

Научная статья
УДК УДК 53.044 +
544.6.076.324.4

ШАРЛАЕВ
Андрей Сергеевич

аспирантура, Петрозаводский государственный университет
(Петрозаводск, Россия),
sharlaev-andrew@yandex.ru

ЛАРИОНОВ
Денис Николаевич

бакалавриат, Петрозаводский государственный университет
(Петрозаводск, Россия),
LarionovDenis02@yandex.ru

КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ НАНОНИТЕЙ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ

Научный руководитель:

Березина Ольга Яковлевна

Рецензент:

Казакова Елена Лионовна

Статья поступила: 11.11.2023;

Принята к публикации: 28.11.2023;

Размещена в сети: 01.12.2023.

Аннотация. В статье рассматривается возможность использования нанонитей на основе оксидов ванадия, полученных методом электроспиннинга, в качестве катодного материала литий-ионного аккумулятора. Анализируются электрохимические характеристики катодов, содержащих нанонити с различным содержанием фаз диоксида и пентаоксида ванадия. Показано, что наиболее перспективным материалом для изготовления катодов являются нанонити на основе смеси фаз оксидов ванадия с соотношением 80:20 между количеством ионов V⁴⁺ и V⁵⁺.

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

Благодарности. Исследования были проведены в рамках реализации Программы поддержки НИОКР студентов, аспирантов и лиц, имеющих ученую степень, финансируемой Правительством Республики Карелия, соглашение КГРК-23/28.

Для цитирования: Шарлаев А. С., Ларионов Д. Н. Катодный материал для литий-ионного аккумулятора на основе нанонитей оксидов ванадия // StudArctic Forum. 2023. Т. 8, № 4. С. 197–203.

1. Введение

Современный мир невозможно представить без литий-ионных аккумуляторов. Учёные по всему миру активно ведут поиск новых электродных материалов, которые позволят улучшить характеристики литий-ионных аккумуляторов, а также расширить область их применения.

В работе исследовалась возможность использования различных модификаций нанонитей оксидов ванадия в качестве катодного материала литий-ионного аккумулятора. Для получения нанонитей оксидов ванадия использовался метод электроспиннинга [Хуе : 117], [Kirienko : 15–17], [Berezina : 1361-1363]. В основе лежит методика приготовления ксерогеля оксида ванадия путем растворения порошка V₂O₅ в растворе H₂O₂, описанная в работе Г.С. Захаровой [Захарова : 10].

Нанонити пентаоксида ванадия, полученные методом электроспиннинга, обладают

довольно высоким начальным значением удельной ёмкости – 320 мАчг^{-1} при плотности тока $0,068 \text{ Аг}^{-1}$ в диапазоне потенциалов 1,5 – 4,0 В, однако быстро ее теряют (после 50 циклов удельная ёмкость уменьшается в 2 раза) [Sharlaev : 416]. Быстрая деградация материала связана с несколькими факторами: 1) разрушение внутренней структуры при интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития; 2) растворение материала в электролите.

Для улучшения стабильности катода можно использовать катионное легирование нанонитей пентаоксида ванадия, т.к. внедрение чужеродных ионов в решетку V_2O_5 может регулировать ионную заселенность и электронную структуру основного материала [Liu : 4014-4016]. Ещё одним способом улучшения свойств является повышение концентрации ионов V^{4+} , что приводит к появлению дислокаций и вакансий, которые могут способствовать переносу заряда, обеспечивая более открытую структуру и дополнительные уровни энергии [Armer : 422-426].

2. Основная часть

2.1 Нанонити пентаоксида ванадия, легированные никелем

Для синтеза нанонитей пентаоксида ванадия, легированных никелем, в раствор прекурсора после образования геля добавлялся никель (II) азотнокислый 6-водный. Легирование привело к уменьшению диаметра нитей на 20-25% по сравнению с нелегированными нитями.

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (Thermo Scientific Escalab 250Xi) были получены соединения $\text{Ni}_{0,26}\text{V}_{1,73}\text{O}_5$.

Материал катодов изготавливался по стандартной методике: активный материал перемешивался с углеродной сажей и связующим веществом (PVDF) в соотношении 60:30:10, после чего наносился на алюминиевую фольгу с зазором 150 мкм. Намазки были высушены в вакуумной печи в течение суток и прокатаны на вальцах, после чего были выбиты электроды. Средняя массовая загрузка готовых электродов составила $0,51 \text{ мг/см}^2$.

Ячейки были собраны с литиевой фольгой в качестве анода и полипропиленовой пленкой Celgard 2400 в качестве сепаратора, в качестве электролита использовался 1-молярный раствор LiPF_6 в смеси EC:DEC:DMC (1:1:1).

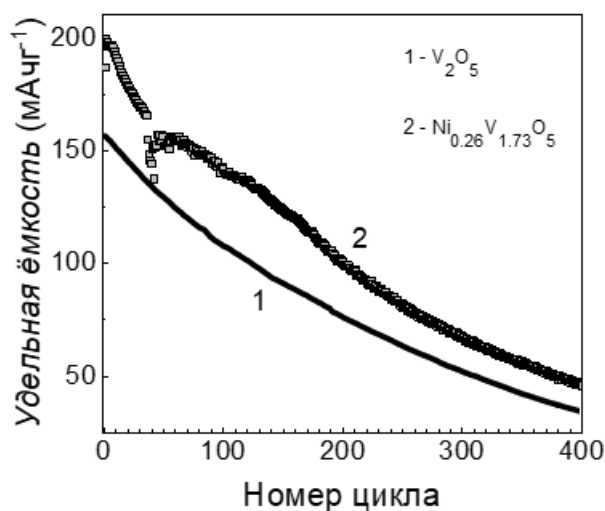


Рис. 1. Результаты гальваностатического заряд-разрядного циклирования: 1 – нанонити пентаоксида ванадия, 2 – нанонити пентаоксида ванадия, легированные никелем

Заряд-разрядное циклирование проводилось в диапазоне потенциалов 2.0 – 4.0 В при плотности тока 0.1 Ag^{-1} . Результаты заряд-разрядного циклирования чистых и легированных никелем нанонитей пентаоксида ванадия представлены на рисунке 1. Общий вид разрядных кривых у легированных и чистых нанонитей пентаоксида ванадия совпадает (наклон графика, остаточная ёмкость в процентном соотношении к изначальной). Такое падение удельной ёмкости, скорее всего, связано именно с растворением материала в электролите.

2.2 Нанонити из смеси фаз оксидов ванадия

Для получения нанонитей из смеси фаз пентаоксида и диоксида ванадия использовался двухэтапный отжиг нанонитей пентаоксида ванадия. Первый этап отжига необходим для удаления полимера и выпаривания излишков воды из нанонитей. На второй этапе отжига добавлялась щавелевая кислота, которая служила восстановителем. За счёт регулирования молярного соотношения между нанонитями пентаоксида ванадия и щавелевой кислотой можно получать нанонити из смеси фаз оксидов ванадия с различным соотношением между ионами V^{5+}/V^{4+} .

Элементный анализ проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа HitachiSU1510, оборудованного EDS спектрометром, позволяющим проводить рентгенофлуоресцентный анализ. Элементный состав полученных нанонитей приведен в таблице и на рисунке 2. Присутствие углерода на энергодисперсионном спектре вызвано использованием углеродного скотча. При расчете атомных долей он был исключен. Присутствие алюминия на энергодисперсионном спектре вызвано использованием алюминиевой подложки при синтезе, однако его концентрация незначительна.

Таблица 1

Результаты элементного анализа нанонитей, полученных при различных соотношениях между нанонитями пентаоксида ванадия и щавелевой кислотой при отжиге

Мол. соотношение 2 к 1		Мол. соотношение 1 к 1	
Хим. элемент	Ат. доля, %	Хим. элемент	Ат. доля, %
O	69,03	O	66,98
V	30,40	V	32,67
Al	0,57	Al	0,35

У первого образца соотношение между количеством атомов кислорода и ванадия – 2,27. Значение 2,27 является промежуточным между расчетным значением для пентаоксида ванадия – 2,5 и диоксида ванадия – 2, что свидетельствует о наличии смеси фаз.

У второго образца соотношение между количеством атомов кислорода и ванадия – 2,05. Значение близко к расчетному значению для диоксида ванадия, что свидетельствует о получении практически чистого диоксида ванадия с присутствием небольшого количества V^{5+} .

Рентгенофазовый анализ проводился с помощью дифрактометра ДРОН-6 в излучении $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

У первого образца (молярное соотношение между нанонитями пентаоксида ванадия и щавелевой кислотой при отжиге 2 : 1) присутствуют линии V_2O_5 , но, кроме этого, определяются другие модификации V_xO_y . Условные концентрации составляют примерно 42,1 % – пентаоксид ванадия, 54,4 % – диоксид ванадия и фазы, близкие к нему (V_4O_9 ,

$\text{VO}_{1,75}$, V_6O_{13}) и 3 % остальные модификации оксидов ванадия. Фазы, близкие к диоксиду ванадия, являются нестабильными и в дальнейшем переходят в диоксид ванадия.

У второго образца (молярное соотношение между нанонитями пентаоксида ванадия и щавелевой кислотой при отжиге 1 : 1) также присутствуют линии V_2O_5 , но условные концентрации составляют примерно 19,1 % – пентаоксид ванадия, 80,9 % – диоксид ванадия и фазы, близкие к нему (V_4O_9 , V_6O_{13}).

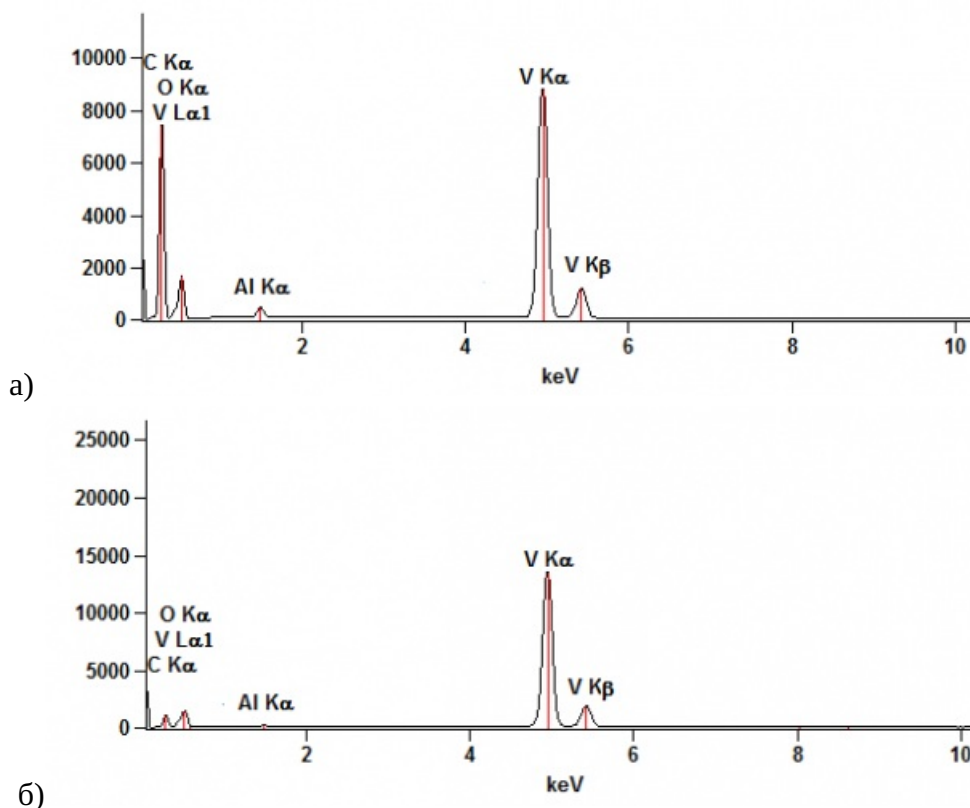


Рис. 2. Результаты элементного анализа нанонитей, полученных при различных молярных соотношениях между нанонитями пентаоксида ванадия и щавелевой кислотой при отжиге: а) 2 : 1; б) 1 : 1

Материал катодов состоял из нанонитей смеси фаз оксидов ванадия, проводящей углеродной сажи (Super P) и связующего вещества (PVDF) в соотношении 60:30:10. Нанонити вместе с проводящей углеродной сажей перетирались в ступке до однородного состояния. Связующее вещество растворялось в N-метилпирролидоне, после чего добавлялось в смесь нанонитей и сажи. Полученная масса наносилась ровным слоем на стальную сетку методом Doctor Blade. Электроды помещались в программируемую печь и отжигались при 120 °C в течение суток для удаления N-метилпирролидона. Для улучшения контакта между материалом катодов и стальной сеткой электроды прокатывались на ювелирных вальцах.

Электрохимические исследования изготовленных катодов проводились в открытой трехэлектродной ячейке, состоящей из рабочего электрода (изготовленные катоды), противоэлектрода (платиновая пластина) и электрода сравнения (серебряный электрод). В качестве электролита использовался 1-молярный раствор LiClO_4 в пропиленкарбонате. Исследования проводились с помощью потенциостата-гальваностата Elins P-20X. Катоды исследовались методами циклической вольтамперометрии и заряд-разрядного циклирования.

Исследования проводились в диапазоне потенциалов от -1,4 В до 1,4 В против серебряного электрода.

Вид вольтамперограмм (рис. 3, 4) совпадает с видом вольтамперограммы для чистых нанонитей пентаоксида ванадия [Sharlaev : 416]. Наблюдаемый анодный пик при высоких положительных потенциалах (1,3 – 1,4 В) может быть связан с побочным процессом окисления, идущим с участием примесей воды в условиях проведения экспериментов в открытой трехэлектродной ячейке.

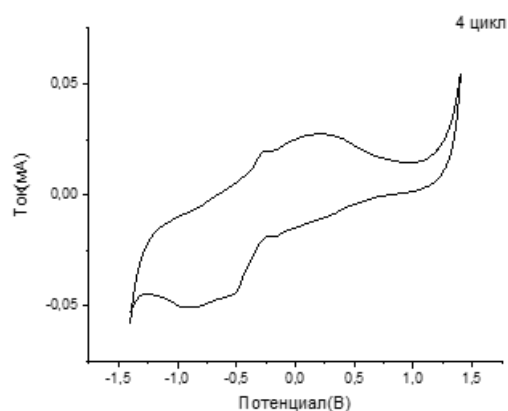


Рис. 3. Вольтамперограммы катода на основе нанонитей из смеси фаз оксидов ванадия с соотношением 80:20 между количеством ионов V^{4+} и V^{5+} при скорости развертки 0,5 мВ/с

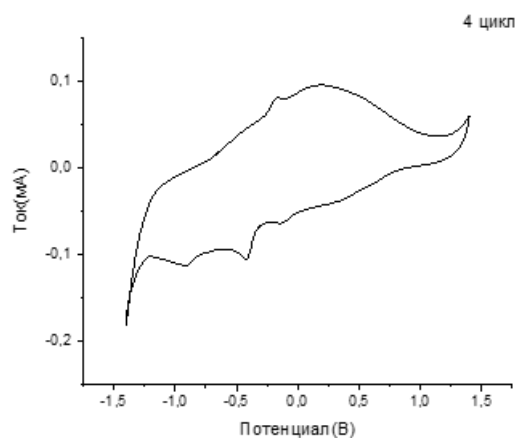


Рис. 4. Вольтамперограммы катода на основе нанонитей из смеси фаз оксидов ванадия с соотношением 50:50 между количеством ионов V^{4+} и V^{5+} при скорости развертки 0,5 мВ/с

На рисунке 5 представлены графики зависимостей удельной ёмкости от номера цикла. Для сравнения на график также нанесена зависимость удельной ёмкости от номера цикла катода на основе нанонитей пентаоксида ванадия.

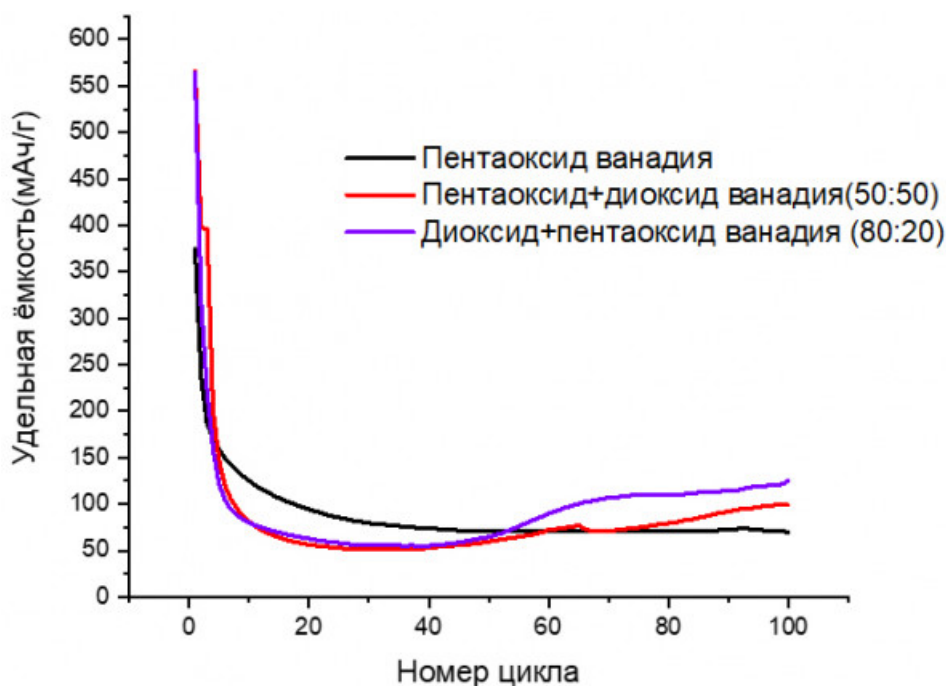


Рис. 5. Графики зависимостей удельной ёмкости от номера цикла всех изготовленных катодов при плотности тока 0,2 А/г, где: чёрный – катод на основе нанонитей пентаоксида ванадия, красный – катод с соотношением 50:50 между количеством ионов V^{4+} и V^{5+} , фиолетовый – катод с соотношением 80:20 между количеством ионов V^{4+} и V^{5+}

Сравнивая катоды с молярными соотношениями 2 : 1 и 1 : 1 при отжиге (соотношения 50:50 и 80:20 между количеством ионов V^{4+} и V^{5+} соответственно), можно отметить их соизмеримую начальную ёмкость (560 мАчг^{-1} и 550 мАчг^{-1} соответственно), после спада рост ёмкости начинается одновременно (с 40-го цикла). Однако, сравнивая удельную ёмкость после 100 циклов заряда-разряда (98 мАчг^{-1} и 125 мАчг^{-1} соответственно), а также относительный прирост ёмкости (92 % и 127 % соответственно), можно отметить что катод на основе нанонитей из смеси фаз оксидов ванадия с соотношением 80:20 между количеством ионов V^{4+} и V^{5+} (молярное соотношение 1 : 1 между нанонитями пентаоксида ванадия и щавелевой кислотой при отжиге) обладает лучшими характеристиками.

3. Заключение

Таким образом, в данной работе рассмотрена возможность использования нанонитей на основе оксидов ванадия в качестве катодного материала литий-ионного аккумулятора. Легирование нанонитей пентаоксида ванадия ионами никеля не привело к улучшению электрохимических характеристик. Повышение концентрации ионов V^{4+} (использование нанонитей на основе смеси фаз оксидов ванадия) улучшает электрохимические характеристики литий-ионного аккумулятора. Наиболее перспективным материалом являются нанонити на основе смеси фаз оксидов ванадия с соотношением 80:20 между количеством ионов V^{4+} и V^{5+} . Для дальнейших исследований необходимо собрать модели аккумулятора монетного типа, а также провести более длительные исследования с большим (более 500-1000) количеством циклов заряда-разряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Захарова Г.С. Интеркалаты оксидов ванадия и нанотрубулены на их основе: синтез, строение, свойства. Автореф. дисс. Екатеринбург, 2007.
- Armer C.F. Electrospun vanadium-based oxides as electrode materials / C.F. Armer, J.S. Yeoh, X. Li, A. Lowe // *Journal of Power Sources*. 2018. Vol. 395. P. 414.
- Berezina O.Ya. Synthesis of Vanadium pentoxide micro- and nanofibers by electrospinning / O.Ya. Berezina, D.A. Kirienko, N.P. Markova, A.L. Pergament // *Technical Physics*. 2015. Vol. 50. P. 1361.
- Kirienko D.A. Vanadium Oxide Thin Films and Fibers Obtained by Acetylacetonate Sol-gel Method / D.A. Kirienko, O.Ya. Berezina, A.L. Pergament, G.B. Stefanovich, A.A. Velichko, V.P. Zlomanov // *Thin Solid Films*. 2015. Vol. 574. P. 15.
- Liu X. V₂O₅-based nanomaterials: synthesis and their applications / X. Liu, J. Zeng, H. Yang, K. Zhou, D. Pan // *RSC Advances*. 2018. Vol. 8. P. 4014.
- Sharlaev A.S. Materials Based on Vanadium Oxide nanofibers for Electrodes in Electrochemical Power Sources / A.S. Sharlaev, O.Ya. Berezina, E.N. Kolobova, V.V. Kondratev // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2022. Vol. 58. No. 5. P. 411.
- Xue Y. Fabrication and Characterization of Aligned Continuous Polymeric Electrospun Nanofibers / Y. Xue, J. Castracane, A. Gadre, J.H. Lee, B. Altemus // *Micro and Nanosystems*. 2009. Vol. 1. No. 2. P. 116.

Physical Sciences

Andrey S. SHARLAEV

postgraduate course, Petrozavodsk State University
(Petrozavodsk, Russia),
sharlaev-andrew@yandex.ru

Denis N. LARIONOV

postgraduate course, Petrozavodsk State University
(Petrozavodsk, Russia),
LarionovDenis02@yandex.ru

CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION BATTERIES BASED ON VANADIUM OXIDE NANOFIBERS

Scientific adviser:

Olga Y. Berezina

Reviewer:

Elena Lyonovna Kazakova

Paper submitted on: 11/11/2023;

Accepted on: 11/28/2023;

Published online on: 12/01/2023.

Abstract. This paper explores the potential of utilizing vanadium oxide nanofibers produced by electrospinning as a cathode material for lithium-ion batteries. The study investigates the electrochemical properties of cathodes containing nanofibers that consist of varying proportions of vanadium dioxide and vanadium pentoxide phases. The findings indicate that the most favorable material for cathode production is nanofibers composed of a blend of vanadium oxide phases, with a V⁴⁺ to V⁵⁺ ion ratio of 80:20.

Keywords: lithium-ion battery, cathode material, nanofibers, electrospinning, vanadium oxides

For citation: Larionov, D. N. Cathode Material for Lithium-Ion Batteries Based on Vanadium Oxide Nanofibers. *StudArctic Forum*. 2023, 8 (4): 197–203.

REFERENCES

Zakharova G.S. *Vanadium oxide intercalates and nanotubulenes based on them: synthesis, structure, properties*. Extended abstract of Doctor's thesis (Chemistry). Yekaterinburg, 2007. (In Russ.)

Armer C.F., Yeoh J.S., et al. Electrospun vanadium-based oxides as electrode materials. *Journal of Power Sources*, 2018, Vol. 395, p. 414.

Berezina O.Ya., Kirienko D.A., et al. Synthesis of vanadium pentoxide micro- and nanofibers by electrospinning. *Technical Physics*, 2015, Vol. 50, p. 1361.

Kirienko D.A., Berezina O.Ya., et al. Vanadium oxide thin films and fibers obtained by acetylacetonate sol-gel method. *Thin Solid Films*, 2015, Vol. 574, p. 15.

Liu X., Zeng J., et al. V₂O₅-based nanomaterials: synthesis and their applications. *RSC Advances*, 2018, Vol. 8, p. 4014.

Sharlaev A.S., Berezina O.Ya., et al. Materials based on vanadium oxide nanofibers for electrodes in electrochemical power sources. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2022, Vol. 58, No. 5, p. 411.

Xue Y., Castracane J., et al. Fabrication and characterization of aligned continuous polymeric electrospun nanofibers. *Micro and Nanosystems*, 2009, Vol. 1, No. 2, p. 116.