подтвердить это предположение, мы провели эксперимент во времени. Как видно на рис. 1, в начале эксперимента получают наночастицы. Наностержни и нанопроволоки можно получить после протекания реакции, как видно на рис. 2. Рисунки 2а–2в дают ТЕМ-изображения наноструктур Fe_2O_3 с различным отношением L/D ; они показывают, что Fe_2O_3 -SNR, Fe_2O_3 -NR и Fe_2O_3 -NW равномерно распределены по длине в интервале от 200 нм, приблизительно до 2 мкм, доказывая влияние лигандов в соответствии со сделанным выше предположением. С ростом числа атомов углерода в лигандах отношение L/D в Fe_2O_3 -нанокompозитах растет. Кроме того, ясно, что после прокаливании поверхность

электродов имеет пористую морфологию, как показано на рис. 2г и 2д, что может быть благоприятно для внедрения/экстракции ионов Li .

Для того чтобы подтвердить образование Fe_2O_3 , мы приводим на рис. 3 порошковые рентгеновские дифрактограммы Fe_2O_3 -SNR, Fe_2O_3 -NR и Fe_2O_3 -NW. Дифракционные пики приблизительно при 24.14 (012), 33.15 (104), 35.61 (110), 39.28 (006), 40.85 (113) и 43.52 (202) относятся к нормальной структуре α - Fe_2O_3 (JCPDS 33-0664). Эти спектры выявляют тот факт, что фазовое строение нанокompозитов Fe_2O_3 , полученных при различных экспериментальных условиях, аналогично; никаких дополнительных пиков не обнаруживается.

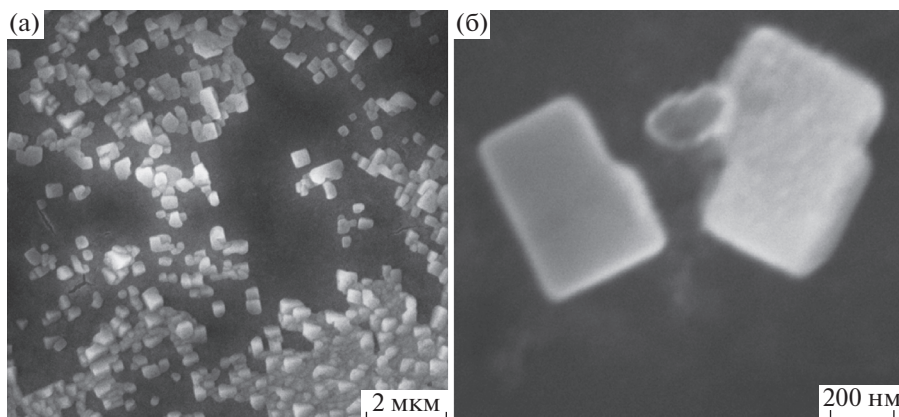


Рис. 1. СЭМ-микрoфотографии Fe_2O_3 -прекурсоров в начале эксперимента.

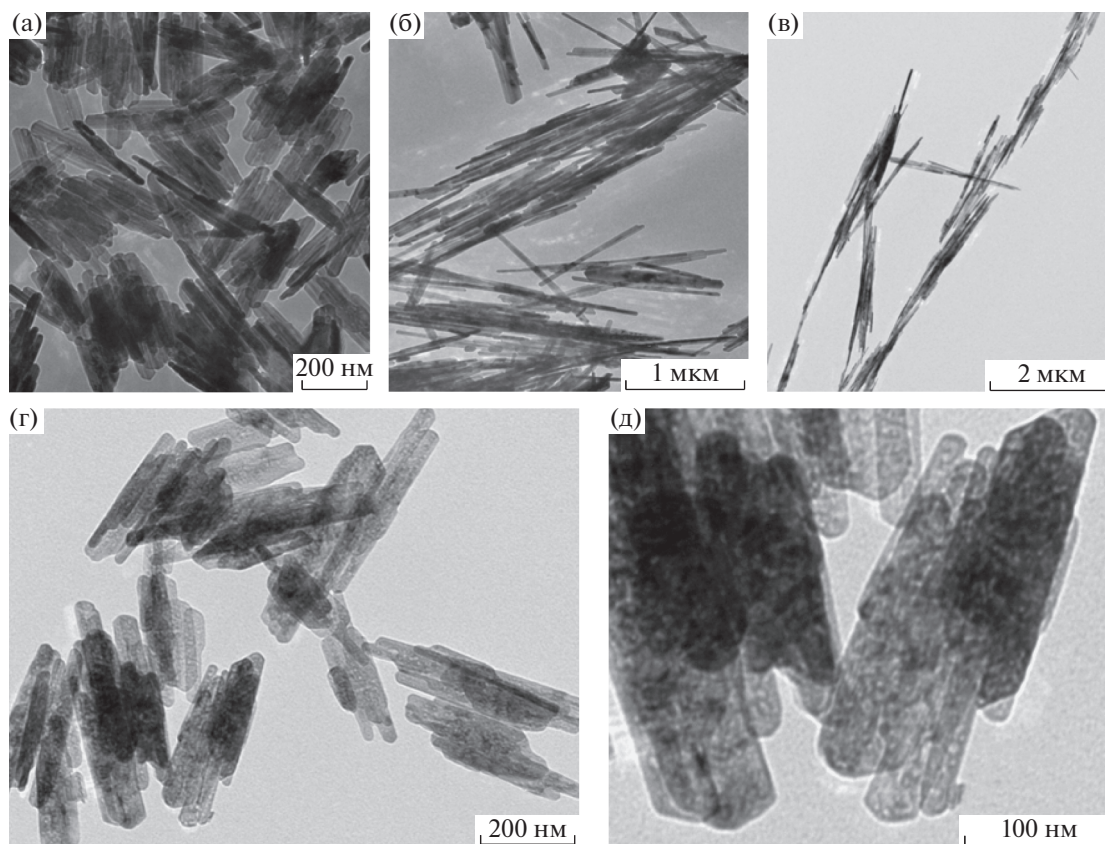


Рис. 2. ТЕМ-микрофотографии коротких наностержней (а), наностержней (б) и нанопроволок (в) из Fe_2O_3 перед прокаливанием; ТЕМ-микрофотографии коротких наностержней из Fe_2O_3 после прокаливания при 550°C при различном увеличении (г), (д).

Электрохимическое поведение Fe_2O_3 -SNR, Fe_2O_3 -NR и Fe_2O_3 -NW исследовали путем циклирования при плотности тока 100 mA g^{-1} . На рис. 4а–4в представлены профили емкости и разрядные кривые Fe_2O_3 и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$. Емкости по запасанию лития и циклируемость аккумуляторов монетного типа с анодами из Fe_2O_3 -SNR, Fe_2O_3 -NR и Fe_2O_3 -NW сильнейшим образом зависят от морфологии. Первоначальные емкости материалов Fe_2O_3 -SNR, Fe_2O_3 -NR и Fe_2O_3 -NW при плотности тока 100 mA g^{-1} , показанные на рис. 4а, равняются соответственно 1247, 977 и 1081 mA h g^{-1} , что превышает теоретическую первоначальную емкость Fe_2O_3 ($\sim 1000 \text{ mA h g}^{-1}$) из-за присутствия побочных реакций. После покрытия углеродом их емкость и стабильность повышаются, как показано на рис. 4б. Разрядные кривые Fe_2O_3 -SNR, Fe_2O_3 -NR и Fe_2O_3 -NW на рис. 4в позволяют сравнить области плато этих электродных материалов на основе Fe_2O_3 . Следует отметить, что уменьшение емкости не очень сильно зависит от увеличения скорости заряда–разряда, поскольку рост тока оказывает лишь слабое влияние на спад емкости каждого из этих электродов. Однако

недостатком материала является его невысокая стабильность, которая нуждается в повышении. Наблюдаемое уменьшение необратимой емкости этих электродов из Fe_2O_3 объясняется, вероятно, образованием на поверхности Fe_2O_3 -электродов пленки твердого электролита (SEI) в ходе процес-

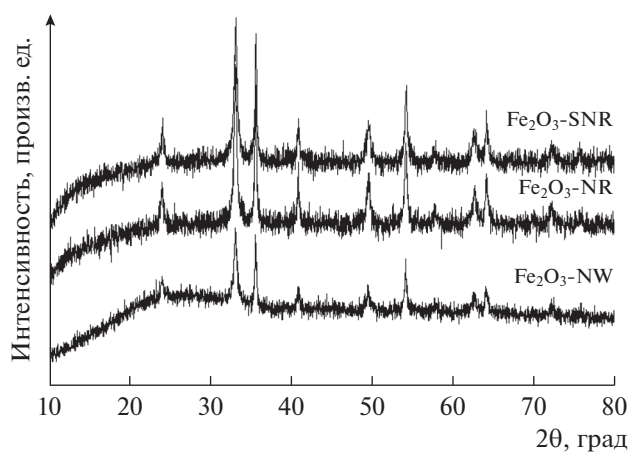


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы коротких наностержней, наностержней и нанопроволок из Fe_2O_3 .

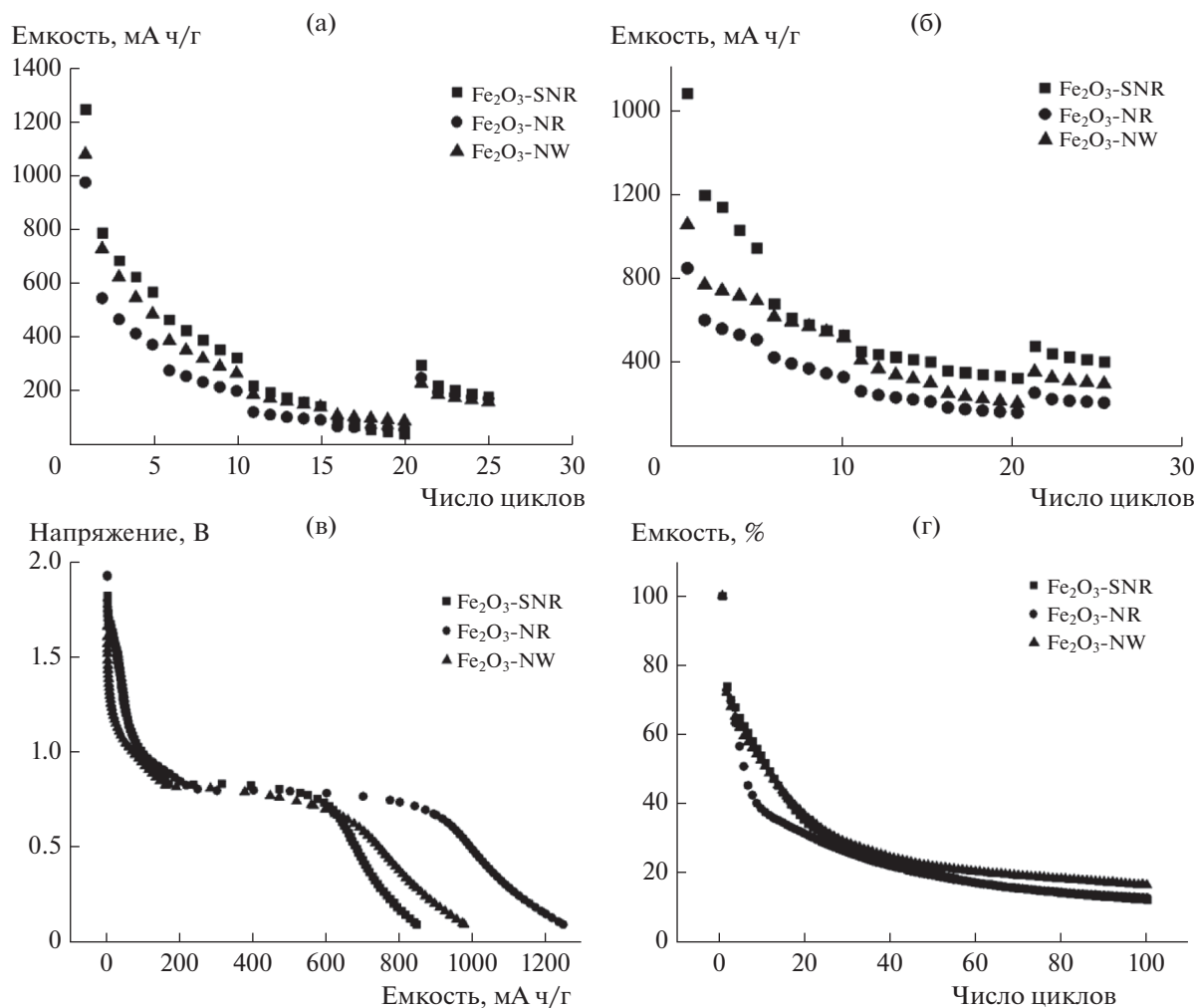


Рис. 4. График зависимости разрядной емкости от числа циклов для Fe_2O_3 (а) и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ (б); кривые заряда–разряда для Fe_2O_3 -наноматериалов (в); циклируемость Fe_2O_3 -наноматериалов при плотности тока 100 mA g^{-1} для 100 циклов (г).

са внедрения лития. Помимо этого, интересно, что не было найдено определенной связи емкости с величиной длины 1D Fe_2O_3 . Это противоречит нашим предположениям. На рис. 4г приводятся результаты изучения циклируемости электродов на основе Fe_2O_3 . Спад их емкости можно объяснить невысокой электропроводностью Fe_2O_3 и сильным изменением объема, вызванным внедрением–экстракцией ионов Li в ходе циклирования. Эти результаты понудили нас применить метод просвечивающего электронного микроскопа с высоким разрешением (HRTEM) для изучения структур, присущих этому электродному материалу на основе Fe_2O_3 .

На рис. 5 даны HRTEM-изображения коротких наностержней, наностержней и нанопроволок из Fe_2O_3 . Найдено, что короткие наностержни Fe_2O_3 содержат некоторое количество аморфной фазы, как видно из рис. 5а и 5б. HRTEM-

изображение (рис. 5в и врезка на рисунке) показывает, что кромка решетки равняется 0.25 nm , что соответствует граням $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (110); то же относится и к Fe_2O_3 -нанопроволокам на рис. 5д. Что касается Fe_2O_3 -наностержней, то здесь кромка решетки равняется 0.38 nm и 0.27 nm , что вполне соответствует граням $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (012) и (104) на рис. 5г. На основе этого анализа можно объяснить различное электрохимическое поведение исследованных материалов их выраженной кристаллографической огранкой. Сообщалось, что нанотрубки из кристаллического оксида железа демонстрируют превосходное электрохимическое поведение в сравнении с аморфными нанотрубками в том, что касается их емкости, работы на высоких скоростях заряда–разряда и циклируемости [22]. Таким образом, наностержни из Fe_2O_3 весьма перспективны, как материал для анодов литий-ионных аккумуляторов.

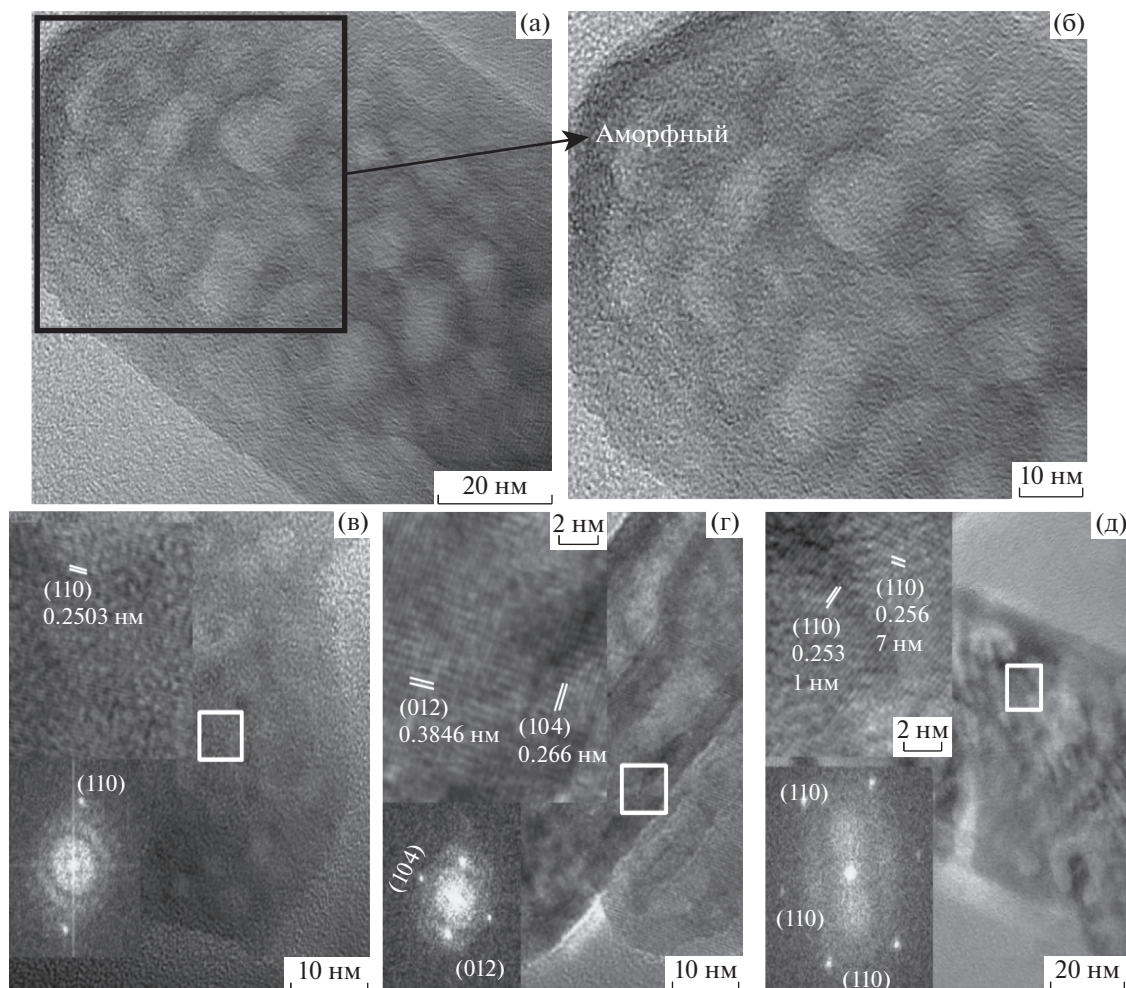


Рис. 5. HRTEM-микрофотографии коротких наностержней (а), наностержней (б, г) и нанопроволок (в, д).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена эффективная стратегия гидротермального синтеза для получения однородных 1D- Fe_2O_3 -наностержней и -нанопроволок с заданными кристаллографическими гранями и отношением L/D (длина/диаметр). Исследование показало, что для ориентации направления и скорости роста кристаллов можно использовать в качестве структурно-направленного агента гибкие лиганды. Среди исследованных электродов Fe_2O_3 -наностержни, благодаря их особой кристаллографической огранке, демонстрируют наивысшую емкость и способность к работе на высоких скоростях заряда–разряда. Полученные результаты показывают, что правильный выбор лигандов открывает эффективный путь к синтезу наноразмерных 1D- Fe_2O_3 -наноматериалов, позволяющий получить Fe_2O_3 -наноматериалы с уникальными структурными характеристиками.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа поддержана Национальным Фондом естественных наук КНР (проекты № 21501021 и 21701180), Даляньской Программой поддержки талантливых ученых и Фондом фундаментальных исследований центральных университетов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang, L.B., Yang, H.L., Liu, X.X., Zeng, R., Li, M., Huang, Y.H., and Hu, X.L., Constructing hierarchical tectorum-like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /PPy nanoarrays on carbon cloth for solid-state asymmetric supercapacitors, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, vol. 56(4), p. 1105.
2. Flak, D., Chen, Q.L., Mun, B.S., Liu, Z., Rekas, M., and Braun, A., In situ ambient pressure XPS observation of surface chemistry and electronic structure of

- α -Fe₂O₃ and γ -Fe₂O₃ nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, vol. 455, p. 1019.
- Peng, S., Wang, C., Xie, J., and Sun, S.H., Synthesis and stabilization of monodisperse Fe nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, vol. 128(33), p. 10676.
 - Lin, Y.M., Abel, P.R., Heller, A., and Mullins, C.B., α -Fe₂O₃ nanorods as anode material for lithium ion batteries, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, vol. 2(22), p. 2885.
 - Koo, B., Xiong, H., Slater, M.D., Prakapenka, V.B., Balasubramanian, M., Podsiadlo, P., Johnson, C.S., Rajh, T., and Shevchenko, E.V., Hollow iron oxide nanoparticles for application in lithium ion batteries, *Nano Lett.*, 2012, vol. 12, p. 2429.
 - Xiao, L., Wu, D.Q., Han, S., Huang, Y.S., Li, S., He, M.Z., Zhang, F., and Feng, X.L., Self-assembled Fe₂O₃/graphene aerogel with high lithium storage performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, vol. 5(9), p. 3764.
 - Choi, W.S., Koo, H.Y., Li, Y., and Kim, D.Y., Templated synthesis of porous capsules with a controllable surface morphology and their application as gas sensors, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, vol. 17(11), p. 1743.
 - Chen, J., Xu, L., Li, W., and Gou, X., α -Fe₂O₃ nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications, *Adv. Mater.*, 2005, vol. 17, p. 582.
 - Chen, J.S., Zhu, T., Yang, X.H., Yang, H.G., and Lou, X.W., Top-down fabrication of α -Fe₂O₃ single-crystal nanodiscs and microparticles with tunable porosity for largely improved lithium storage properties, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, vol. 132(38), p. 13162.
 - Jeong, J.M., Choi, B.G., Lee, S.C., Lee, K.G., Chang, S.J., Han, Y.K., Lee, Y.B., Lee, K.U., Kwon, S., Lee, G., Lee, C.S., and Huh, Y.S., Hierarchical hollow spheres of Fe₂O₃@polyaniline for lithium-ion battery anodes, *Adv. Mater.*, 2013, vol. 25(43), p. 6250.
 - Wang, Z.L., Characterizing the structure and properties of individual wire-like nanoentities, *Adv. Mater.*, 2000, vol. 12(17), p. 1295.
 - Hu, J., Odom, T.W., and Lieber, C.M., Chemistry and physics in one dimension: synthesis and properties of nanowires and nanotubes, *Acc. Chem. Res.*, 1999, vol. 32(5), p. 435.
 - Xia, Y.N., Yang, P.D., Sun, Y.G., Wu, Y.Y., Mayers, B., Gates, B., Yin, Y.D., Kim, F., and Yan, H.Q., One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications, *Adv. Mater.*, 2003, vol. 15(5), p. 353.
 - Park, M.S., Wang, G.X., Kang, Y.M., Wexler, D., Dou, S.X., and Liu, H.K., Preparation and electrochemical properties of SnO₂ nanowires for application in lithium-ion batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, vol. 46(5), p. 750.
 - Schmid, G., Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state, *Chem. Rev.*, 1992, vol. 92(8), p. 1709.
 - Zhang, G.H., Wang, T.H., Yu, X.Z., Zhang, H.N., Duan, H.G., and Lu, B.A., Nanoforest of hierarchical Co₃O₄@NiCo₂O₄ nanowire arrays for high-performance supercapacitors, *Nano Energy*, 2013, vol. 2(5), p. 586.
 - Yuan, C.Z., Yang, L., Hou, L.R., Shen, L.F., Zhang, X.G., and Lou, X.W., Growth of ultrathin mesoporous Co₃O₄ nanosheet arrays on Ni foam for high-performance electrochemical capacitors, *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5(7), p. 7883.
 - Yu, L., Zhang, G.Q., Yuan, C.Z., and Lou, X.W., Hierarchical NiCo₂O₄@MnO₂ core-shell heterostructured nanowire arrays on Ni foam as high-performance supercapacitor electrodes, *Chem. Commun.*, 2013, vol. 49(2), p. 137.
 - Wang, X.L., Mujtaba, J., Fang, F., Ahmad, M., Arandiyani, H., Yang, H.P., Sun, G.X., and Sun, H.Y., Constructing aligned γ -Fe₂O₃ nanorods with internal void space anchored on reduced graphene oxide nanosheets for excellent lithium storage, *RSC Adv*, 2015, vol. 5(111), p. 91574.
 - Zhong, Y., Fan, H.Q., Chang, L., Shao, H.B., Wang, J.M., Zhang, J.Q., and Cao, C.N., Novel iron oxide nanotube arrays as high-performance anodes for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 2015, vol. 296, p. 255.
 - Wang, C. and Huang, Z.X., Synthesis and photocatalytic activity of one-dimensional α -Fe₂O₃ nanorods, *Chem. Lett.*, 2015, vol. 44(12), p. 1682.
 - Pervez, S.A., Kim, D., Farooq, U., Yaqub, A., Choi, J.H., Lee, Y.J., and Doh, C.H., Comparative electrochemical analysis of crystalline and amorphous anodized iron oxide nanotube layers as negative electrode for LIB, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, vol. 6(14), p. 11219.