

Катодный материал литий-ионного аккумулятора на основе нанонитей из смеси фаз оксидов ванадия

© А.С. Шарлаев¹, О.Я. Березина¹, В.В. Кондратьев², С.Н. Елисеева², Н.А. Праслов¹, Д.Н. Ларионов¹

¹ Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sharlaev-andrew@yandex.ru

Поступило в Редакцию 3 мая 2024 г.

В окончательной редакции 25 июня 2024 г.

Принято к публикации 30 октября 2024 г.

Представлена методика синтеза нанонитей, состоящих из смеси фаз оксидов ванадия. Проанализированы экспериментальные данные по их применению в качестве основы катодного материала литий-ионного аккумулятора. Нанонити оксида ванадия синтезировались методом электроспиннинга. Показано, что повышение концентрации ионов V^{4+} (получение нанонитей, состоящих из смеси фаз оксидов ванадия) положительно сказалось на электрохимических свойствах материала. Начальная удельная емкость материала соизмерима с емкостью материала из чистых нанонитей пентаоксида ванадия, однако скорость потери емкости уменьшилась: материал сохраняет 83.1% удельной емкости после 100 циклов заряда-разряда.

Ключевые слова: нанонити, электроспиннинг, катодный материал, литий-ионный аккумулятор, оксиды ванадия.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.24.59429.6590k

Литий-ионные аккумуляторы широко распространены в современном мире. Они используются в смартфонах, ноутбуках, фотоаппаратах, электромобилях и кардиостимуляторах. Главными функциональными параметрами использования литий-ионных аккумуляторов являются емкость аккумулятора и его долговечность (количество циклов заряда-разряда без заметного снижения емкости). Указанные параметры во многом зависят от электродных материалов.

Пентаоксид ванадия привлекает внимание исследователей, поскольку в кристаллической форме он способен удерживать два положительно заряженных иона лития на каждый узел решетки. Благодаря этому теоретически достигаемая емкость пентаоксида ванадия составляет порядка $300 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. Однако в процессе работы часть ионов лития остается внутри оксида ванадия. Кроме того, по мере их интеркаляции меняется конфигурация самой кристаллической решетки, что приводит к быстрому разрушению катода. Исследования показывают, что при применении наноструктурированных материалов удельная емкость материала выше, чем в случае использования порошкообразных образцов.

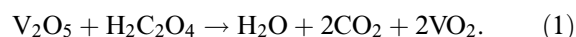
Было доказано, что нанонити пентаоксида ванадия действительно обладают большой начальной удельной емкостью ($330 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$) при плотности тока $0.068 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, однако быстро ее теряют [1]. Удельная емкость материала упала на 50% за первые 50 циклов и продолжала падать. По истечении 100 циклов удельная емкость составила $110 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, т.е. 33.3% от начальной удельной емкости [1].

Одним из способов, позволяющих улучшить электрохимические характеристики, является получение материала, состоящего из смеси фаз оксидов ванадия.

Добавление других фаз оксидов ванадия, т.е. повышение концентрации ионов V^{4+} , приводит к появлению дислокаций и вакансий, которые могут способствовать переносу заряда, обеспечивая более открытую структуру и дополнительные уровни энергии.

Нанонити пентаоксида ванадия были получены методом, описанным в [1]. Для получения нанонитей, состоящих из смеси фаз оксидов ванадия с различным соотношением компонентов V^{4+}/V^{5+} , проводился двухэтапный отжиг. Первый этап отжига необходим для выпаривания излишков воды из материала, а также удаления полимера, использованного в процессе приготовления прекурсора. Первый этап проводился в атмосфере воздуха при температуре 400°C (скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{min}$) в течение часа. Второй этап отжига необходим для кристаллизации нанонитей. Отжиг осуществлялся в атмосфере аргона, нагрев до 550°C проводился со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{min}$, материал отжигался в течение часа. Для получения смеси фаз использовалась щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

В процессе отжига щавелевая кислота разлагается с выделением угарного газа (CO), который является восстановителем. Пентаоксид ванадия отдавал атом кислорода с образованием диоксида ванадия и углекислого газа:



Молярное соотношение между нанонитями пентаоксида ванадия и щавелевой кислотой составило 1:1.

Элементный анализ полученных нанонитей проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi SU1510, оборудованного EDS-спектрометром, который позволяет проводить рентгенофлуоресцентный

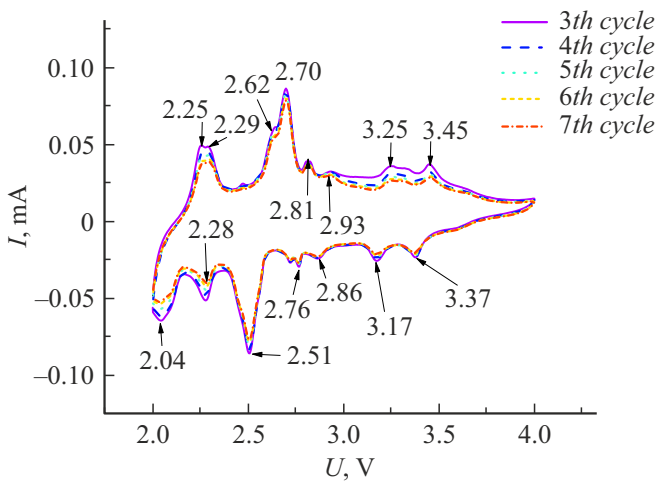


Рис. 1. Вольтамперограммы нанородов, состоящих из смеси фаз оксидов ванадия, в диапазоне потенциалов 2.0–4.0 V при скорости развертки $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

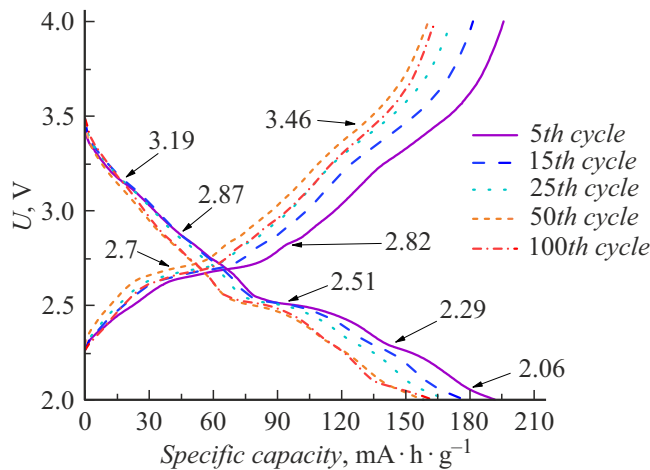


Рис. 2. Заряд-разрядные кривые нанородов, состоящих из смеси фаз оксидов ванадия, в диапазоне потенциалов 2.0–4.0 V при плотности тока $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$.

анализ. Было получено соотношение между количеством атомов кислорода и ванадия: 2.05, что близко к расчетному значению для диоксида ванадия.

Рентгенофазовый анализ, проводившийся с помощью дифрактометра ДРОН-6 в излучении $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), показал, что материал представляет собой смесь фаз оксидов ванадия (VO_2 , V_2O_5 , V_6O_{13} , V_4O_9). Условные концентрации были следующими: примерно 23.0% — пентаоксид ванадия, 37.5% — диоксид ванадия и фазы, близкие к нему по соотношению O:V (V_6O_{13}), 39.5% — промежуточная фаза V_4O_9 .

Материал электродов состоял из нанородов смеси фаз оксидов ванадия, проводящей углеродной сажи и связующего вещества (PVDF) в соотношении 60:30:10. Компоненты перетирались и перемешивались в ступке. Полученная намазка наносилась на алюминиевую фоль-

гу методом Doctor Blade (толщина намазки составляла $150 \mu\text{m}$). Образцы высушивались в сушильном шкафу при температуре 100°C в течение суток. Далее образцы прокатывались на вальцах для улучшения контакта между намазкой и алюминиевой подложкой, после чего выбивались электроды. Модели литий-ионного аккумулятора собирались в перчаточном боксе в атмосфере аргона. В качестве анода выступала литиевая фольга, сепаратор — полипропиленовая пленка Celgard 2400, пропитанная электролитом (1M LiPF_6 в смеси EC:DEC в соотношении 1:1).

Вольтамперограммы получены с помощью потенциостата-гальваностата Elins P20X-8. Вольтамперограммы нанородов, состоящих из смеси фаз оксидов ванадия, представлены на рис. 1. При исследовании в стандартном для материала диапазоне 2.0–4.0 V наблюдается большое количество пиков, часть из которых соотносится с пиками диоксида ванадия, часть — с пиками пентаоксида ванадия, остальные пики — с другими модификациями оксидов ванадия [2–5]. Пики диоксида ванадия (2.70 и 2.51 V) выражены сильнее, чем пики пентаоксида ванадия (3.45, 3.37, 3.25, 3.17, 2.28 и 2.62), что согласуется с фазовым составом (диоксид ванадия преобладает в материале).

Модели аккумулятора циклировались в диапазоне потенциалов 2.0–4.0 V. Заряд-разрядные кривые нанородов, состоящих из смеси фаз, представлены на рис. 2. Полученные результаты согласуются с данными циклической вольтамперометрии (потенциалы „плато“ на заряд-разрядных кривых совпадают с положением пиков на вольтамперограмме).

Зависимость удельной емкости от порядкового номера цикла заряда-разряда, характеризующая стабильность материала, приведена на рис. 3. Изначальная удельная емкость материала на первом цикле заряда-разряда со-

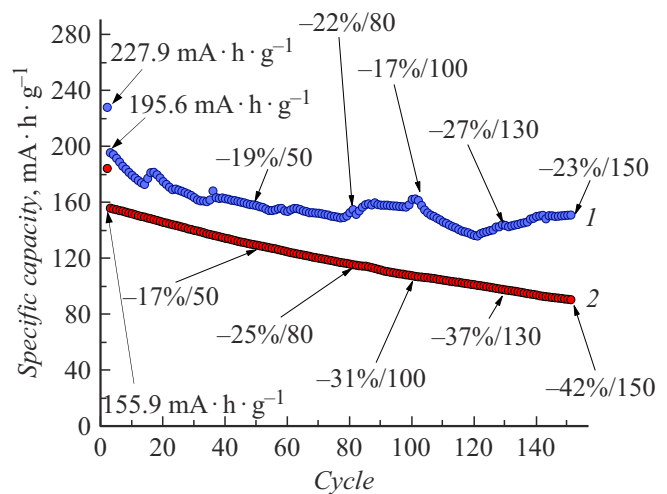


Рис. 3. Зависимость удельной емкости нанородов, состоящих из смеси фаз оксидов ванадия, от порядкового номера цикла заряда-разряда в диапазоне потенциалов 2.0–4.0 V при плотности тока $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. 1 — нанороды из смеси фаз оксидов ванадия, 2 — нанороды пентаоксида ванадия.

ставляет $227.9 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, ко второму циклу емкость материала падает до $195.6 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ (теряется 14.2% емкости). Резкое падение емкости после первого цикла может быть связано с протеканием необратимых процессов во время первого цикла, завышающих удельную емкость. Емкость по истечении 100 циклов заряда-разряда составляет $162.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, что соответствует 71.3% от емкости на первом цикле и 83.1% от емкости на втором цикле. Основная потеря емкости происходит за первые циклы, а после 35–40 циклов удельная емкость остается практически неизменной. Для сравнения на рис. 3 показана аналогичная зависимость для нанонитей пентаоксида ванадия. Изначальная удельная емкость составляла $184.3 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. После первого цикла емкость упала до $155.9 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, после чего наблюдалось стабильное падение емкости.

Таким образом, повышение концентрации ионов V^{4+} (получение нанонитей, состоящих из смеси фаз оксидов ванадия) положительно сказалось на электрохимических свойствах материала. Начальная удельная емкость материала соизмерима с таковой для чистых нанонитей пентаоксида ванадия, однако скорость потери емкости уменьшилась: материал сохраняет 83.1% от емкости второго цикла после 100 циклов заряда-разряда. Следует также отметить изменение внешнего вида кривой: потеря емкости у чистых нанонитей пентаоксида ванадия происходила стабильно, потеря же емкости у нанонитей, состоящих из смеси фаз оксидов ванадия, постепенно замедляется и после 40-го цикла удельная емкость остается практически неизменной.

Финансирование работы

Исследования выполнены при поддержке субсидии, предоставленной Министерством науки и высшего образования РФ по соглашению № 075-02-2024-1518.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.С. Шарлаев, О.Я. Березина, Е.Н. Колобова, В.В. Кондратьев, *Электрохимия*, **58** (5), 226 (2022). DOI: 10.31857/S0424857022050103 [A.S. Sharlaev, O.Ya. Berezina, E.N. Kolobova, V.V. Kondratiev, *Russ. J. Electrochem.*, **58** (5), 411 (2022). DOI: 10.1134/S1023193522050093].
- [2] S. Li, G. Liu, J. Liu, Y. Lu, Q. Yang, L. Yang, H. Yang, S. Liu, M. Lei, M. Han, *J. Mater. Chem. A*, **4** (17), 6426 (2016). DOI: 10.1039/C6TA00728G
- [3] A. Pan, H.B. Wu, L. Yu, T. Zhu, X.W. Lou, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4** (8), 3874 (2012). DOI: 10.1021/am3012593
- [4] Z. Zou, S. Zhang, S. Li, *Mater. Technol.*, **35** (5), 300 (2020). DOI: 10.1080/10667857.2019.1678858

- [5] C.M. Subramaniam, A. Kuhn, E. García González, O. Guerrero-Pérez, E. Rodríguez-Castellón, F. García-Alvarado, *Catal. Today*, **429**, 114507 (2024). DOI: 10.1016/j.cattod.2024.114507