

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 1. С. 23–32

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 1, pp. 23–32

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-1-23-32>, EDN: UQLGAN

Научная статья

УДК 541.136

ГИБРИДНЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ И $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Д. П. Опра, А. И. Неумоин[✉], С. Л. Синебрюхов, А. А. Соколов, С. В. Гнеденков

Институт химии Дальневосточного отделения РАН

Россия, 690022, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, д. 159

Опра Денис Павлович, кандидат химических наук, заведующий лабораторией функциональных и электрохимически активных материалов, dp.opra@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4337-5550>

Неумоин Антон Иванович, младший научный сотрудник, anton_neumoin@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0009-0000-1664-5450>

Синебрюхов Сергей Леонидович, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заведующий лабораторией нестационарных поверхностных процессов, sls@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

Соколов Александр Александрович, младший научный сотрудник, aa.sokolov@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5063-1404>

Гнеденков Сергей Васильевич, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, svg21@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Аннотация. Трититанат натрия, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, рассматривается как перспективный материал отрицательного электрода для безопасных натрий-ионных аккумуляторов. К преимуществам $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ относятся подходящее значение электродного потенциала и циклическая стабильность. Тем не менее, данный материал характеризуется невысокой удельной емкостью и низкой электронной проводимостью. Данная работа посвящена модификации $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ посредством его объединения с энергоемкой фазой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Изучены структура, состав, морфологические особенности, электронные и электрохимические свойства полученного гибридного наноматериала $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Ключевые слова: гибриды, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, натрий-ионные аккумуляторы, нанотрубки, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10017). Электронно-микроскопические исследования проводили в ЦКП «Дальневосточный центр электронной микроскопии» в НИЦМБ ДВО РАН (г. Владивосток), ЦКП «Биотехнология и генетическая инженерия» в ФНЦ Биоразнообразия ДВО РАН (г. Владивосток) и ЦКП «Визуализация высокого разрешения» в Сколтехе (г. Москва), в том числе в рамках государственного задания Института химии Дальневосточного отделения РАН, утвержденного Минобрнауки России (№ FWFN(0205)-2022-0004).

Для цитирования: Опра Д. П., Неумоин А. И., Синебрюхов С. Л., Соколов А. А., Гнеденков С. В. Гибридный наноматериал на основе $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для отрицательного электрода натрий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 1. С. 23–32. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-1-23-32>, EDN: UQLGAN

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -based hybrid nanomaterial for the negative electrode of sodium-ion batteries

D. P. Opra, A. I. Neumoin[✉], S. L. Sinebryukhov, A. A. Sokolov, S. V. Gnedenkov

Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences

159 prosp. 100-letiya Vladivostoka, Vladivostok 690022, Russia

Denis P. Opra, dp.opra@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4337-5550>

Anton I. Neumoin, anton_neumoin@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0009-0000-1664-5450>

Sergey L. Sinebryukhov, sls@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

Alexander A. Sokolov, aa.sokolov@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5063-1404>

Sergey V. Gnedenkov, svg21@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Abstract. Sodium trititanate, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, is considered to be a promising material for the negative electrode of reliable sodium-ion batteries. The advantages of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ include suitable electrode potential and cycling stability. However, this material is characterized by the limited specific capacity and low electronic conductivity. The current work is devoted to modification of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ by combining it with the high-capacity $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase. The structure, the composition, the morphological features, the electronic and the electrochemical properties of the obtained $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -based hybrid nanomaterial were studied in the work.

Keywords: hybrid, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, sodium-ion batteries, nanotubes, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Acknowledgments. This work was carried out within the scopes of the grant No. 19-73-10017 from the Russian Science Foundation. The electron microscopic characterization was performed under state assignment (theme No. FWFN(0205)-2022-0004) of the Institute of Chemistry FEB RAS at the “Far Eastern Center for Electron Microscopy” (A. V. Zhirmunsky National Scientific Center of Marine Biology FEB RAS), “Biotechnology and Genetic Engineering Research Center” (Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity FEB RAS), and “Advanced Imaging Core Faculty” (Skolkovo Institute of Science and Technology).

For citation: Opra D. P., Neumoin A. I., Sinebryukhov S. L., Sokolov A. A., Gnednikov S. V. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -based hybrid nanomaterial for the negative electrode of sodium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 1, pp. 23–32 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-1-23-32>, EDN: UQL-GAH

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

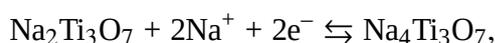
ВВЕДЕНИЕ

В последние годы стремительно растет научный интерес к разработке натрий-ионных аккумуляторов (НИА), обусловленный большей доступностью и низкой стоимостью сырья для их производства по сравнению с литий-ионными источниками питания. По распространенности на планете натрий занимает шестое место, а цена, например, карбоната натрия примерно в 100 раз ниже, чем цена карбоната лития. В основе работы НИА лежит тот же принцип (обратимая электрохимическая интеркаляция ионов металла в структуру материала электродов), что и в случае литий-ионных аккумуляторов. Это означает, что уже существующие производственные мощности при определенной корректировке могут быть использованы для создания натрий-ионных химических источников тока. Значение стандартного электродного потенциала натрия (-2.71 В отн. стандартного водородного электрода) сопоставимо с данным параметром лития (-3.04 В) [1]. Еще одним достоинством НИА является возможность использования более легкого по весу (почти в 2.4 раза) и дешевого алюминиевого токосъемника для отрицательного электрода (анода) вместо медного [1,2]. С другой стороны, ион натрия примерно в 1.3 раза больше (1.02 Å), чем ион лития (0.76 Å) [3]. Это предъявля-

ет повышенные требования к устойчивости структуры материалов, используемых в качестве электродов НИА. В то же время малый радиус иона Li^+ является причиной более сильной сольватации этого иона в электролите, нежели иона натрия (радиус сольватированных ионов Li^+ и Na^+ в пропиленкарбонате равен 4.8 и 4.6 Å соответственно) [4]. Это означает меньшую энергию активации и более быструю диффузию при переходе ионов натрия через пассивирующие твердо-электролитные слои на электродах в сравнении с ионами лития. Сегодня считается, что НИА вполне способны составить конкуренцию дорогостоящим ЛИА и неэкологичным свинцовым аккумуляторам в таких областях, как автономное и аварийное энергообеспечение, возобновляемая энергетика, электро-транспорт и т. п.

Разработка натрий-ионных аккумуляторов во многом сводится к поиску материалов для электродов, способных обеспечить необходимые показатели энергоемкости, мощности и циклического ресурса при соблюдении требований безопасности и экономической конкурентоспособности. Среди предлагаемых к применению анодных материалов для НИА привлекают внимание те, электрохимическая активность которых основана на редокс-переходе пары $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$, например: NaTiOPO_4 , $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [5–7]. Это

обусловлено устойчивостью их кристаллической структуры к внедрению и извлечению ионов Na^+ при циклировании (например, объемные изменения структуры $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ при (де-)натрировании составляют приблизительно 6%) в сочетании с относительной простотой получения, доступностью компонентной базы и нетоксичностью. Среди вышеперечисленных титансодержащих материалов трититанат натрия, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, обладает некоторыми преимуществами, такими как сравнительно неплохая удельная емкость – 177 мА·ч/г в соответствии с уравнением

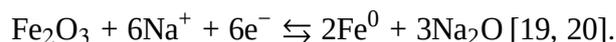


электродный потенциал (~0.3 В отн. Na/Na^+) и ускоренный транспорт ионов [8, 9]. Однако $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, являющийся полупроводником с широкой запрещенной зоной (~3.3 эВ), обладает низкой электропроводностью, что ограничивает его мощностные характеристики как материала для анода НИА [10–12]. Кроме того, трититанат натрия по величине удельной емкости уступает твердому углероду (около 300 мА·ч/г при невысоких плотностях тока), интенсивно изучаемому в настоящее время.

В последние годы были предприняты усилия по улучшению электропроводности $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ за счет создания композиций с углеродными материалами (аморфный углерод, графен) и путем допирования различными элементами (Nb , F и $\text{Ln} = \text{La}$, Ce , Nd , Sm , Gd , Er , Yb) [13–15]. Уделяется большое внимание и созданию способов повышения удельной емкости трититаната натрия за счет создания композиций с энергоемкими веществами, такими как черный фосфор [16], соединениями переходных металлов, например MoS_2 [17] и Fe_3O_4 [18]. Причем в этом случае ключевым моментом является сочетание наноразмерных фаз.

Высокодисперсные оксиды железа, особенно Fe_2O_3 в α - и γ -модификациях и Fe_3O_4 , активно применяются в различных областях. Их привлекательность объясняется также простотой, дешевизной, экологичностью, несложностью получения, что важно

и с точки зрения развития технологий электрохимических источников тока нового поколения («пост-литий-ионных»), в том числе НИА, для хранения энергии. Оксиды железа относятся к классу анодных материалов, электрохимический процесс в которых протекает с участием ионов натрия по конверсионному механизму с образованием наночастиц Fe , диспергированных в матрице из Na_2O



В случае Fe_2O_3 этому процессу соответствует удельная емкость, равная 1007 мА·ч/г, что в пять раз выше, чем для $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Недостатком таких веществ в роли анода НИА является небольшой циклический ресурс [21].

Целью настоящего исследования являлась разработка способа получения анодного материала для НИА с улучшенными электрохимическими показателями за счет объединения $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ с Fe_2O_3 (α -фаза). Полученный при реализации этой стратегии гибридный наноматериал $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - α - Fe_2O_3 продемонстрировал высокую удельную емкость и стабильность при циклировании с возможностью эксплуатации и при повышенных токовых нагрузках.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Формирование гибридной наноструктуры на основе $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ и α - Fe_2O_3 осуществляли в гидротермальных условиях. Навеску 0.4 г TiO_2 (99.7%; Sigma-Aldrich, США) диспергировали в 32 мл 10 М раствора NaOH (х. ч.; Экос-1, Россия) при ультразвуковом воздействии. Затем к взвеси добавили навеску 0.7 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.; Купавнареактив, Россия) при постоянном перемешивании в течение 30 мин при комнатной температуре. Гидротермальную обработку смеси проводили в 50 мл реакторе-автоклаве из политетрафторэтилена в корпусе из нержавеющей стали при температуре 130°C в течение 20 ч. По окончании реакции и охлаждения реактора продукт темно-желтого цвета отфильтровывали центрифугированием, промывали дистиллированной водой до нейтрального рН

и сушили 12 ч при 120°C . Процесс заканчивался термообработкой в атмосфере аргона при 400°C в течение 3 ч, в результате которого образуется гибридный материал $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ темнокрасной окраски. Сравнение свойств синтезированного гибридного материала проводили с трититанатом натрия (здесь и далее по тексту образец обозначен как $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), полученным тем же способом, но без добавления в реакционную смесь $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Фазовый состав изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре D8-Advance фирмы Bruker (Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha_1$ -излучения ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) по схеме Брэгга–Брентано. Обработку данных проводили в программном пакете DIFFRAC.EVA ver. 6 (Bruker, Германия) с помощью картотеки кристаллографических данных PDF (2015 г.). Изучение морфологических особенностей выполняли методами электронной микроскопии в сканирующем (СЭМ) и высокоразрешающем просвечивающем (ВПЭМ) режимах. СЭМ исследования проводили на микроскопе Sigma 300VP (Carl Zeiss, Германия) с использованием алюминиевой подложки с нанесенным углеродным слоем. ВПЭМ-исследования проводили на микроскопе Titan Themis Z (Thermo Fisher Scientific, США), работающем при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для ВПЭМ-исследований взвесь образца в ацетоне выдерживали в ультразвуковом диспергаторе в течение 1 мин. Далее несколько капель супернатанта наносили на золотую сетку с углеродным покрытием, предварительно обработанную в плазменной установке ($\text{Ar} : \text{O}_2 = 3 : 1$, об. ед.) в течение 30 с. Изображения электронной дифракции (ЭД) и ПЭМ светлого поля получали с использованием $4\text{k}\times 4\text{k}$ CMOS камеры VM-Ceta. Элементный анализ и картирование методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) проводили с использованием системы из четырех широкоугольных рентгеновских детекторов Super-X. Оптоэлектронные свойства полученных образцов изучали методом спектрофотометрии с помощью спектрофотометра UV2600 (Shimadzu, Япония), оборудованного интегрирующей сферой

ISR-2600Plus, в интервале длин волн 200–1400 нм. Роль контрольного образца выполнял сульфат бария (ос.ч.; Nacalai Tesque, Япония).

Испытания электрохимических характеристик синтезированных материалов проводили на собранных элементах питания типоразмера CR2025. Ячейки собирали в заполненном аргоном (99.998%) и осушенном (содержание O_2 и H_2O составляло менее 2 млн^{-1}) перчаточном боксе VBOX Pro (Vilitek, Россия). Рабочие электроды готовили по намазной технологии путем нанесения на алюминиевые подложки с помощью устройства AFA-III (MTI Corporation, США) смеси электроактивного компонента, связующего на основе поливинилденфторида и проводящего компонента в виде сажи марки Super P в массовом соотношении 8:1:1. Сформированные электродные листы сушили в печи до постоянной массы при температуре 60°C . Электроды диаметром 15 мм вырубали из листов с применением инструмента GN-CP20 (Gelton, Китай). Масса активного вещества для типичного электрода составляла $2\text{--}4 \text{ мг/см}^2$. Роль противоиэлектрода/электрода сравнения выполнял металлический натрий. Сепаратором служила стекловолоконная мембрана Whatman (Великобритания) класса GF/C. В качестве электролита использовали 1 М раствор NaClO_4 в пропиленкарбонате с добавкой фторэтиленкарбоната (2 вес.%). Испытания элементов проводили при комнатной температуре гальваностатической поляризацией в диапазоне потенциалов 0.01–2.5 В (отн. Na/Na^+) с использованием систем Analytical Celltest System (Solartron, Великобритания) и P-20X8 (ЭЛИНС, Россия). Циклирование осуществляли при различных токовых нагрузках от 0.1C до 4C (1C = 177 мА/г). Циклические вольтамперограммы (ЦВА) записывали при скорости развертки потенциала 100 мкВ/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы синтезированных материалов $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Рефлек-

сы на рентгенограммах обоих образцов уширены, что затрудняет их интерпретацию. С другой стороны, записанные дифрактограммы сходны с таковыми для наноструктур, синтезированных гидротермальным методом из TiO_2 и NaOH , и отождествляемых с обладающим моноклинной структурой (пространственная группа $P2_1/m$) трититанатом натрия (JCPDS № 31-1329) [22,23]. Основываясь на этом, можно констатировать, что в состав синтезированных материалов входит фаза $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. В отличие от образца $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ дифракционная картина гибрида $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ помимо пиков трититаната натрия содержит рефлексы α -фазы оксида железа(III) тригональной сингонии с пространственной группой $R\bar{3}c$ (JCPDS № 89-0599). Кроме того, на дифрактограмме гибрида сильно завышен и зашумлён фон, что соответствует сильной флуоресценции присутствующего оксида железа, инициируемой $\text{CuK}\alpha_1$ -излучением.

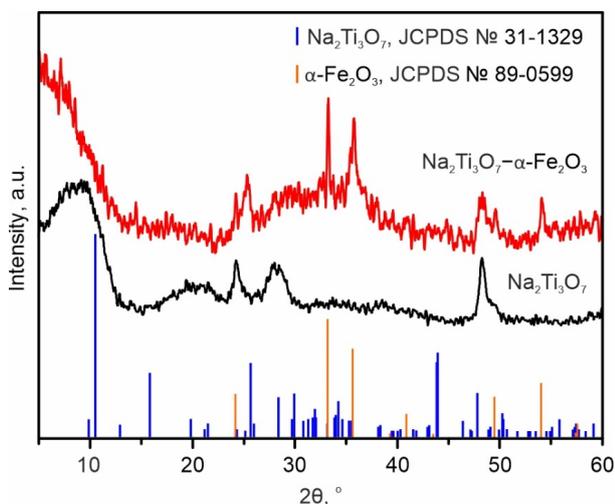


Рис. 1. Дифрактограммы гибридного материала $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и образца $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (цвет онлайн)

Fig. 1. The XRD diffraction patterns of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -based hybrid material and $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sample (color online)

На рис. 2, а–г представлены данные морфологических исследований для гибрида $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Из данных (рис. 2, а) следует, что материал $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ образован макроразмерными агломератами. При большем увеличении (рис. 2, б) становится ясно, что эти агломераты состоят из нанотрубок

диаметром 7–10 нм. Трубки имеют стенки, состоящие, как правило, из трёх слоёв. Внутренний диаметр таких многостенных нанотрубок составляет 3.5–4 нм.

На рис. 2, в представлена микродифракционная картина для $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Наиболее выраженные из дифракционных рефлексов на электроннограмме соответствуют межплоскостным расстояниям ~ 3.6 , 3.0 и 1.9 Å. Кристаллические плоскости с такими расстояниями присутствуют в структуре $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: (201) с $d = 3.652$ Å, (–301) с $d = 3.005$ Å и (020) с $d = 1.901$ Å по данным картотеки PDF (карточка JCPDS № 31-1329). Также анализируемая микродифракционная картина содержит два уширенных диффузных кольцевых рефлекса, соответствующих межплоскостным расстояниям ~ 2.5 и 1.5 Å, которым отвечают семейства плоскостей (110) и (214) α -фазы Fe_2O_3 . Рис. 2, г иллюстрирует однородное распределение элементов Ti, Fe и O в образце $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Следует отметить, что в обоих анализируемых образцах содержание натрия примерно на 35–40% ниже стехиометрического содержания в трититанате натрия, что, вероятно, объясняется наличием гидратированной формы ($\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$) за счет обмена Na^+ на H^+ .

Для определения величины ширины запрещенной зоны анализируемых образцов записывали спектры диффузного отражения, которые перестраивали по методу Тауца (рис. 3) в приближении непрямых разрешенных электронных переходов с учетом преобразования Кубелки–Мунка. Экстраполяция линейных участков этих графиков на ось абсцисс позволяет получить следующие значения ширины запрещенной зоны: 3.29 эВ ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) и 2.19 эВ (гибрид $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Фиксируемое улучшение оптоэлектронных свойств гибридного материала вызвано, по всей видимости, наличием в нем гетероперехода между фазами $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ширина запрещенной зоны α -фазы оксида железа(III), согласно [24], составляет 1.9–2.2 эВ. Такое различие в относительном положении зон проводимости и валентных зон трититаната натрия и α -фазы оксида железа(III) делает возмож-

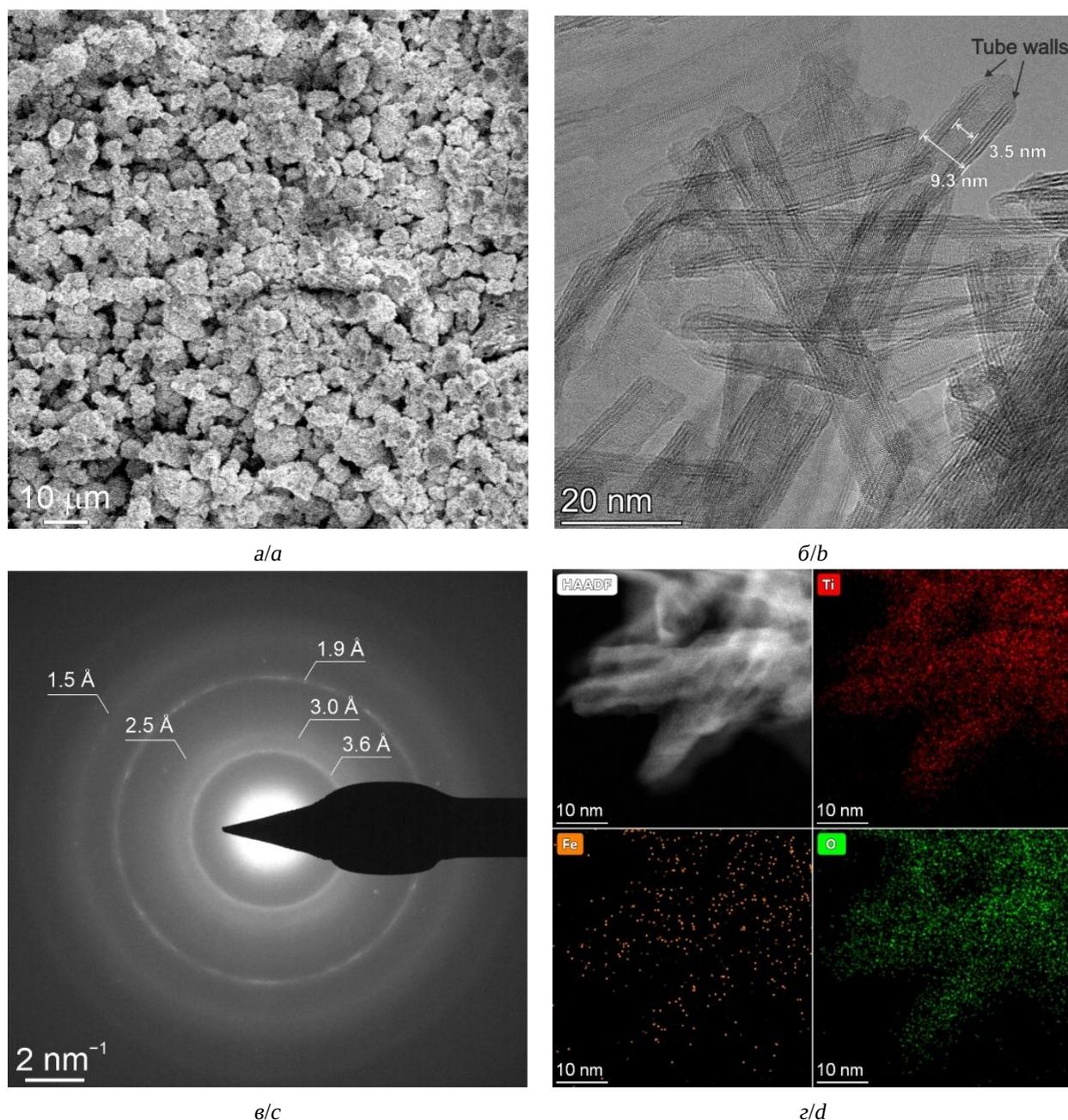


Рис. 2. СЭМ- (а) и ВПЭМ- (б) изображения $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, микродифракционная картина (в), карта распределения элементов Ti, Fe, O (г) и соответствующее изображение, полученное в режиме высокоугловой сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в темном поле (HAADF) (цвет онлайн)

Fig. 2. The SEM (a) and HRTEM (b) images, SAED pattern (c), and elemental EDX mapping of Ti, Fe, O (d) with a corresponding HAADF STEM image for $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (color online)

ным переход электронов между $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Рис. 4, а иллюстрирует изменение емкости электрода из $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в течение первых 10 циклов заряда-разряда электрода при плотности тока 0.1C (17.7 мА/г).

Как следует из анализа графиков, нет полной сходимости в характере поведения зарядно-разрядных кривых для исследуемых образцов. Для обоих материалов фиксируются высокие необратимые потери на первом цикле. Причиной этого является разложение электролита

та на поверхности электрода с образованием твердоэлектролитного слоя (англ. – solid electrolyte interphase (SEI)) [25, 26]. Отчасти эти необратимые потери емкости регистрируются на протяжении и последующих 5–7 циклов, что можно объяснить эволюцией слоя SEI.

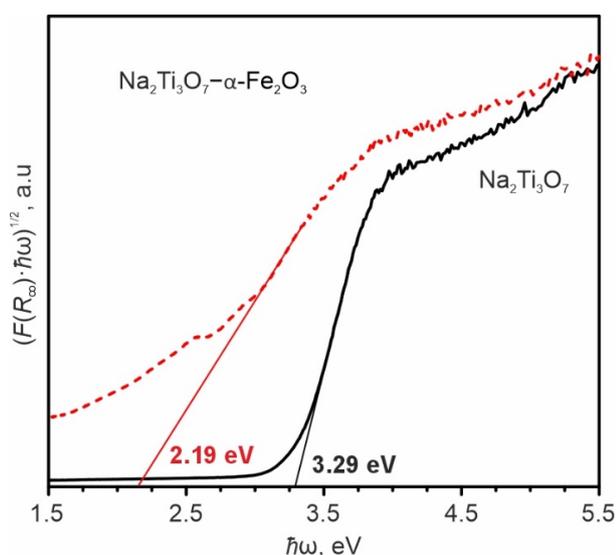


Рис. 3. Графики Тауца для $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ и гибрида $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (цвет онлайн)

Fig. 3. The Tauc plots for $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (color online)

На рис. 4, б приведены результаты циклирования электродов из гибридного наноматериала $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и образца $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ при различных токовых нагрузках от 0.1 до 4С. Начальные значения зарядной и разрядной емкости при 0.1С для $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ составили 431 и 151 мА·ч/г, что отвечает кулоновской эффективности на уровне ~35%. В то же время на электроде из $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в ходе начальной стадии заряда-разряда при 0.1С получено 674 и 315 мА·ч/г. Кулоновская эффективность первого цикла для $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ равна ~47%. В процессе последующего циклирования емкость электродов постепенно снижается. На десятом цикле в режиме 0.1С электроды на основе $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ демонстрируют, соответственно, следующие показатели обратимой (разрядной) емкости и эффективности: ~221 мА·ч/г и ~97.7%; ~145 мА·ч/г и ~95.4%. Достигнутая для $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

разрядная емкость превышает не только таковую для образца $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, но и теоретически возможную для тритианата натрия (177 мА·ч/г). Это объясняется присутствием в составе гибрида оксида железа(III), натрирование которого сопровождается восстановлением железа(III) в матрице оксида натрия с емкостью 1007 мА·ч/г. Здесь надо указать, что, как отмечается в литературе [27–29], в случае α -фазы Fe_2O_3 первоначальное натрирование может происходить и с образованием фаз $\text{FeO/Fe}_3\text{O}_4$ и $\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$, электрохимическая активность которых и управляет токообразующим процессом на последующих циклах.

Благоприятный эффект от наличия $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в гибридном наноматериале сохраняется и при увеличении скорости циклирования (рис. 4, б). Так, при плотностях тока 0.5, 1, 2, 3 и 4С электрод на основе $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет разрядную емкость в среднем 142, 117, 86, 64 и 52 мА·ч/г соответственно. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ дает лишь примерно 103, 80, 42, 20 и 10 мА·ч/г при тех же токовых нагрузках. Рис. 4, в показывает зарядно-разрядные кривые для $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, зарегистрированные при плотностях тока 0.5, 1, 2, 3 и 4С на 10-, 20-, 80-, 130-, 180- и 230-м циклах. Из этих данных следует, что в обоих случаях увеличение токовой нагрузки сопровождается возрастанием поляризации.

Однако уровень поляризации для исследуемых электродов различен: для гибрида $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ характерны меньшие отклонения потенциала. Это можно объяснить улучшенными электронными свойствами $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, как следует из данных спектрофотометрических измерений (см. рис. 3). Следует отметить, что гибридный материал $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ демонстрирует хорошую сохранность емкости при циклировании. Так, на 320-м цикле при плотности тока 0.5С обратимая разрядная емкость $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ равна 140 мА·ч/г (см. рис. 4, б).

На рис. 4, г приведены ЦВА-кривые, полученные на электроде из $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при скорости развертки 100 мкВ/с. Для начального цикла характерны существенные

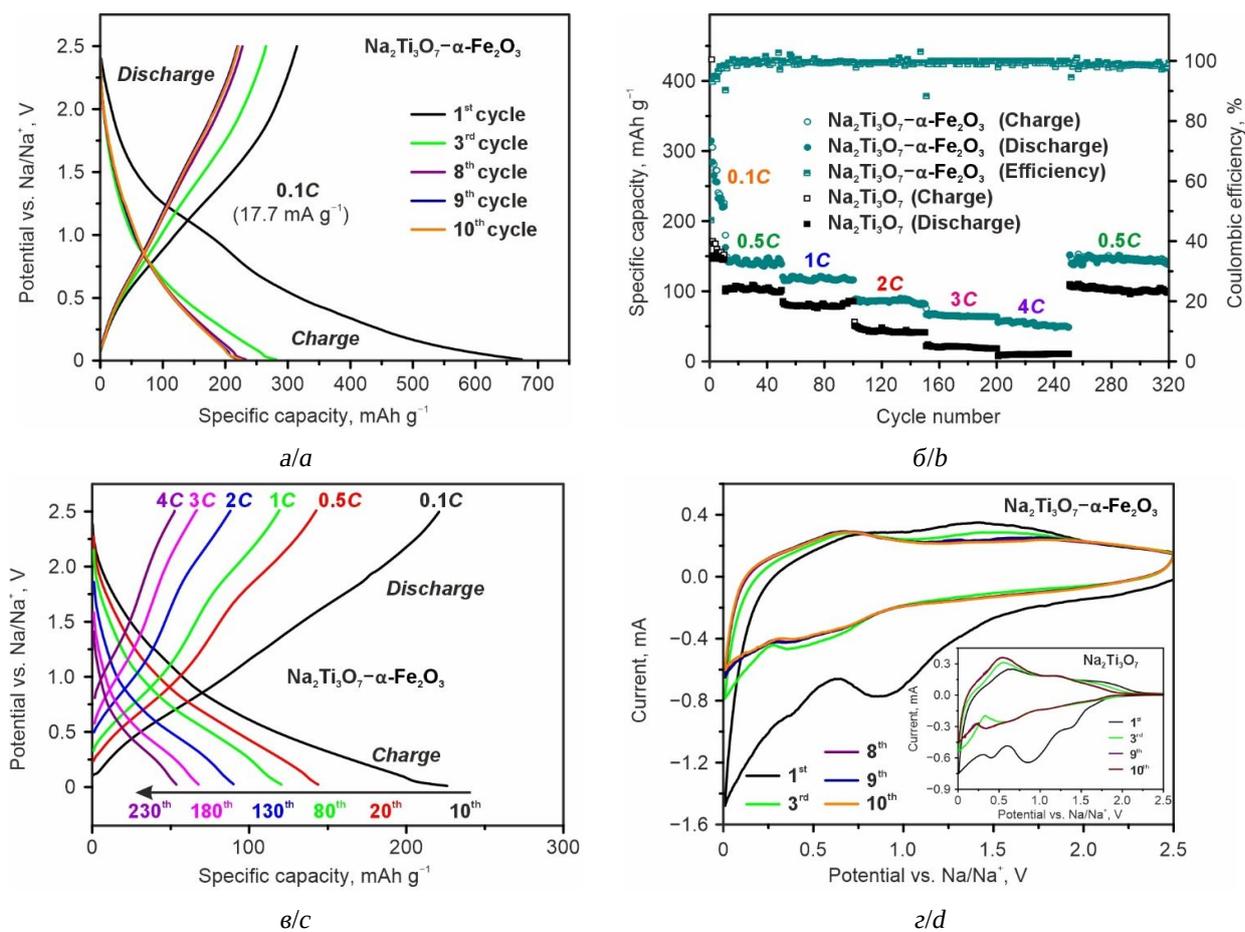


Рис. 4. Зарядно-разрядные кривые для первых 10-ти циклов для $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 0.1C (а), зависимость емкости от номера цикла при различных плотностях тока для $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (б), кривые заряда и разряда при токовых нагрузках от 0.5C до 4C (в) и ЦВА-данные при скорости развертки 100 мкВ/с для $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (вставка) (г) (цвет онлайн)

Fig. 4. The charge-discharge curves for the initial 10 cycles of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at 0.1C (a), the dependence of the capacity on the cycle number at different current densities for $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b), the charge and discharge curves at current loads from 0.5C to 4C (c) and the CV data at the sweep rate of 100 μV/s for $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (inset) (d) (color online)

необратимые потери емкости. На последующих циклах вклад необратимых процессов заметно снижается. Это согласуется с данными гальваностатических испытаний (см. рис. 4, а, б). Для всех зарегистрированных вольтамперограмм можно выделить несколько характерных потенциалов. В катодной области максимумы тока проявляются при 0.01–0.02 и 0.25–0.95 В. На анодной ветви ЦВА общим является протяженный пик с перегибом вблизи 0.6–0.7 В. Сравнительный анализ ЦВА для $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 4, г) и $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (вставка к рис. 4, г) показывает, что доминирующие максимумы отвечают процессам

внедрения и извлечения ионов Na^+ в/из структуру(ы) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. В то же время в форме кривых для $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ нет полной сходимости, в особенности при потенциалах положительнее 1.5 В. Натрирование $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ реализуется за счет редокс-превращений $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ при потенциалах около 0.8–1.0 и 0.4–0.6 В соответственно. В обратном направлении реакции протекают в диапазонах 0.7–0.9 В ($\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$) и 1.5–1.7 В ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) [27–29]. Следовательно, наблюдаемые различия в поведении ЦВА анализируемых образцов объясняются участием $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в токообразующем процессе.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе предложен способ улучшения электрохимических характеристик трититаната натрия в качестве анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов за счет объединения с Fe_2O_3 (α -фаза). Гибридный наноматериал $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - α - Fe_2O_3 получен гидротермальной обработкой TiO_2 (марки P25) и FeCl_3 в 10М растворе NaOH . Сочетание $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ с фазой α - Fe_2O_3 приводит к повышению обратимой емкости. Так, при плотности тока 0.1С удельная емкость $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - α - Fe_2O_3 и $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ составила примерно 220 и 145 мА·ч/г соответственно.

Объединение $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ и α - Fe_2O_3 приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны на ~ 1.1 эВ. Это благоприятно влияет на транспорт носителей заряда, улучшая циклируемость при повышенных токовых нагрузках. В частности, при циклировании токами 0.5, 1, 2, 3 и 4С удельная емкость гибрида $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - α - Fe_2O_3 равна около 142, 117, 86, 64 и 52 мА·ч/г соответственно. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ при тех же плотностях тока обеспечивает существенно меньшие значения удельной емкости: 103, 80, 42, 20 и 10 мА·ч/г. Гибрид имеет хорошую циклическую стабильность; после 320 зарядно-разрядных циклов при 0.5С обратимая емкость составила 140 мА·ч/г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Ko J. S., Doan-Nguyen V. V. T., Kim H.-S., Muller G. A., Serino A. C., Weiss P. S., Dunn B. S. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ Nanoplatelets and Nanosheets Derived from a Modified Exfoliation Process for Use as a High-Capacity Sodium-Ion Negative Electrode. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, vol. 9, iss. 2, pp. 1416–1425. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10790>
2. Dezhi Kong, Ye Wang, Shaozhan Huang, Yew Von Lim, Jun Zhang, Linfeng Sun, Bo Liu, Tupei Chen, Pablo Valdivia y Alvarado, Hui Ying Yang. Surface Modification of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ Nanofibre Arrays by N-doped Graphene Quantum Dots as Advanced Anodes for Sodium-ion Batteries with Ultra-stable and High-rate Capability. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, vol. 7, pp. 12751–12762. <https://doi.org/10.1039/C9TA01641D>
3. Yang D., Guo W., Guo F., Zhu J., Wang G., Wang H., Yuan G., Ma S., Wang B. Vacancy defect MoSeTe embedded in N and F co-doped carbon skeleton for high performance sodium ion batteries and hybrid capacitors. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, vol. 90, pp. 652–664. <https://doi.org/10.1016/j.jchem.2023.11.027>
4. Kim E. J., Kumar P. R., Gossage Z. T., Kubota K., Hosaka T., Tatara R., Komaba S. Active material and interphase structures governing performance in sodium and potassium ion batteries. *Chemical Science*, 2022, vol. 13, iss. 21, pp. 6121–6158. <https://doi.org/10.1039/D2SC00946C>
5. Wang Y., Zhu W., Guerfi A., Kim C., Zaghbi K. Roles of Ti in Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Frontiers in Energy Research*, 2019, vol. 7, pp. 1–12. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00028>
6. Wang W., Liu Y., Wu X., Wang J., Fu L., Zhu Y., Wu Y., Liu X. Advances of TiO_2 as Negative Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Advanced Materials Technologies*, 2018, vol. 3, article no. 1800004. <https://doi.org/10.1002/admt.201800004>
7. Doeff M. M., Cabana J., Shirpour M. Titanate Anodes for Sodium Ion Batteries. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2014, vol. 24, iss. 1, pp. 5–14. <https://doi.org/10.1007/s10904-013-9977-8>
8. Stenina I. A., Kozina L. D., Kulova T. L., Skundin A. M., Chekannikov A. A., Yaroslavtsev A. B. Synthesis and ionic conduction of sodium titanate $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, vol. 61, iss. 10, pp. 1235–1240. <https://doi.org/10.1134/S003602361610020X>
9. Dynarowska M., Kotwiński J., Leszczynska M., Marzantowicz M., Krok F. Ionic conductivity and structural properties of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ anode material. *Solid State Ionics*, 2017, vol. 301, pp. 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.01.002>
10. Bi R., Zeng C., Ma T., Etogo A., Wang X., Zhang L. Encapsulated hollow $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ spheres in reduced graphene oxide films for flexible sodium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2018, vol. 284, pp. 287–293. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.169>
11. Chen C.-C., Zhang N., Liu Y.-C., Wang Y.-J., Chen J. In-situ Preparation of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ Nanosheets as High-Performance Anodes for Sodium Ion Batteries. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, vol. 32, iss. 1, pp. 349–355. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201512073>
12. Xie F., Zhang L., Su D., Jaroniec M., Qiao S. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ @N-Doped Carbon Hollow Spheres for Sodium-Ion Batteries with Excellent Rate Performance. *Advanced Materials*, 2017, vol. 29, pp. 1700989, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1002/adma.201700989>
13. Chen Z., Lu L., Gao Y., Zhang Q., Zhang C., Sun C., Chen X. Effects of F-Doping on the Electrochemical Performance of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ as an Anode for Sodium-

Ion Batteries. *Materials*, 2018, vol. 11, iss. 11, article no. 2206. <https://doi.org/10.3390/ma11112206>

14. Chen J., Zhou X., Mei C., Xu J., Wong C. P. Improving the sodiation performance of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ through Nb-doping. *Electrochimica Acta*, 2017, vol. 224, pp. 446–451. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.094>

15. Xia J., Zhao H., Pang W. K., Yin Z., Zhou B., He G., Guo Z., Du Y. Lanthanide doping induced electrochemical enhancement of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ anodes for sodium-ion batteries. *Chemical Science*, 2018, vol. 9, iss. 14, pp. 3421–3425. <https://doi.org/10.1039/c7sc05185a>

16. Song T., Chen H., Xu Q., Liu H., Wang Y.-G., Xia Y. Black Phosphorus Stabilizing $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ Each Other with an Improved Electrochemical Property for Sodium-Ion Storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, vol. 10, iss. 43, pp. 37163–37171. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14971>

17. Wang S., Cao F., Li Y., Zhang Z., Zhou D., Yang Y., Tang Z. MoS_2 -Coupled Carbon Nanosheets Encapsulated on Sodium Titanate Nanowires as Super-Durable Anode Material for Sodium-Ion Batteries. *Advanced Science*, 2019, vol. 6, iss. 10, article no. 1900028. <https://doi.org/10.1002/advs.201900028>

18. Wu Y., Wu J., Zhang S., Zhu L., Yan Z., Cao X. Enhanced sodium-ion storage with $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanoleafs. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, vol. 300, article no. 122247. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122247>

19. Li T., Qin A., Yang L., Chen J., Wang Q., Zhang D., Yang H. In Situ Grown Fe_2O_3 Single Crystallites on Reduced Graphene Oxide Nanosheets as High Performance Conversion Anode for Sodium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, vol. 9, iss. 23, pp. 19900–19907. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b04407>

20. Song J., Maulana A. Y., Kim H., Yun B., Gim H., Jeong Y., An N., Futralan C. M., Kim J. N-doped graphitic carbon coated Fe_2O_3 using dopamine as an anode material for sodium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 921, article no. 166082. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166082>

21. Zhu G., Zhang X., Li Y., Zhao G., Xu H., Jin Z. A carbon-coated shuttle-like $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ heterostructure derived from metal-organic frameworks with high pseudocapacitance for ultrafast lithium storage. *Nanoscale Advances*, 2020, vol. 2, iss. 11, pp. 5201–5208. <https://doi.org/10.1039/D0NA00372G>

22. Kim G.-S., Kim Y.-S., Seo H.-K., Shin H.-S. Hydrothermal synthesis of titanate nanotubes followed by electrodeposition process. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2006, vol. 23, iss. 6, pp. 1037–1045. <https://doi.org/10.1007/s11814-006-0027-x>

23. Ferreira O. P., Souza Filho A. G., Mendes Filho J., Alves O. L. Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotubes through ion exchange chemical reactions and thermal decomposition processes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2006, vol. 17, iss. 2, pp. 393–402. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532006000200025>

24. Seo O., Tayal A., Kim J., Song C., Chen Y., Hiroi S., Katsuya Y., Ina T., Sakata O., Ikeya Y., Takano S., Matsuda A., Yoshimoto M. Tuning of structural, optical band gap, and electrical properties of room-temperature-grown epitaxial thin films through the $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{NiO}$ ratio. *Scientific Reports*, 2019, vol. 9, iss. 1, article no. 4304. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-41049-9>

25. Kulova T. L., Skundin A. M. The role of vinylene carbonate in functioning of lithium-ion and sodium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 117–131 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-117-131>

26. Koshkina A. A., Yaroslavtseva T. V., Urusova N. V., Reznitskikh O. G., Khrustalev M. A., Nefedova K. V., Zhuravlev V. D., Bushkova O. V. Lithium borates as a surface protective layer for lithium-manganese spinel. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 2, pp. 88–102 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-2-88-102>

27. Liu Z., Zhang X., Huang D., Gao B., Ni C., Wang L., Ren Y., Wang J., Gou H., Wang G. Confined seeds derived sodium titanate/graphene composite with synergistic storage ability toward high performance sodium ion capacitors. *Chemical Engineering Journal*, 2020, vol. 379, article no. 122418. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122418>

28. Li H., Xu L., Sitanimaluwa H., Wasalathilake K., Yan C. Coating Fe_2O_3 with graphene oxide for high-performance sodium-ion battery anode. *Composites Communications*, 2016, vol. 1, pp. 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2016.09.004>

29. Kandula S., Bae J., Cho J., Son J. G. Gram-scale synthesis of rGO wrapped porous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as an advanced anode material for Na-ion batteries with superior cyclic stability. *Composites Part B: Engineering*, 2021, vol. 220, article no. 108995. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108995>

Поступила в редакцию 26.09.2024; одобрена после рецензирования 17.01.2025; принята к публикации 20.01.2025; опубликована 28.02.2025
The article was submitted 26.09.2024; approved after reviewing 17.01.2025; accepted for publication 20.01.2025; published 28.02.2025