

УДК 661.666.23

СФЕРЫ ИЗ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА В КАЧЕСТВЕ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

Д. Ю. Корнилов

ООО «АкКо Лаб»

129110, Россия, Москва, Гиляровского, 65, стр-ние 1

✉ E-mail: akkolab@gmail.com

Поступила в редакцию 04.07.2018 г.

Представлены результаты исследований возможности применения полых графеновых сфер в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора, полученных путём введения разогретого углеводородного масла в водную дисперсию оксида графена при интенсивном перемешивании, с последующим термическим восстановлением формируемых сфер из оксида графена в разогретом до 200°C масле. Проведены исследования морфологии поверхности, структуры химической связи и циклической вольтамперометрии графеновых сфер. Полученные графеновые сферы продемонстрировали стабильные энергоёмкостные характеристики (в 185 мА·ч/г) с сохранением ёмкостных характеристик на протяжении 50 циклов заряда/разряда.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, анод, оксид графена, восстановленный оксид графена.

REDUCED GRAPHENE OXIDE SPHERES AS ACTIVE MATERIALS FOR LITHIUM ION RECHARGEABLE BATTERY ANODE

Denis Yu. Kornilov, <https://orcid.org/0000-0002-4881-3209>, akkolab@gmail.com

Limited Liability Company "AkKo Lab"
65/1, Gilyarovskiy Str., Moscow, 129110, Russia

Received 04 July 2018

This article shows results of research work which focused on a new active materials for lithium ion rechargeable battery anode – reduced graphene oxide spheres, which made by blending of two liquids – hot vacuum oil in graphene oxide water dispersion, with subsequent reduction formed graphene oxide spheres in heated to 200°C vacuum oil. Investigated surface morphology, chemical bond structure and cyclic voltammetry of reduced graphene oxide spheres. Graphene oxide spheres show capacity 185 mA·h/g throughout 50 charge/discharge cycles.

Key words: lithium ion rechargeable battery anode, graphene oxide, reduced graphene oxide.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-3-133-140>

ВВЕДЕНИЕ

Улучшение характеристик современных литий-ионных аккумуляторов неразрывно связано с исследованиями в области разработки новых или повышения эффективности существующих электродных материалов.

Графен является перспективным материалом для практического применения в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА), поскольку он обладает целым набором уни-

кальных свойств: высокая электропроводность, прочность, эластичность, теплопроводность, большая площадь поверхности [1]. Также преимуществом в использовании графена в ЛИА является возможность его поверхностной модификации – в случае оксида графена (ОГ) содержащиеся на поверхности различные функциональные группы могут являться субстратом для образования наночастиц переходных металлов [2]. Кроме того, разнообразие методик синтеза данного материала позволяет получать как графен,

так и его оксиды с различными структурными и физико-химическими характеристиками, что открывает большие перспективы в аккумуляторостроении.

Анализ литературных данных демонстрирует наличие большого количества работ по синтезу и характеристике материалов ЛИА на основе графена (рис. 1). При этом работы, направленные на создание и исследование объёмных графеновых структур, продолжают вызывать интерес, поскольку возможность управления синтезом данных материалов позволит изготавливать устройства накопления энергии на основе графена с заданными характеристиками.

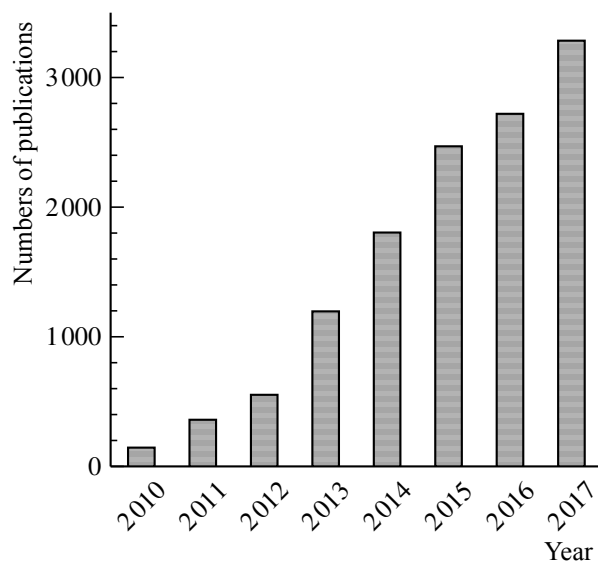


Рис. 1. Количество публикаций по тематике применения графена в ЛИА в период с 2010 по 2017 г. (поиск словосочетаний Graphene battery производился по базе данных EBSCO Discovery Service)

Fig. 1. Publications of application of graphene in lithium ion rechargeable battery from 2010 to 2017. Source EBSCO Discovery Service (search: Topic=Graphene battery)

МЕТОДЫ СИНТЕЗА И АНАЛИЗА

Для синтеза полых графеновых сфер использовались вакуумное масло марки VM-1 и водная дисперсия чешуек ОГ (с концентрацией 1 мг/мл) латеральным размером от 0.1 до 4 мкм и толщиной до 1.5 нм, полу-

ченных методом Хаммерса [3, 4] и охарактеризованных современными физико-химическими методами анализа, результаты которых были представлены в ранее изданных публикациях [5–7]. Методика синтеза включала в себя три основные стадии: 1 – капельная подача разогретого до 100°C вакуумного масла в водную дисперсию ОГ при интенсивном перемешивании до образования стабильных сферических микрокапель масла, покрытых слоем ОГ, о стабильности сохранения формы микрокапель можно было судить по прекращению интенсивного перемешивания (сферические микрокапли сохраняя свою форму, поднимались в верхнюю часть дисперсии ОГ); 2 – образованные на стадии 1 сферические микрокапли масла, покрытые слоем ОГ, с помощью стеклянной пипетки переносились в вакуумное масло, где при интенсивном перемешивании производился нагрев до 200°C с целью термического восстановления ОГ; 3 – отмывка сфер из восстановленного ОГ путём кипячения в гексане.

Объёмную структуру образующихся графеновых сфер исследовали при помощи оптического цифрового микроскопа Keyence VHX-5000 (Япония).

Исследование морфологии поверхности графеновых сфер проводилось на сканирующем электронном микроскопе SUPRA 40 Carl Zeiss (Германия). Ускоряющее напряжение при получении изображений во вторичных и обратно рассеянных электронах составляло 1–10 кВ.

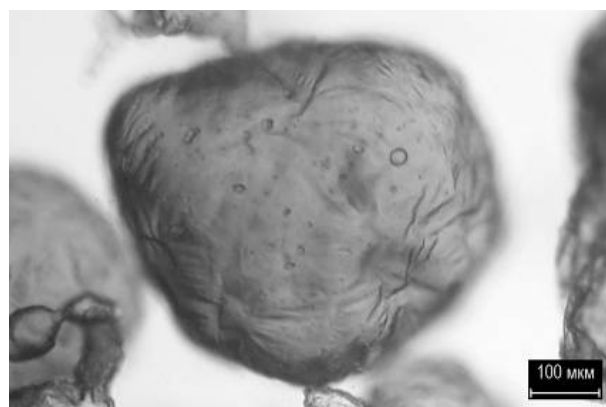
Исследование структуры связей в графеновых сферах проводилось методом комбинационного рассеяния света с помощью спектрометра Renishaw inVia (Великобритания) с длиной волны лазерного возбуждения 514 нм. Калибровка спектрометра проводилась на стандартном образце монокристаллического кремния с основной колебательной модой при 520.5 см⁻¹. Форма полос D, G и D' описана функцией Гаусса.

Электрохимические испытания полученных материалов производились на автоматизированном зарядно-разрядном изме-

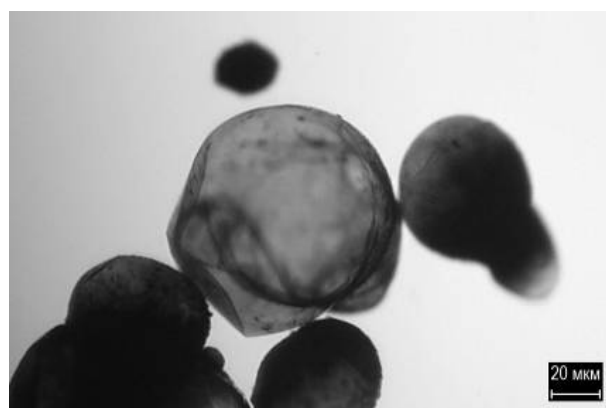
рительно-вычислительном комплексе компании «АК БУСТЕР» (Россия) по трёхэлектродной схеме в сборно-разборных тефлоновых ячейках, где в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения применялся металлический литий. Циклирование производилось в интервале рабочих напряжений от 3 до 0.1 В при токах заряда/разряда 1С/0.5С. Electrodes for electrochemical tests were prepared as follows: homogenized mixture (80% graphene spheres, 10% acetylene black (Timcall), 10% polyvinylidene difluoride (PVDF), dissolved in N-methylpyrrolidone) was coated on a copper foil (15×27.5 mm) and dried at 80°C for 1 h, then vacuum annealing was performed at 120°C for 12 h. Test electrochemical cells were assembled in a high-purity argon atmosphere using a PureLab HE Glovebox (USA), SelectiLyte LP40 (USA) electrolyte and Dreamweaver Silver ARTM40 (USA) separator.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

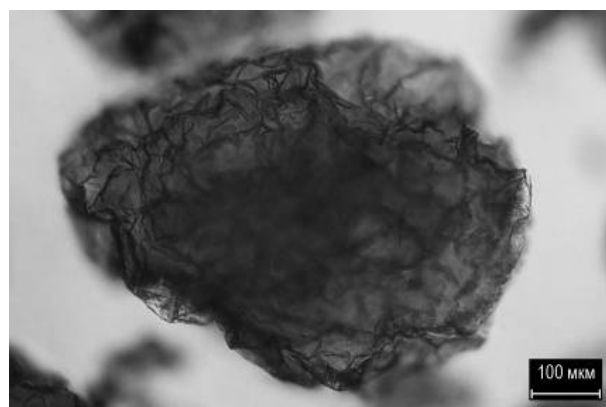
Как уже было описано ранее, графеновые сферы представляли собой границу раздела двух несмешивающихся жидкостей: в данном случае масла, находящегося внутри графеновой сферы, и водной дисперсии ОГ, расположенной снаружи графеновой сферы (рис. 2). Сферическая форма образовывалась в результате покапельного введения масла и высокой скорости перемешивания водной дисперсии ОГ. При этом по завершении перемешивания сферы сохраняли свою форму, так как при капельном введении разогретого до 100°C масла происходило частичное восстановление чешуек ОГ и их сшивание в относительно прочную оболочку данной масляной капли. В ходе проведения эксперимента было установлено, что с увеличением скорости перемешивания дисперсии ОГ во время введения разогретого до 100°C масла уменьшается раз-



a/a



б/б



в/с

Рис. 2. Микрофотографии оптической цифровой микроскопии сфер из оксида графена после первой стадии синтеза: *a, б* – при введении масла, разогретого до температуры 100°C; *в* – при введении масла, разогретого до температуры 150°C

Fig. 2. Optical microscopy image of graphene oxide spheres after first stage of preparation: *a, b* – added vacuum oil heated to 100°C; *c* – added vacuum oil heated to 150°C

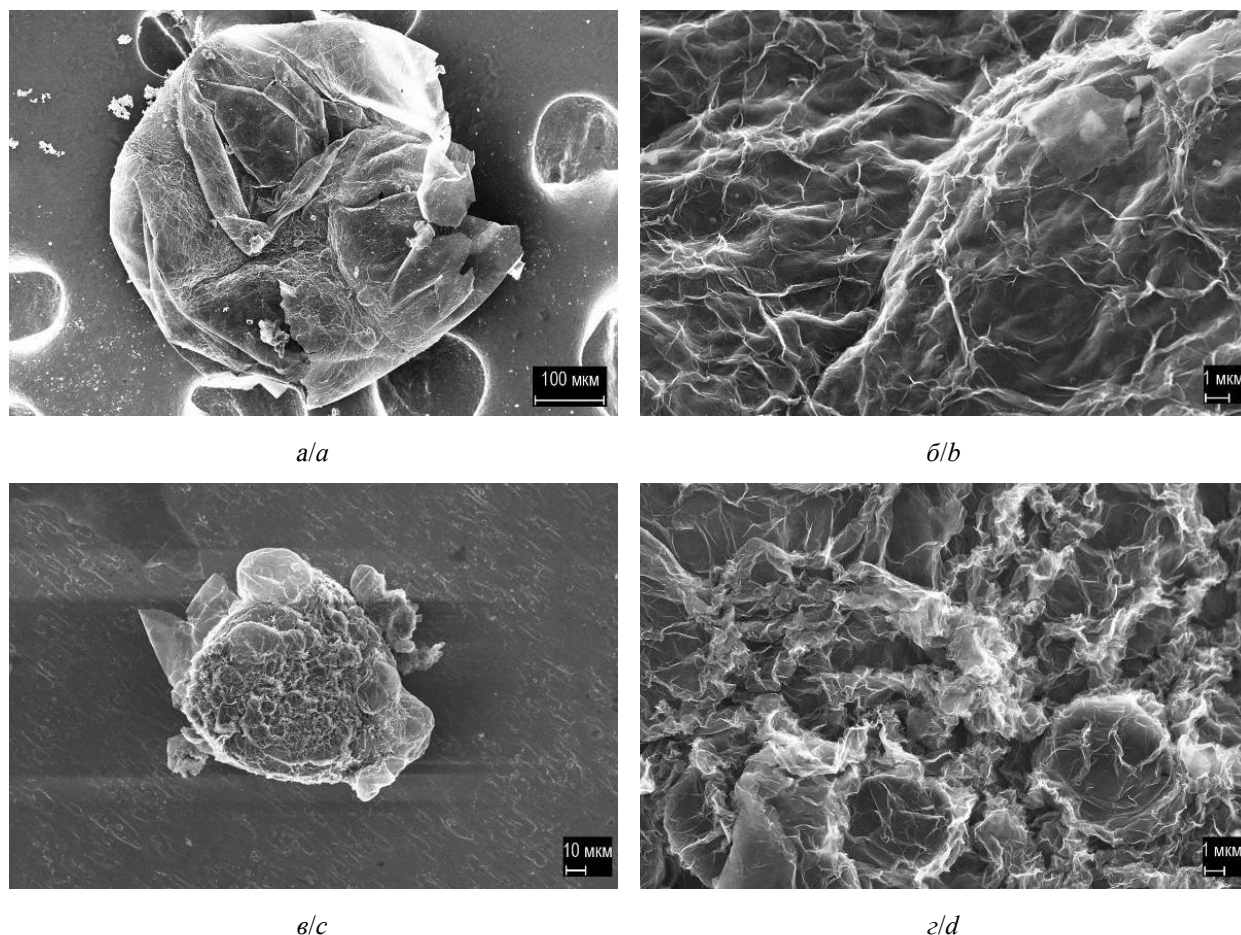


Рис. 3. Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии морфологии поверхности сфер из оксида графена: *a, б* – при введении масла, разогретого до температуры 100°C; *в, г* – при введении масла, разогретого до температуры 150°C

Fig. 3. SEM image of graphene oxide spheres surface structures: *a, b* – added vacuum oil heated to 100°C; *c, d* – added vacuum oil heated to 150°C

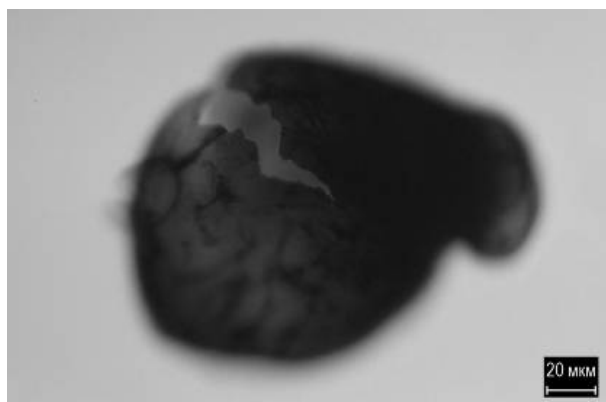
мер образующихся капель, а соответственно, и размер графеновых капсул (см. рис. 2 *a, б*). Также установлено, что введение в дисперсию ОГ более разогретого масла (150 °С) приводит к изменению объёмной структуры графеновой капсулы (см. рис. 2, *в*).

Из результатов сканирующей электронной микроскопии (рис. 3) видно, что морфология поверхности образованных капсул из частично восстановленного ОГ представляет собой слои плотноупакованных чешуек ОГ. Однако на некоторых участках встречаются отдельно находящиеся графеновые чешуйки. Образцы, полученные при введении масла, разогретого до 150°C, приобре-

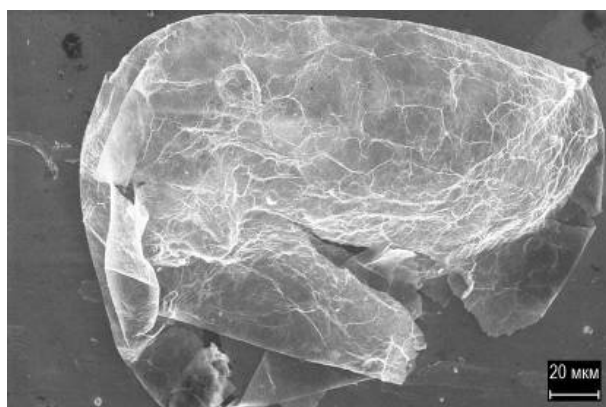
тают более развитую поверхностную структуру (см. рис. 3 *в, г*).

После переноса образованных капсул в вакуумное масло с последующим нагревом до 200°C происходит восстановление ОГ, в результате которого целостность оболочек нарушается (рис. 4, *a, б*), что, возможно, связано с вскипанием остаточных количеств воды. Исследование сфер из восстановленного ОГ методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 4, *в*) демонстрирует сохранение морфологии поверхности в сравнении с образцами сфер из частично восстановленного ОГ.

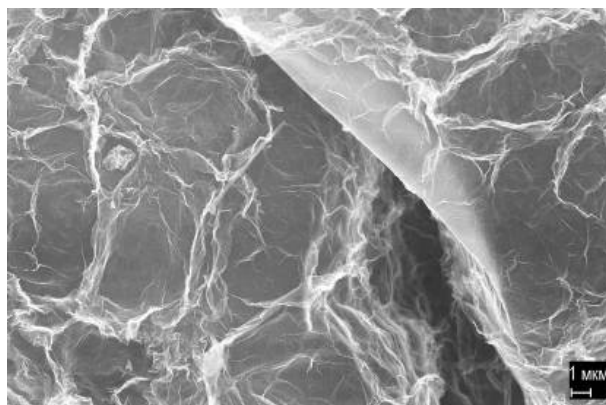
Анализ опытных образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния



a/a



b/b



b/c

Рис. 4. Микрофотографии оптической цифровой микроскопии сфер из ОГ после второй стадии синтеза (a); СЭМ микрофотографии сфер из ОГ после второй стадии синтеза (b, c)

Fig. 4. Optical microscopy image of graphene oxide spheres after second stage of preparation (a); SEM image of graphene oxide spheres after second stage of preparation (b, c)

указывает на то, что спектры исследуемых образцов (рис. 5) на всех стадиях обработки содержат основные полосы КР, присущие материалам на основе углерода D при 1338 см^{-1} и G при 1582 см^{-1} , свидетельствующие о присутствии в материале сфер связей углерода различной структуры как sp^2 -, так и sp^3 -гибридизации [8]. По оценке соотношения ID/IG можно утверждать, что сферы, образованные на первой стадии процесса ($ID/IG = 1.05$), представляют собой многослойную разупорядоченную структуру ОГ, поскольку в данном образце 2D-пик практически отсутствует. В спектрах образцов после термической обработки проявляется 2D-пик, указывающий на восстановление ОГ, при этом в сравнении с образцами после первой стадии получения отношение ID/IG изменилось и составило 1.31, что указывает на увеличение степени разупорядоченности структуры.

По результатам электрохимического циклирования была установлена удельная ёмкость материала в $185\text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ при токе разряда C/5, при этом стабильность ёмкостных характеристик сохранилась на протяжении 50-ти циклов (рис. 6, a). Анализ зарядно-разрядных кривых (рис. 6, б) показывает, что на начальном этапе циклирования происходит уменьшение поляризации электродов, что может быть связано с электрохимическим восстановлением ОГ и увеличением электропроводности материала. Так же в ходе циклических испытаний было установлено, что в первых шести циклах разрядная ёмкость исследуемых образцов находилась в интервале от 245 до $200\text{ мА}\cdot\text{ч/г}$, что, по всей видимости, связано с образованием пассивной плёнки (SEI) на электродах. Исходя из полученных относительно низких значений удельной энергоёмкости, например в сравнении с графитом, теоретическая удельная энергоёмкость которого составляет $372\text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ [9], можно сделать вывод о более высокой ориентации слоёв восстановленного ОГ, поскольку известно, что с увеличением степени разупорядоченности углеродного материала увеличивается

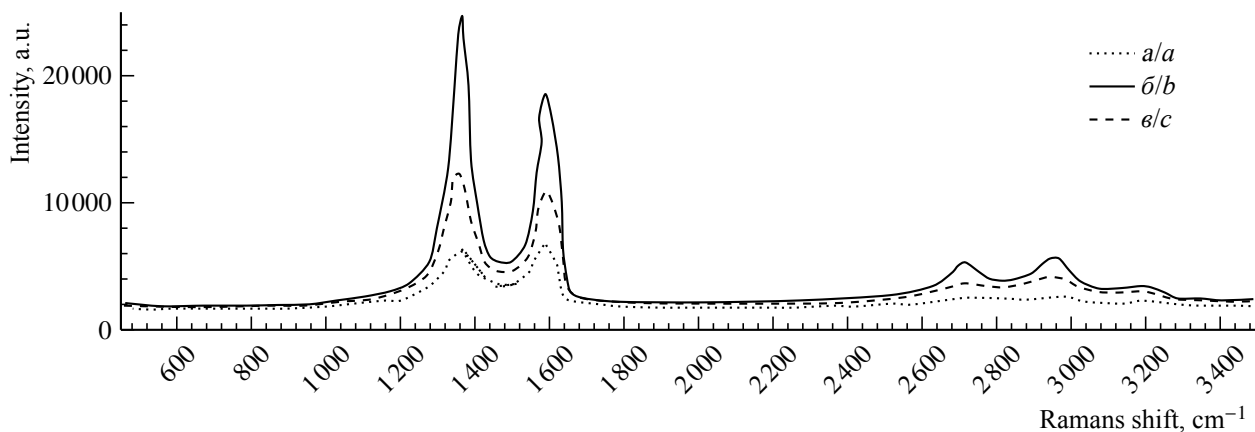


Рис. 5. Результаты исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР): *a* – типичный спектр КР для образцов чешуек оксида графена; *b* – типичный спектр КР для образцов сфер из ОГ после первой стадии процесса; *v* – типичный спектр КР для образцов сфер из ОГ после второй стадии процесса

Fig. 5. Comparison of Raman spectra: *a* – Raman spectra of graphene oxide sheet; *b* – Raman spectra of graphene oxide spheres after first stage of preparation; *c* – Raman spectra of graphene oxide spheres after second stage of preparation

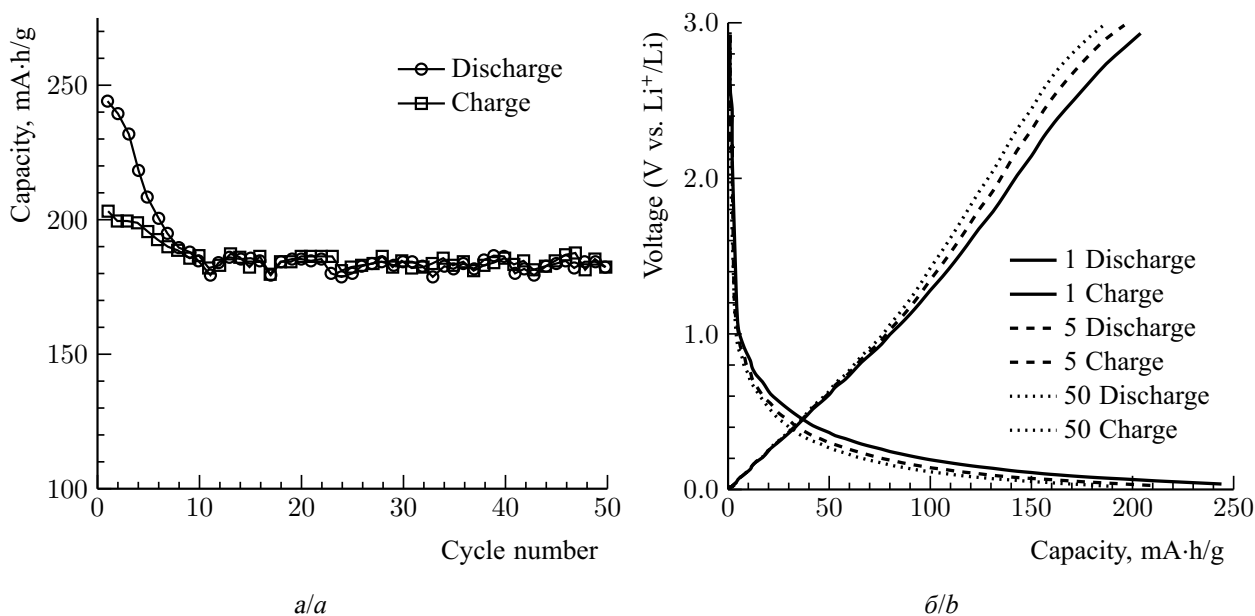


Рис. 6. Результаты циклирования анодного материала на основе сфер из восстановленного оксида графена (*a*); кривые заряда/разряда (1C/0.5C) анодного материала на основе сфер из восстановленного оксида графена (*b*)

Fig. 6. Cycling performance of anode materials based on reduced graphene oxide spheres (*a*); charge/discharge curves (1C/0.5C) of anode materials based on reduced graphene oxide spheres (*b*)

его энергоёмкость [10]. Можно также предположить, что низкие значения удельной энергоёмкости связаны с электрическим сопротивлением материала из-за недостаточного уровня восстановленности ОГ. Тем не менее сохранение энергоёмкостных ха-

рактеристик полученного материала на протяжении 50-ти циклов заряда/разряда указывает на целесообразность продолжения исследований в области оценки возможности применения графена в устройствах хранения энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлена методика получения полых сфер из восстановленного ОГ, в соответствии с которой возможно контролируемое изменение характеристик образующихся сфер, путём изменения условий их получения. Например, в зависимости от скорости подачи и температуры масла, скорости перемешивания дисперсии ОГ возможно изменять диаметр и объёмную структуру

образующихся сфер. Кроме того, условия термической обработки позволяют изменять степень восстановления ОГ. Установлена возможность применения полученных сфер из восстановленного ОГ в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора, обладающего удельной энергоёмкостью в 185 мА·ч/г с сохранением ёмкостных характеристик на протяжении 50 циклов заряда/разряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferrari A., Bonaccorso F., Fal'ko V., Novoselov K., Roche S., Boggild P., Borini S., Koppens F., Palermo V., Pugno N., Garrido J., Sordan R., Bianco A., Ballerini L., Prato M., Lidorikis E., Kivioja J., Marinelli C., Ryhänen T., Morpurgo A., Coleman J., Nicolosi V., Colombo L., Fert A., Garcia-Hernandez M., Bachtold A., Schneider G., Guinea F., Dekker C., Barbone M., Sun Z., Galiotis C., Grigorenko A., Konstantatos G., Kis A., Katsnelson M., Vandersypen L., Loiseau A., Morandi V., Neumaier D., Treossi E., Pellegrini V., Polini M., Tredicucci A., Williams G., Hong B., Ahn J., Kim J., Zirath H., Wees B., Zant H., Occhipinti L., Matteo A., Kinloch I., Seyller T., Quesnel E., Feng X., Teo K., Rupesinghe N., Hakonen P., Neil S., Tannock Q., Lofwander T., Kinaret J. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems // *Nanoscale*. 2014. Vol. 7. P. 4598–4810.
2. Шаляпина А. Я., Соловьева А. Ю., Запорожец М. А., Хохлов Э. М., Плотниченко В. Г., Савилов С. В., Егоров А. В., Николайчик В. И., Буслева Е. Ю., Рустамова Е. Г., Авилов А. С., Губин С. П. Наночастицы оксида цинка на поверхности чешуек графена // *Журн. неорганической химии*. 2013. Т. 58, № 3. С. 406–412.
3. Губин С. П., Ткачев С. В. Графен и родственные наночастицы углерода. Изд. 4, доп. М.: ЛЕНАНД. 2015. 112 с.
4. Ткачев С. В., Буслева Е. Ю., Наумкин А. В., Котова С. Л., Лауре И. В., Губин С. П. Графен, полученный восстановлением оксида графена // *Неорганические материалы*. 2012. Т. 48, № 8. С. 909–915.
5. Рычагова А. Ю., Губин С. П., Чупров П. Н., Корнилов Д. Ю., Карасёва А. С., Краснова Е. С., Воронов В. А., Ткачев С. В. Электрохимическое восстановление и особенности электропроводности плёнок оксида графена // *Электрохимия*. 2017. Т. 53, № 7. С. 1–7.
6. Корнилов Д. Ю., Губин С. П., Чупров П. Н., Рычагов А. Ю., Чеглаков А. В., Карасёва А. С., Краснова Е. С., Воронов В. А., Ткачев С. В., Каширина Л. А. Восстановленный оксид графена в качестве защитного слоя токового коллектора катода литий-ионного аккумулятора // *Электрохимия*. 2017. Т. 53, № 6. С. 69–73.
7. Губин С. П., Рычагов А. Ю., Чупров П. Н., Ткачев С. В., Корнилов Д. Ю., Алмазова А. С., Краснова Е. С., Воронов В. А. Суперконденсатор на основе электрохимически восстановленного оксида графена // *Электрохим. энергетика*. 2015. Т. 15, № 2. С. 57–63.
8. Ferrari A. C., Basko D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene // *Nature nanotechnology*. 2013. № 8. P. 235–246.
9. Ярославцев А. Б., Кулова Т. Л., Скундин А. М. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов // *Успехи химии*. 2015. Т. 84, № 8. С. 826–852.
10. Liu T., Luo R., Yoon S., Mochida I. Effect of vacuum carbonization treatment on the irreversible capacity of hard carbon prepared from biomass material // *Mater. Lett.* 2010. Vol. 64. P. 74–76.

REFERENCES

1. Ferrari A., Bonaccorso F., Fal'ko V., Novoselov K., Roche S., Boggild P., Borini S., Koppens F., Palermo V., Pugno N., Garrido J., Sordan R., Bianco A., Ballerini L., Prato M., Lidorikis E., Kivioja J., Marinelli C., Ryhänen T., Morpurgo A., Coleman J., Nicolosi V., Colombo L., Fert A., Garcia-Hernandez M., Bachtold A., Schneider G., Guinea F., Dekker C., Barbone M., Sun Z., Galiotis C., Grigorenko A., Konstantatos G., Kis A., Katsnelson M., Vandersypen L., Loiseau A., Morandi V., Neumaier D., Treossi E., Pellegrini

ni V., Polini M., Tredicucci A., Williams G., Hong B., Ahn J., Kim J., Zirath H., Wees B., Zant H., Occhipinti L., Matteo A., Kinloch I., Seyller T., Quesnel E., Feng X., Teo K., Rupesinghe N., Hakonen P., Neil S., Tannock Q., Lofwander T., Kinaret J. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 2014, vol. 7, pp. 4598–4810.

2. Shalyapina A. Ya., Solov'eva A. Yu., Zaporozhets M. A., Khokhlov E. M., Plotnichenko V. G., Savilov S. V., Egorov A. V., Nikolaichik V. I., Buslaeva E. Yu., Rustamova E. G., Avilov A. S., Gubin S. P. Zinc oxide nanoparticles immobilized on graphene flake. *Russ. J. Inorganic Chemistry*, 2013, vol. 58, no. 3, pp. 406–412.

3. Gubin S. P., Tkachev S. V. *Grafen i rodstvennye nanoformy ugleroda. Izd. 4, dop.* [Graphene and Related Nanoforms of Carbon. Ed. 4, add.]. Moscow, LENAND Publ., 2015. 112 p.

4. Tkachev S. V., Buslaeva E. Yu., Naumkin A. V., Kotova S. L., Laure I. V., Gubin S. P. Reduced graphene oxide. *Inorganic Materials*, 2012, vol. 48, no. 8, pp. 796–802.

5. Rychagov A. Yu., Gubin S. P., Chuprov P. N., Kornilov D. Yu., Karaseva A. S., Krasnova E. S., Voronov V. A., Tkachev S. V. Electrochemical Reduction and Electric Conductivity of Graphene Oxide

Films. *Russ. J. Electrochemistry*, 2017, vol. 53, no. 7, pp. 721–727.

6. Kornilov D. Yu., Gubin S. P., Chuprov P. N., Rychagov A. Yu., Cheglakov A. V., Karaseva A. S., Krasnova E. S., Voronov V. A., Tkachev S. V., Kasharina L. A. Reduced Graphene Oxide as a Protective Layer of the Current Collector of a Lithium-Ion Battery. *Russ. J. Electrochemistry*, 2017, vol. 53, no. 6, pp. 622–626.

7. Gubin S. P., Rychagov A. Yu., Chuprov P. N., Tkachev S. V., Kornilov D. Yu., Almazova A. S., Krasnova E. S., Voronov V. A. Supercapacitor based on electrochemically reduced graphene oxide. *Electrochemical Energetics*, 2015, vol. 15, no. 2, pp. 57–63 (in Russian).

8. Ferrari A. C., Basko D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature nanotechnology*, 2013, no. 8, pp. 235–246.

9. Yaroslavtsev A. B., Kulova T. L., Skundin A. M. Electrode nanomaterials for lithium-ion batteries. *Russ. Chem. Rev.*, 2015, vol. 84, no. 8, pp. 826–852.

10. Liu T., Luo R., Yoon S., Mochida I. Effect of vacuum carbonization treatment on the irreversible capacity of hard carbon prepared from biomass material. *Mater. Lett.*, 2010, vol. 64, pp. 74–76.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Корнилов Денис Юрьевич – кандидат технических наук, заведующий лабораторией, ООО «АкКо Лаб», Москва. Служебный телефон: +7-903-257-10-00, e-mail: akkolab@gmail.com

Библиографическое описание статьи

Корнилов Д. Ю. Сферы из восстановленного оксида графена в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора // *Электрохимическая энергетика*. 2018. Т. 18, № 3. С. 133–140. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-3-133-140>

For citation

Kornilov D. Yu. Reduced Graphene Oxide Spheres as Active Materials for Lithium Ion Rechargeable Battery Anode. *Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 3, pp. 133–140 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-3-133-140>