

# Новые материалы на основе нанолент оксида ванадия и графена для положительных электродов литиевых батарей

## Цель:

Разработка новых материалов для положительного электрода литиевого аккумулятора с улучшенными характеристиками.

## Задачи:

- синтез и исследование литированных нанолент оксида ванадия; синтез материала матрицы – ультрадисперсных слоёв окисленного графита.

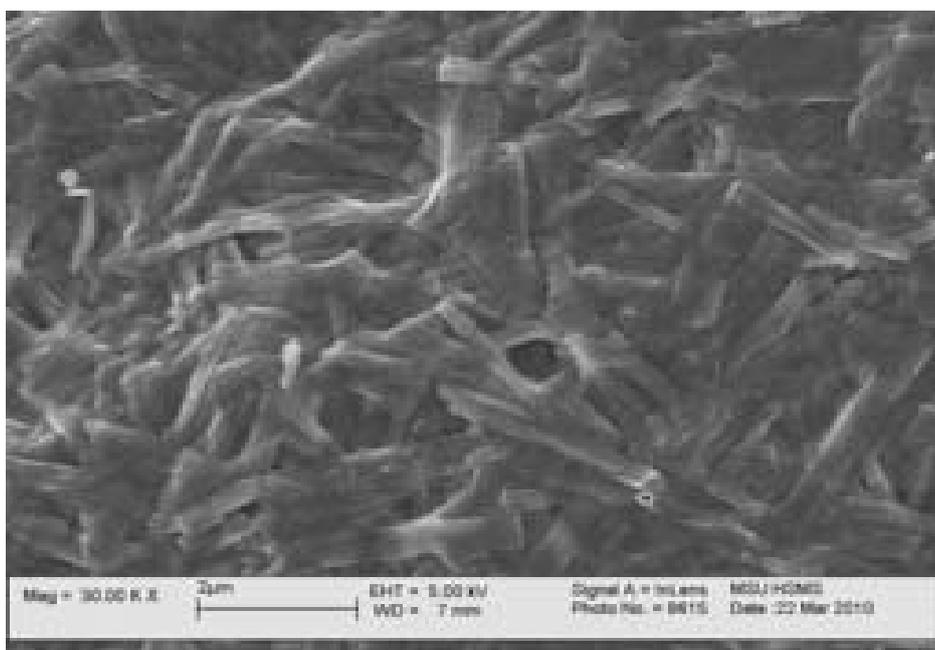
- подбор оптимальной консистенции электродной пасты.

- сборка лабораторных трёхэлектродных литиевых ячеек на основе приготовленных материалов и изучение их свойств (циклическая вольтамперометрия, гальваностатические измерения).

- сборка 2-х электродных прототипов и тестирование их рабочих характеристик.

## Результаты:

- Получены композиты нанолент литированного оксида ванадия и восстановленного оксида графита, выступающего в роли проводящей добавки.
- Проанализированы различные составы катодного материала, выбран наилучший.
- С помощью циклической развёртки потенциала на различных скоростях определена ёмкость материала, а также его деградация.



2011

# 1. Введение

Запасов нефти и газа надолго не хватит, если верить современным экологам, нефть на суше закончатся через 40 лет при условии, что не будут открыты новые месторождения, газа же хватит на 60 лет, а это значит, что пришла пора искать альтернативные источники энергии. Какими же они будут? И как не только получить энергию, но и обеспечить ее запасы в виде аккумуляторов и эффективно её использовать?

Настоящая работа представляет собой попытку использования новых материалов в перезаряжаемых литиевых аккумуляторах с достижения высоких удельных энергий и мощностей. Усовершенствованием является не только синтез новых наноструктур активного материала, но и приготовления особого композита с тонкослоевым графитом, что позволяет кардинально изменить протекание электрохимического процесса.

## 2. Литературный обзор

### 2.1 Сравнение существующих источников тока.

Начиная с первой батарейки, созданной Алессандро Вольта в 1800 году («Вольтов столб») человечество активно пытается создать более мощные, ёмкие, дешёвые аккумуляторы.

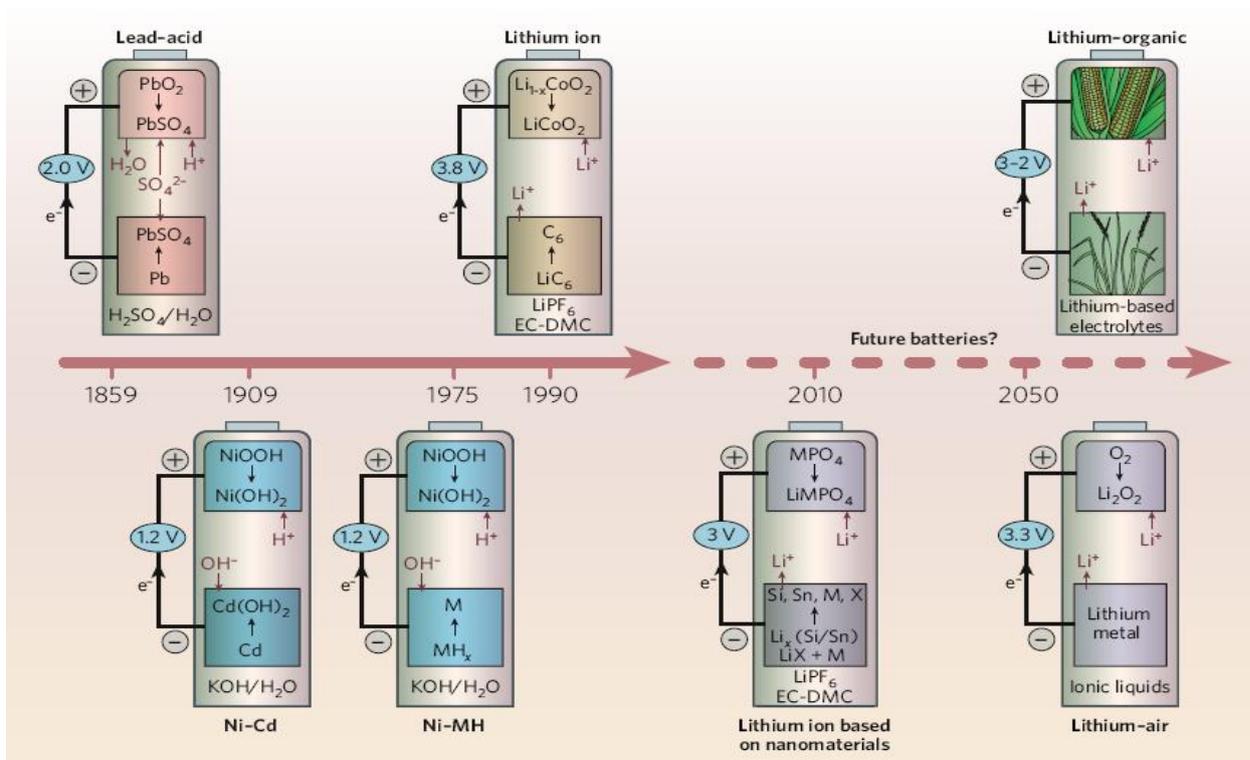


Рис.1.  
Химия аккумуляторов [1]

Большую популярность в последнее время приобрела идея солнечно-водородного топлива, некоторые солнечные страны Европы уже переходят на подобное топливо, и солнечные батареи можно встретить на крыше многих домов Испании или Италии, но коэффициент полезного действия таких батарей колеблется в районе 30% и для промышленного производства электромобилей всё ещё низок. Даже учитывая рекорд КПД солнечной комбинированной батареи на основе кристаллического кремния в 42,8%, полученный Кристианой Хонсберг (Christiana Honsberg) и Алленом Барнеттом (Allen Barnett) из университета Делавэра (University of Delaware), этого пока мало [2].

Другим источником энергии являются ядерные реакции. При этом выделяется огромное количество энергии. Например, при полном сгорании 1 г урана выделяется  $8.28 \cdot 10^{10}$  Дж энергии. Первую управляемую ядерную реакцию осуществил Ферми (США) в 1942 г. К сожалению, такая энергия неэкологична, нужно продумывать механизм радиоактивной защиты, к тому же такая энергия будет очень дорога.

Также возможно использование тепловой энергии, в пример можно привести элемент Пельтье — это термоэлектрический преобразователь, принцип действия которого базируется на эффекте Пельтье — возникновении разности температур при протекании электрического тока. Достоинством элемента Пельтье являются небольшие размеры, отсутствие каких-либо движущихся частей, а также газов и жидкостей. Недостатком элемента Пельтье является очень низкий коэффициент полезного действия, что ведёт к большой потребляемой мощности для достижения заметной разности температур, что неприемлемо, учитывая невысокую энергию самого теплового излучения. Согласно второму началу термодинамики нельзя построить тепловой двигатель, превращающий все подведенное к нему тепло в работу, что объясняет низкий КПД такого элемента.

Обращаясь к проблеме аккумуляирования и эффективного использования электроэнергии, отметим, что химия дарит нам несчетное количество возможностей для получения энергии, сотни электрохимических пар были предложены в течение девятнадцатого и двадцатого века - щелочные батарейки, свинцово-кислотные, никель-кадмиевые, железо-никелевые, литий-ионные аккумуляторы, твердооксидные и метанольные топливные элементы ...

Наука не стоит на месте и одно из направлений, приближающее технологический прорыв — значительное уменьшение размеров и веса аккумуляторов посредством использования нанотехнологий. Разработки перезаряжаемого аккумулятора с минимальным весом, размером, увеличенной энергоемкостью и сроком службы (числом циклов перезарядки), ведутся учеными не первый год. Например, ученые и инженеры из Стэнфорда [3] несколько опередили коллег и представили прототип новой сверхтонкой батареи. Интегрированный аккумулятор не толще обычной карты для игры в покер, а его основой является плотная бумага. На лист-карточку с двух сторон нанесена пленка с впаянными в нее углеродными нанотрубками и литием. Слои металлосодержащего лития в данном случае служат электродами, нанотрубки выполняют роль токоприемников. Согласно расчетам ученых, первые аккумуляторные батареи на углеродных нанотрубках превзойдут все используемые сегодня модели как

минимум в 10 раз. Это утверждение касается как емкости устройств, так и объема, веса, скорости перезарядки и долговечности работы.

## 2.2 Перспективы и проблемы Li-ion аккумуляторов

В настоящее время литий-ионные батарейки – самый широко распространенный тип аккумуляторов.

Все батарейки составлены из двух электродов, связанных ионным проводящим материалом, называемым электролитом. В электродах различная активность лития и химический потенциал, поэтому электроны и ионы лития текут от отрицательного к более положительному потенциалу. В литий-ионном аккумуляторе, предложенном в 1990 году компанией Sony, происходит обмен  $\text{Li}^+$  иона между графитовым ( $\text{Li}_x\text{C}_6$ ) анодом и слоистой окисью ( $\text{Li}_{1-x}\text{MeO}_2$ ) на катоде, Me – переходный металл (кобальт, никель, марганец, ванадий).

При разряде аккумулятора происходит деинтеркаляция лития из углеродного материала на отрицательном электроде и интеркаляция лития в оксид на положительном электроде. При заряде процессы идут в обратном направлении, таким образом, в системе отсутствует металлический (нульвалентный) литий, а процессы разряда и заряда сводятся к обмену ионами лития.

Удельная энергия таких аккумуляторов ( $\approx 180$  Вт ч/кг) оказалась выше, чем у аккумуляторов другого типа ( $\approx 25$  Вт ч/кг у свинцовых и  $\approx 35-40$  Вт ч/кг у никель-кадмиевых), а также среднее напряжение в 3,6 В позволило завоевать большую популярность на рынке электроники. Дegradация ёмкости в данном типе аккумуляторов существенно ниже, чем у остальных электрохимических источников тока.

Кроме того, эти элементы саморазряда составляет примерно 6-10%, что считается довольно хорошим показателем.

К недостаткам таких аккумуляторов относится дендритообразование при катодном осаждении лития, приводящее к короткому замыканию и воспламенению ячейки, а также процесс разрушения материала в циклах разряда – заряда за счет существенного изменения параметров решетки при

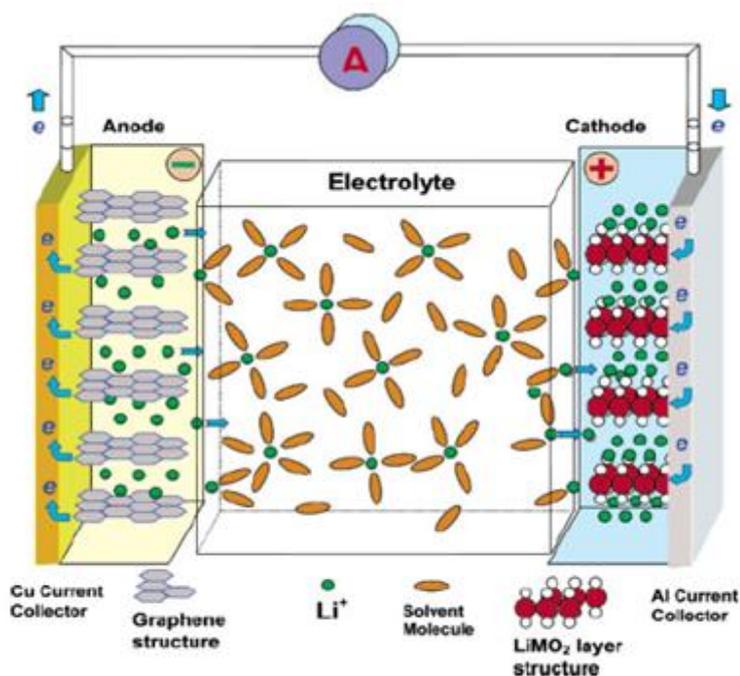


Рис.1. Схема литий-ионного химического источника тока

интеркаляции / деинтеркаляции катионов лития. Еще одним недостатком является то, что при разрядке до определенного потенциала наблюдаются необратимые фазовые переходы, приводящие к выходу из строя аккумулятора, поэтому необходим механизм, регулирующий электрохимические процессы в заданном интервале потенциалов.

### 2.3. Новые материалы для электродов Li-ion аккумуляторов

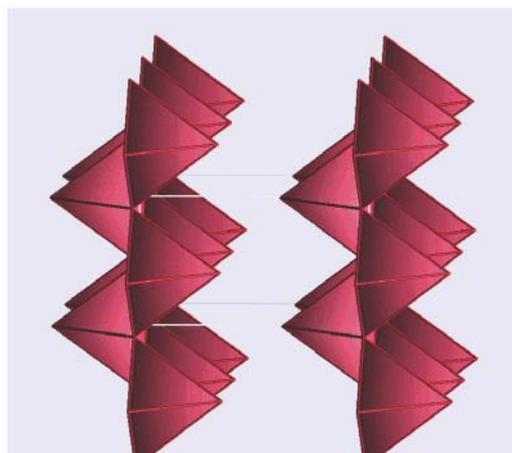
Новые материалы для Li-ion аккумуляторов необходимы для устранения недостатков электродов данного типа батареек, улучшения их проводимости, уменьшения деградации емкости при циклировании, особенно при повышенных температурах, уменьшения стоимости и массы таких батареек при сохранении или улучшении прежней ёмкости, а также предотвращения протекания вторичных нежелательных реакций с образованием оксидов лития, а также предотвращении образования дендритов.

Многочисленные работы по усовершенствованию положительных электродов сводится в основном к усовершенствованию их структуры. На протяжении не слишком долгого времени существования литий-ионных аккумуляторов были перепробованы самые разнообразные компоненты положительных электродов, в частности,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ . Высокодисперсные наноматериалы эффективно увеличивают площадь поверхности электрода, что приводит к увеличению ёмкости электродов. В результате этого, за последние 10 лет ёмкость литий-ионных аккумуляторов возросла вдвое.

### 2.4. Материалы на основе $\text{V}_2\text{O}_5$

Оксид ванадия демонстрирует более привлекательные электрохимические характеристики благодаря разнообразию степеней окисления ванадия и его кристаллических структур. Так, экспериментально достигаемая емкость разработок катодных материалов на основе пентаоксида ванадия – до 500 мАч/г, что более чем в два раза превышает аналогичную величину для образцов  $\text{LiCoO}_2$ . Кроме того,  $\text{V}_2\text{O}_5$  имеет целую гамму модификаций, таких как наноленты, ксерогели, нанотрубки, нитевидные кристаллы (вискеры), гибридные органо-неорганические материалы, таким образом, решается основная проблема использования обычного оксида ванадия(V), заключающаяся в резком падении ёмкости катодного материала.

Но перспективными для создания катодного материала являются далеко не все структурные типы пентаоксида ванадия, поскольку изменение кристаллической решетки и фазовые переходы могут вызвать деформацию материала и последующее ухудшение его свойств. Было обнаружено,



Структура  $\text{V}_2\text{O}_5$ , показывающая края основной плоскости

что определенным образом

полученные нановолокна оксида ванадия(V) проявляли лучшее электрохимическое поведение по сравнению с порошкообразными образцами  $V_2O_5$  [4].

## **2.5. Применение различных форм углерода для улучшения свойств аккумуляторов.**

Революцию в развитии перезаряжаемых литиевых источников тока произвело сообщение о том, что в Японии разработаны аккумуляторы с отрицательным электродом на основе углеродных материалов [5]. Как оказалось впоследствии, углеродные материалы существенно увеличивают электронную проводимость композитов, составные элементы которых обычно не имеют достаточной проводимости ( $10^{-7}$ - $10^{-11}$  См/см). Кроме того, углерод оказался удобной матрицей для интеркаляции лития, т.к. в результате использования дисперсных форм углерода улучшается коагуляция частиц, удельный объем многих углеродных графитированных материалов при внедрении достаточно большого количества лития изменяется не более чем на 10%, что приводит к уменьшению возможности расслаивания материала. Комбинирование подобных материалов приводит к уменьшению деградации электрохимической ёмкости и повышению глубины зарядки-разрядки. В данной работе были использованы такие углеродные материалы как мелкодисперсная ацетиленовая сажа (получается при термическом или взрывном разложении ацетилена), отличающаяся наиболее развитой вторичной структурой и высокой электропроводностью, и тонкослоевой графит.

## **2.6. Способы синтеза компонент новых материалов для Li-ion.**

## **3. Экспериментальная часть**

Исследование микроструктуры и контроль химического состава образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP, оснащённом рентгеновским спектрометром для микроанализа (Inca, Oxford Instruments), при ускоряющем напряжении 5КВ.

Операции по сборке ячейки проводили в боксе с атмосферой аргона.

### **3.1. Синтез оксида графена**

Оксид графита синтезировали двумя способами:

1) Окисление графита под действием  $KClO_3$  в смеси с конц.  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$ .

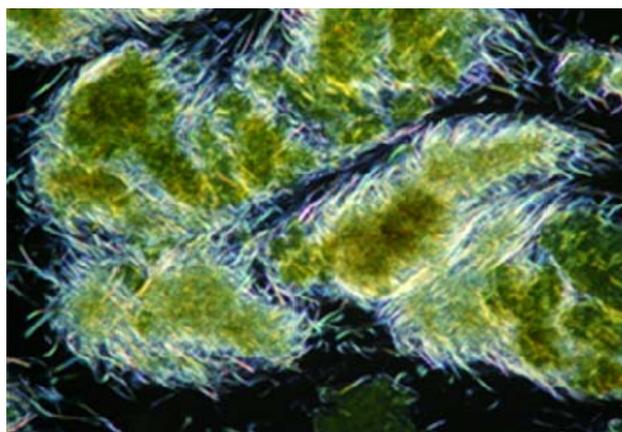
Некоторое количество очищенного и однородного графита суспендируют в смеси  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$ . К этой суспензии в течении нескольких дней добавляют маленькими порциями  $KClO_3$ . Осадок многократно промывают, фильтруют и сушат в вакууме над  $P_4O_{10}$ .

2) Более быстрый метод.

Некоторое количество графита тонко размолотого графита и натриевой селитры размешивают при охлаждении льдом в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При интенсивном перемешивании в течении нескольких часов добавляют  $\text{KMnO}_4$  при сохранении температуры не выше  $20^\circ\text{C}$ . Затем реакцию смесь нагрели до  $35^\circ\text{C}$  и в течение получаса смешивали с водой. Горячую суспензию разбавляли до определенного объема;  $\text{MnO}_2$  и  $\text{KMnO}_4$  восстанавливают перекисью водорода. Желто-коричневую суспензию фильтруют и промывают.

### 3.2. Синтез активного материала

Нитевидные кристаллы  $\text{V}_2\text{O}_5$  были получены с помощью гидротермальной обработки гелей  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Гели  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  были получены взаимодействием кристаллического оксида ванадия (V) с перекисью водорода. Сразу по окончании реакции с перекисью водорода полученный раствор помещали в герметизирующий тефлоновый стакан, заключенный в стальной автоклав, и подвергали гидротермальной обработке при температуре  $170^\circ\text{C}$  в течение 24 часов. В результате синтеза получали желтые осадки, которые после отделения от маточного раствора центрифугированием и промывания высушивали в сушильном шкафу при  $70^\circ\text{C}$  в течение 8 часов.



Микрофотография нитевидных кристаллов ванадиевой бронзы  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

Плёнки  $\text{V}_2\text{O}_5$  получали осаждением геля  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  на поверхность углеродного носителя с последующим отжигом выше температуры полной дегидратации и кристаллизации, определённой по данным ТА ( $400^\circ\text{C}$ ).

Для получения литий-замещённых структур, полученный вишнево-красный продукт был обработан раствором хлорида металла ( $\text{Li}^+$ ) в соотношении  $\text{Li}:\text{V} = 3:2$  в течение 2 часов для осуществления ионного обмена. Затем замещённый коллоидный продукт был помещен под слоем дистиллированной воды в герметизирующую тефлоновую пробирку, заключенную в стальной автоклав, и была проведена гидротермальная обработка при температуре  $170\text{-}190^\circ\text{C}$  в течение 8-24 часов. В результате синтеза получены желто-зеленые нитевидные кристаллы различной морфологии, которые после отделения от маточного раствора и высушивания на воздухе были использованы для электрохимических измерений.

### 3.3. Изготовление электродов и электрохимическое тестирование

Противоэлектроды и электрод сравнения готовили путем накатки тонких литиевых полос определенной толщины на никелевую сетку с приваренным к ней токоподводом из никелевой фольги или нержавеющей стали (основной рабочий электрод). Испытания электродов (регистрация зарядно-разрядных кривых и циклических вольтамперограмм) проводили в герметичных тefлоновых электрохимических ячейках, содержащих один рабочий электрод (исследуемые материалы), противоэлектрод и электрод сравнения. Все электроды разделялись сепараторами из пористого полипропилена.

Для изготовления электродов была приготовлена паста, состоящая из нанолент  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , суспензии оксида графита и сажи для увеличения адгезии композита. В ходе работы были приготовлены 4 состава, процентное соотношение активных веществ между собой в которых приведено в таблице.

№	$\text{Li}_x$ , %	$\text{C}_6\text{O}$ , %	Сажа, %
1	70	5	25
2	73,5	13,25	13,25
3	70	20	10
4	70	25	5

№	$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , г	$\text{C}_x\text{O}_y$ , мл	Сажа, г	$\text{C}_6\text{O}$ (сухой), г
1	0,1	1,429	0,035	0,0073
2	0,1	3,571	0,0175	0,018
3	0,1	5,716	0,014	0,029
4	0,1	7,145	0,007	0,036

В ходе эксперимента было изготовлено 16 пробных электродов, по 4 на каждый состав, а также 8 электродов из алюминиевой фольги для прототипов промышленной ячейки. Активное вещество наносилось тонким и толстым слоем. Перед нанесением паста гомогенизирована на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-4Д.

Паста каждого состава наносилась на фольгу площадью  $12 \text{ см}^2$  из алюминиевой фольги (рабочий электрод) в количестве равном;

Для тонкого слоя –  $0,85 \text{ мг/ см}^2$ .

Для толстого слоя –  $3,4 \text{ мг/ см}^2$

Для удаления ацетона электроды сушили в сушильном шкафу при температуре  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов, после чего электроды прессовали под давлением. Далее электроды повторно сушили в вакууме при температуре  $240^\circ\text{C}$  (для удаления следов воды).

Приготовление же вспомогательного и сравнения электродов проводилось в вакуумном перчаточном боксе. На  $1 \text{ см}^2$  никелевой сетки наносился тонкий слой литиевой фольги.

Т.к  $C_{\text{Lix}} \approx 400 \text{ мАч}$ ,  $m \approx 0,0651 \text{ г}$  то  $C_{\text{Lix эл.}} \approx 0,0651 \cdot 400 = 26,04 \text{ мАч}$

$C_{\text{Li0}} \approx 3000 \text{ мАч}$

$m = 26,04 / 3000 = 8,86 \cdot 10^{-3}$

$V = m / \rho = 8,86 \cdot 10^{-3} / 0,5 = 0,017$

$D = V / S = 0,017 / 12 = 1,416 \cdot 10^{-3}$  - толщина слоя лития на электроде.

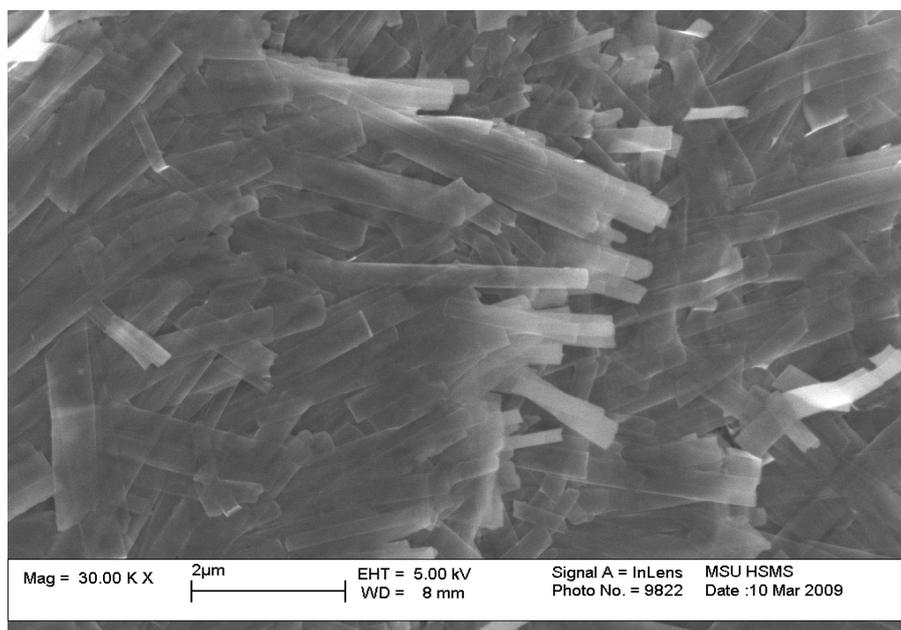
Далее собиралась электрохимическая ячейка, состоящая из трех электродов: рабочий, вспомогательный и сравнения, разделенные сепаратором из пористого полипропилена, производились гальваностатические и ЦВА измерения. В качестве электролита использовался раствор  $1 \text{ М LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбоната (ПК) и диметоксиэтана (ДМЭ) (7:3).

## 4. Обсуждение результатов

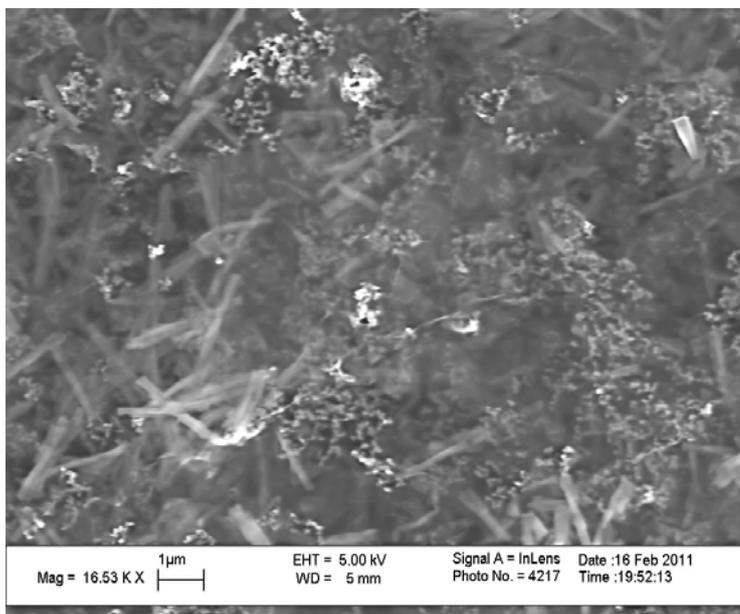
### 4.1. Микроструктура и морфология электродных материалов

Гидротермальная обработка гелей пентаоксида ванадия приводила к образованию наностержней  $\text{V}_2\text{O}_5$  со средним диаметром  $90 - 100 \text{ нм}$  и длиной, достигающей иногда  $100 \text{ мкм}$ . Такие стержни зачастую агломерируют между собой, образуя сростки.

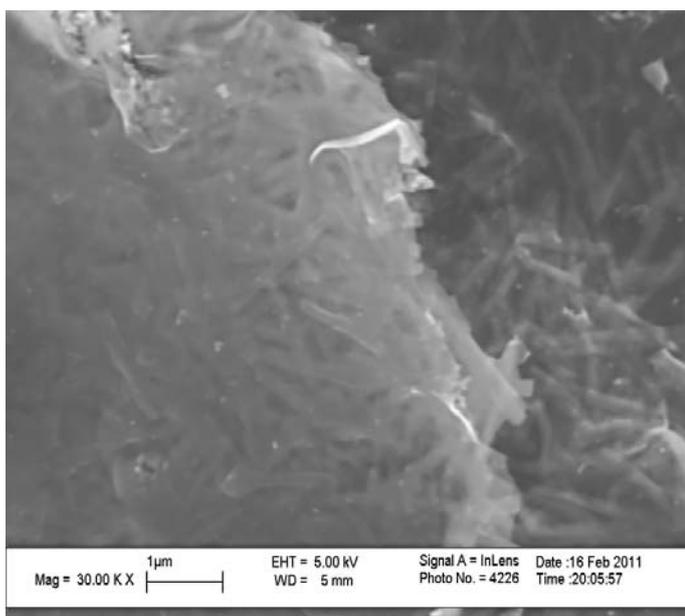
Интересно отметить, что многие одномерные нанокристаллы ванадиевых бронз, как полученные в данной работе, так и известные из литературы [6, 7], растут именно вдоль этого направления, что свидетельствует о формировании подобных кристаллов путем расщепления слоев лентовидных коллоидных частиц гидратированного оксида ванадия при кристаллизации ромбического  $\text{V}_2\text{O}_5$  в гидротермальных условиях.



Микрофотография активного материала.  
 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$



Микрофотография 1 состава. Видны наноленты пентаоксида ванадия и кусочки сажи.



Микрофотография 2 состава. Видны в основном наноленты  $V_2O_5$ , состав более гомогенизирован.

Все образцы были изучены на сканирующем электронном микроскопе, было выяснено, что наилучшими с точки зрения гомогенности и количественного состава компонентов являются составы 2 и 1, причем состав 1 уступает из-за слишком большого количества сажи.

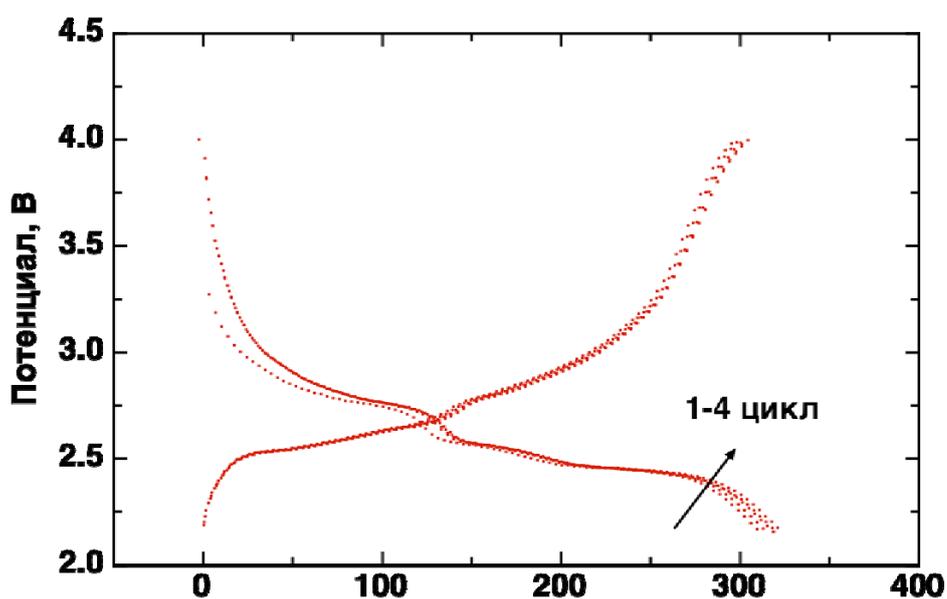
#### 4.2. Электрохимическое тестирование.

При измерениях электрохимических характеристик было обнаружено, что сразу после сборки ячейки и заливки ее электролитом потенциал рабочих электродов составил около 3.45 В.

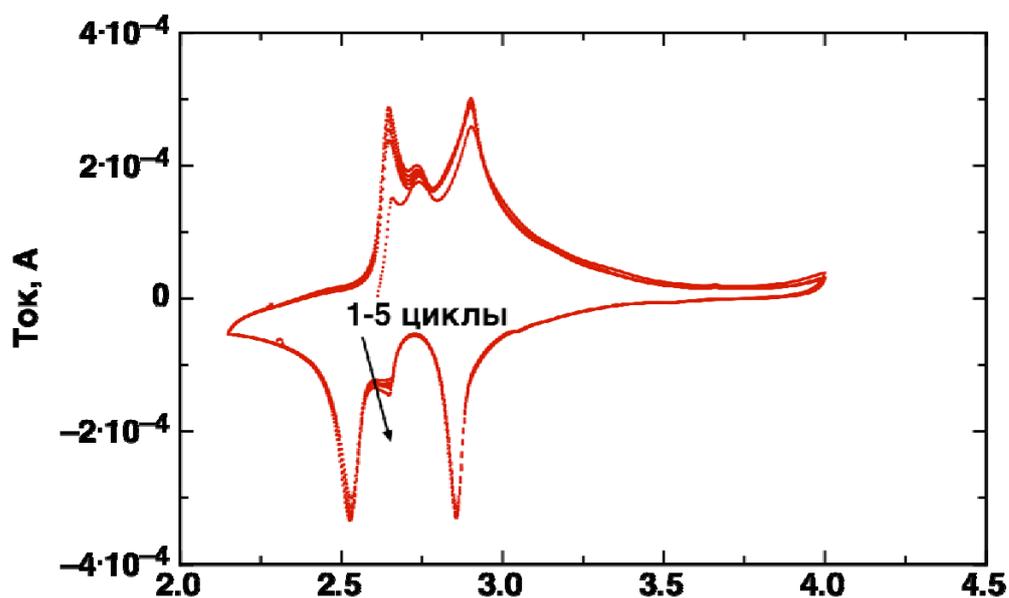
Циклирование производили в интервале от 2 до 4 В, чтобы не происходили необратимые фазовые переходы исследуемого материала, влекущие за собой сильную деградацию и снижение ёмкости материала.

В процессе исследований второй состав показал наилучшие характеристики, результаты измерений которых приведены в настоящей работе.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали с помощью потенциостата ЭЛ-2, разработанного и изготовленного в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.



Электрохимическая ёмкость на 1 г положительного электрода, мАч



Потенциал, относительно литиевого электрода сравнения, В

Электрохимические исследования показали, что в процессе циклирования не только не происходит деградации, что характерно для электродов из оксидов ванадия [8] и обусловлено протеканием необратимых процессов при первоначальной поляризации электрода, но и происходит увеличение ёмкость на 2-3%.

Начальная разрядная ёмкость  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ -электрода составила около 350 мАч.

Пики на дифференциальной кривой отражают процесс внедрения и экстракции лития а также фазовые переходы пентаоксида ванадия.

## **5.Выводы**

- Получены композиты нанолент литированного оксида ванадия и восстановленного оксида графита, выступающего в роли проводящей добавки.
- Проанализированы различные составы катодного материала.
- Обнаружено, что наилучшими свойствами обладает состав со следующим процентным содержанием :  
 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5=73,5\%$ ;  
 $\text{C}_6\text{O}$  и АВ(ацетиленовая сажа) =13,25%
- С помощью циклической развёртки потенциала на различных скоростях определена ёмкость материала, а также его деградация.



Рабочая трехэлектродная ячейка



Прототип промышленной ячейки

## **6. Примечания**

[1] M. Armand & J.-M. Tarascon

«Building better batteries»

[2] <http://www.membrana.ru/particle/11768>

[3] <http://nano-info.ru/post/nanotrubki---material-dlja-akkumuljatorov-budushhjego>

[4] M. Whittingham Lithium batteries and cathode materials // Chemical Reviews - 2004 - **104** - С. 4271-4302.

[5] E.A. Kozawa, K. Fueki Sony's New Lithium Ion Rechargeable Battery: Materials and Performance // JES Battery Newsletter - 1990 - (5).

[6-7] D.M.Itkis, D.A.Semenenko, T.L.Kulova, T.B.Yashuk, A.M.Skundin, E.A.Goodilin, Yu.D.Tretyakov Whiskers of H1-xV8O21 as Material for Positive Electrodes of Lithium-ion Batteries

E.A.Goodilin, D.A.Semenenko, T.L.Kulova, A.M.Skundin, D.M.Itkis, Yu.D.Tretyakov Composite of V2O5 Xerogel with Carbon Nanotubes as Material for Positive Electrodes of Lithium-ion Batteries

[8] Swiatowska-Mrowiecka J., Maurice V. // Electrochim. Acta. 2007. V. 52. P. 5644–5653.

## **7. Список использованной литературы**

1. А.Вест

«Химия твердого тела»

2. M. Armand & J.-M. Tarascon

«Building better batteries»

3. D. Semenenko, D. Itkis, E. Pomerantseva

«Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanobelts for high capacity lithium-ion battery cathodes»

4. А. Скундин

«Литий-ионные аккумуляторы: современное состояние, проблемы и перспективы»

5. M.S. Whittingham

*Lithium batteries and cathode materials*

6. Г. Брауэр

Руководство по неорганическому синтезу т.3

7. M. Whittingham Lithium batteries and cathode materials // Chemical Reviews - 2004 - **104** - С. 4271-4302.

8. E.A. Kozawa, K. Fueki Sony's New Lithium Ion Rechargeable Battery: Materials and Performance // JES Battery Newsletter - 1990 - (5).

9. D.M.Itkis, D.A.Semenenko, T.L.Kulova, T.B.Yashuk, A.M.Skundin, E.A.Goodilin, Yu.D.Tretyakov Whiskers of H1-xV8O21 as Material for Positive Electrodes of Lithium-ion Batteries

10. E.A.Goodilin, D.A.Semenenko, T.L.Kulova, A.M.Skundin, D.M.Itkis, Yu.D.Tretyakov Composite of V2O5 Xerogel with Carbon Nanotubes as Material for Positive Electrodes of Lithium-ion Batteries

11. Swiatowska-Mrowiecka J., Maurice V. // Electrochim. Acta. 2007. V. 52. P. 5644–5653

## **8. Сведения о работе**

Работа была выполнена в лаборатории неорганического материаловедения химического факультета по руководством Т. Ящук, Д.А.Семеновко, Д.М.Иткиса.



Исполнитель данной работы в лаборатории с прототипом ячейки