

Исследование электрохимических свойств анода Na- ионного аккумулятора на основе нанотрубчатого анодного TiO_2

Д.А. Дронова¹, А.А. Дронов¹

¹Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Москва, Россия

demetpataikai@gmail.com

В данной статье показана актуальность применения нанотрубчатого анодного оксида титана (НТАОТ) в качестве анодного электрода для натрий – ионных аккумуляторов. По результатам исследований установлено, что внутренний, мезопористый слой нанотрубок препятствует внедрению и экстракции ионов натрия в структуру НТАОТ. Предложен метод модификации нанотрубчатого анодного оксида титана, с удалением внутреннего слоя нанотрубок с помощью вытравливания в смеси серной кислоты и перекиси водорода. Исследования с помощью циклической вольтамперометрии показали, что после удаления внутреннего слоя нанотрубок, появляются анодные и катодные пики, отвечающие за экстракцию и внедрение ионов натрия, соответственно.

Установленное отсутствие встраивания ионов натрия в кристаллическую решетку образца НТАОТ после вытравливания внутреннего слоя указывает на обратимость процесса внедрения ионов. Нанотрубчатый анодный оксид титана демонстрирует большой потенциал для дальнейших исследований в качестве анодного электрода в ионных аккумуляторах и микробатареях, благодаря электрохимическим характеристикам и возможности различной модификации нанотрубчатого массива оксида титана.

Ключевые слова: анодный оксид титана, натрий-ионные аккумуляторы, электрохимические элементы, наноструктуры

Введение. Растущий энергетический кризис и проблемы с окружающей средой, вызванные истощением запасов ископаемого топлива, способствуют развитию возобновляемых источников энергии и устройств хранения [1,2]. В настоящее время устройства возобновляемой энергии, особенно современные литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), широко используются в портативных электронных устройствах, включая сотовые телефоны, ноутбуки и зарядные устройства [3,4]. Вместе с тем, используемые токсичные вещества при производстве литиевых батарей и трудность последующей переработки литий-ионных аккумуляторов [5-7] приводит к поиску альтернативных систем батарей на основе других металлических элементов, таких как натрий (Na) [8, 9].

Недавние исследования с использованием диоксида титана (TiO_2) показали многообещающие результаты в качестве рабочего электрода в Na-ионных батареях. [10-12].

Однако в существующих работах обычно используют мезопористые слои, нановолокна, наносферы TiO_2 различного химического и фазового состава. Последние исследования показывают перспективность использования анодного оксида титана в качестве электродов микробатарей [13].

В данной работе рассматривается применение нанотрубчатого анодного оксида титана (НТАОТ) в качестве эффективного анодного материала для натрий - ионных аккумуляторов. НТАОТ был получен методом анодного окисления, с последующим вытравливанием внутренней части нанотрубок и термической обработкой. Было проведено сравнительное исследование электрохимических характеристик в

зависимости от морфологических особенностей НТАОТ, по отношению к металлу Na.

Методическая часть. НТАОТ формировался на титановой фольге (толщина 0,89 мм, чистота металла 99,7%, Alfa Aesar). Перед анодированием подложки подвергались химической полировке в растворе $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 2:1:6 в течение 120 сек, затем промывались в деионизованной воде и сушились в потоке аргона.

Электрохимический рост оксида титана проводили в потенциостатическом режиме (60 В) при температуре 20 °С. Контроль температуры раствора осуществляли с помощью жидкостного термостата Термэкс КРИО-ВТ-01 (Россия). В качестве противоиэлектрода использовалась платиновая сетка. Расстояние между электродами составляло 2 см. Анодирование проводили в этиленгликоле 98 об.% $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ с добавлением 0,3 об.% NH_4F и 2 об.% H_2O . Время анодирования составляло 1 час. После анодирования образцы промывали этиловым спиртом и сушили в потоке воздуха.

Для дополнительного увеличения полезной площади к объему, один из образцов НТАОТ подвергался химическому травлению в смеси серной кислоты и перекиси водорода, в соотношении 9:1, нагретой до 70°C. Такой способ позволяет удалить внутренний слой нанотрубок содержащего углерод и остатки продуктов реакции после анодирования, что приводит к изменению морфологии и состава структуры.

Готовые образцы подвергались термообработке в муфельной печи при температуре 450°C, в течении 1 часа.

Морфологические свойства изучали при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss SUPRA 40 FE-SEM при ускоряющем напряжении - 10 кВ и апертуре - 30 мкм.

Исследования образцов НТАОТ в качестве электродов в электролите на основе ионов Na^+ проводили в 1 М растворе NaClO_4 в смеси этиленкарбонат-пропиленкарбонат (1:1, об.%). Электрод сравнения и противозлектрод были выполнены из металлического Na.

Исследование рентгеноструктурного анализа проводили на установке Rigaku miniflex 600.

Результаты. Исследование морфологии НТАОТ с помощью растровой электронной микроскопии показали, что внутренний диаметр пор после травления увеличилась с ~55 до ~80 нм, а толщина стенок уменьшилась с ~35 до ~15 нм (рисунок 1).

Ранее, нами было показано, что внутренний слой сильно отличается по составу, с внешней частью нанотрубок [14]. При температурной обработке внутренний слой становится мезопористым и отслаивается от внешней части нанотрубок оксида титана [15]. После травления, данный слой отсутствует.

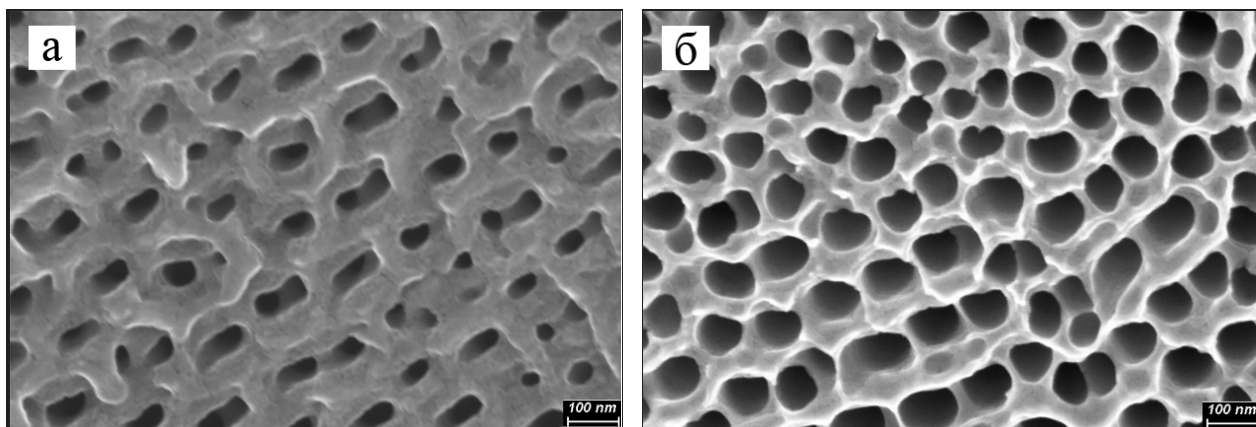


Рисунок 1 – РЭМ изображения поверхности массива НТАОТ до (а) и после (б) вытравливания внутренней части нанотрубок.

Для установления влияния морфологии на электрохимические свойства НТАОТ были сняты циклические вольтамперограммы (ЦВА) при разных скоростях развертки в интервале потенциалов от 3 до 0,01 В (рисунок 2). На ЦВА видно, что образец, не подвергавшийся травлению, даже при скоростях развертки 0,1 и 0,2 мВ/с не имеет катодного и анодного пика, в отличие от образца после травления.

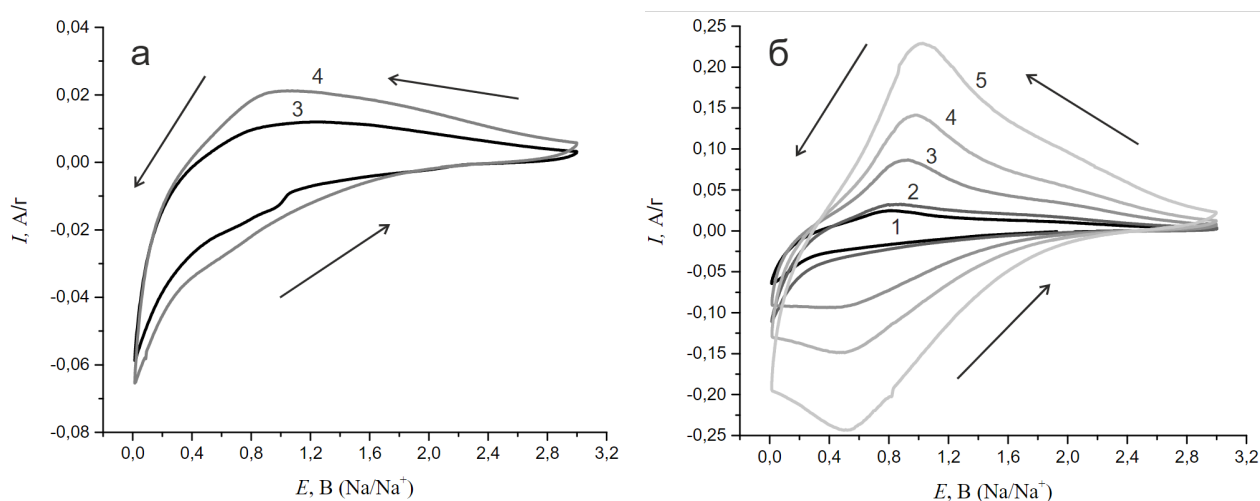


Рисунок 2 – Циклические вольтамперограммы электрода из НТАОТ до (а) и после (б) вытравливания внутренней части нанотрубок. Скорости развертки потенциала, мВ/с: 1 – 0,025; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,2; 5 – 0,4.

В катодной части ЦВА имеется пик в области 0,2-1В, который имеет ярко выраженную форму при больших скоростях развертки (0.1, 0.2, 0.4 мВ/с). Пик в анодной части ЦВА находится в области 0.5-1.4 В.

Похожего вида кривые были зарегистрированы авторами для гибридного материала наночастиц TiO₂ с углеродными нанотрубками [16] и нанотрубок

полученных гидротермальным путем [12] при скорости развертки потенциала 0.05 мВ/с.

Исследование рентгеноструктурного анализа (рисунок 3) образца НТАОТ с вытравленной внутренней части нанотрубок, после снятия циклических вольтамперограмм в натрий содержащем электролите, показало отсутствие встраивания Na в кристаллическую структуру TiO_2 . Основной кристаллической фазой данного образца НТАОТ является анатаз.

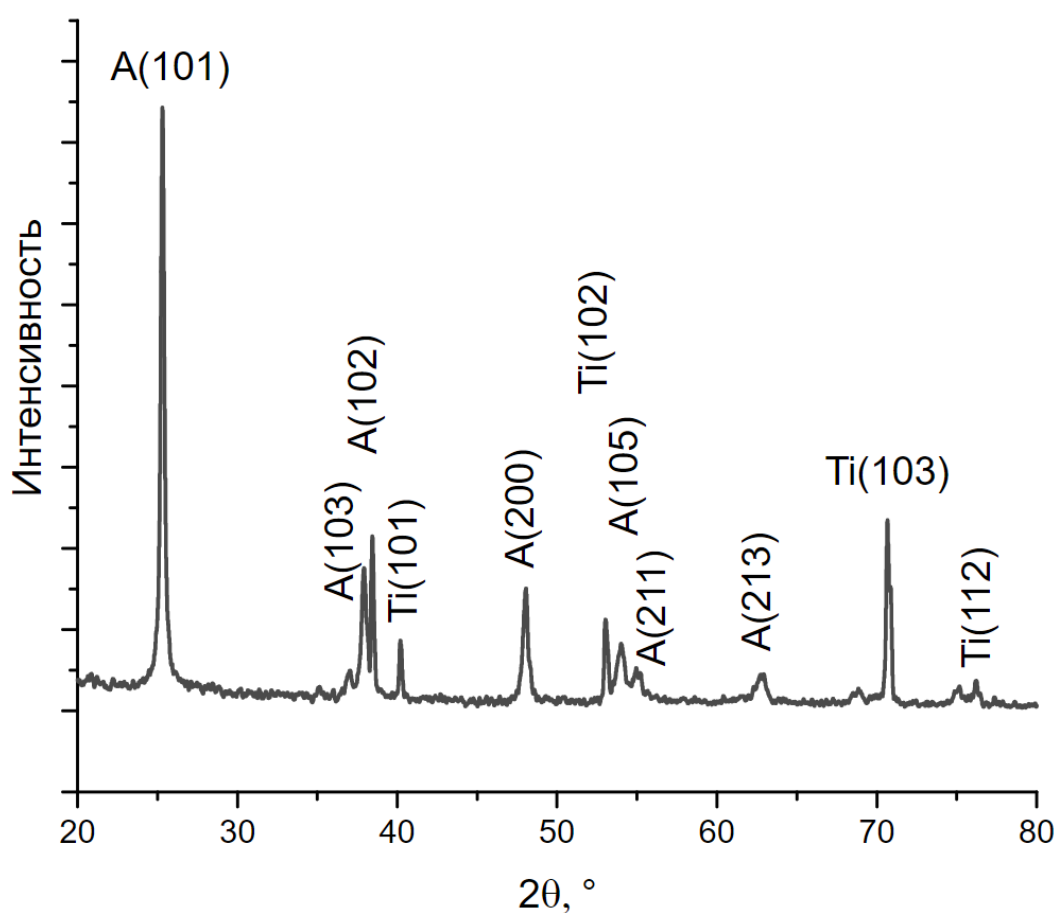


Рисунок 3 – Рентгеновская дифрактограмма НТАОТ после снятия циклических вольтамперограмм в натрий содержащем электролите.

Можно предположить, что основной вклад в электрохимические свойства НТАОТ, в качестве электрода для натрий-ионных аккумуляторов, вносит

морфологические и структурные особенности нанотрубок. Исследования показали, что внутренний слой, находящийся в плохом контакте с внешней частью нанотрубок, препятствует интеркаляции и деинтеркаляции ионов натрия при снятии ЦВА.

Заключение.

Проведено исследование электрохимических свойств нанотрубчатого анодного оксида титана, в качестве электрода для натрий-ионных аккумуляторов, в зависимости от особенностей морфологии и структуры образцов. Исследования с помощью циклической вольтамперометрии выявило, что внутренний мезопористый слой нанотрубок препятствует внедрению и экстракции ионов натрия в структуру НТАОТ. Показано отсутствие встраивания ионов натрия в кристаллическую решетку образца НТАОТ после вытравливания внутреннего слоя, что говорит об обратимости внедрения ионов. НТАОТ демонстрирует большой потенциал для дальнейших исследований в качестве анодного электрода в ионных аккумуляторах и микробатареях, благодаря электрохимическим характеристикам и возможности различных модификаций массивов анодного нанотрубчатого оксида титана.

Благодарности.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 19-33-90287 и государственного задания № FSMR-2020-0018.

Литература

1. Grey C., Tarascon J. Sustainability and in situ monitoring in battery development // Nature Mater. – 2017. – Vol. 16– P. 45-56. doi: <https://doi.org/10.1038/nmat4777>

2. Xiang X., Zhang K., Chen J. Recent Advances and Prospects of Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries // *Adv. Materials.* – 2015. – Vol. 27– P. 5343. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201501527>
3. Hwang J.-Y, Myung S.-T., Sun Y.-K. Sodium-ion batteries: present and future // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – Vol. 46– P. 3529. doi: <https://doi.org/10.1039/C6CS00776G>
4. Chen J., Cheng F. Combination of Lightweight Elements and Nanostructured Materials for Batteries // *Acc. Chem. Res.* – 2009. – Vol. 42– P. 713–723. doi: <https://doi.org/10.1021/ar800229g>
5. Shen J., Li X., Shi X. The toxicity of lithium to human cardiomyocytes // *Environ Sci Eur.* – 2020. – Vol. 32– P. 59. doi: <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00333-6>
6. Peng Y., Yang L., Ju X. A comprehensive investigation on the thermal and toxic hazards of large format lithium-ion batteries with LiFePO₄ cathode // *Journal of Hazardous Materials.* – 2020. – Vol. 318– P. 120916. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120916>
7. Chen Y., Liu N., Jie Y., Toxicity Identification and Evolution Mechanism of Thermolysis-Driven Gas Emissions from Cathodes of Spent Lithium-Ion Batteries // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2019. – Vol. 7 – № 22 – P. 18228–18235. doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03739>
8. Liua T., Zhangb Y., Jiang Z. Exploring competitive features of stationary sodium ion batteries for electrochemical energy storage // *Energy Environ. Sci.* – 2019. – Vol. 12 – P. 1512-1533. doi: <https://doi.org/10.1039/C8EE03727B>

9. Chen M., Chen L., Hu Z., Liu Q. Carbon-Coated $\text{Na}_{3.32}\text{Fe}_{2.34}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ Cathode Material for High-Rate and Long-Life Sodium-Ion Batteries // *Adv. Mater.* – 2017. – Vol. 29 – P. 1605535. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201605535>
10. Nie S., Liu L., Liu J., Xia J. TiO_2 -Sn/C composite nanofibers with high-capacity and long-cycle life as anode materials for sodium ion batteries // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2019. – Vol. 772 – P. 314–323. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.044>
11. Babu B., Shaijumon M. Understanding How Degree of Crystallinity Affects Electrochemical Kinetics of Sodium-Ion in Brown TiO_2 Nanotubes // *Chem. ElectroChem.* – 2021. – Vol. 8 – P. 1–7. doi: <https://doi.org/10.1002/celec.202100047>
12. Babu B., Ullattil S., Prasannachandran R. Ti^{3+} induced Brown TiO_2 Nanotubes for High Performance Sodium Ion Hybrid Capacitors // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2018. – Vol. 6 – № 4 – P. 5401–5412. doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00236>
13. Galstyan V., Macak J., Djenizian T. Anodic TiO_2 nanotubes: A promising material for energy conversion and storage // *Applied Materials Today.* – 2022. – Vol. 29 – P. 101613. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101613>
14. Dronov A., Gavrilin I., Kirilenko E., Dronova D. Investigation of anodic TiO_2 nanotube composition with high spatial resolution AES and ToF SIMS // *Applied Surface Science* – 2018. – Vol. 434 – P. 148-154. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.132>
15. Gavrilin I., Dronov A., Volkov R., Savchuk T., Dronova D. Differences in the local structure and composition of anodic TiO_2 nanotubes annealed in vacuum and air //

Applied Surface – 2020. – Vol. 516 –P. 146120. doi:

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146120>

16. Ghosh S., Kumar V., Kumar K. An insight of sodium-ion storage, diffusivity into TiO₂ nanoparticles and practical realization to sodium-ion full cell // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Vol. 316 –P. 69-78. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.109>