

Научная статья
УДК 54.05 + 544.6
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.022

КАТОД АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ

**Андрей Сергеевич Шарлаев¹, Ольга Яковлевна Березина², Денис Николаевич Ларионов³,
Николай Александрович Праслов⁴**

^{1, 2, 3, 4}Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

¹sharlaev-andrew@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9012-5306>

²berezina@petrsu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4055-5759>

Аннотация

Синтезированы нанонити пентаоксида вадания (чистые и легированные никелем) методом электроспиннинга. Чистые нанонити пентаоксида вадания обладают высокой начальной удельной емкостью ($330 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ при плотности тока $0,058 \text{ А/г}$), однако недостаточной стабильностью. Легирование никелем (5 % ат.) привело к уменьшению диаметра на 25 % и улучшению электрохимических характеристик: изначальной емкости в 1,4 раза и стабильности в 1,8 раза.

Ключевые слова:

нанонити, электроспиннинг, пентаоксид вадания, катод, литий-ионный аккумулятор

Для цитирования:

Катод аккумулятора на основе пентаоксида вадания / А. С. Шарлаев [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 129–133. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.022

Original article

BATTERY CATHODE BASED ON VANADIUM PENTOXIDE

Andrey S. Sharlaev¹, Olga Ya. Berezina², Denis N. Larionov³, Nikolay A. Praslov⁴

^{1, 2, 3, 4}Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

¹sharlaev-andrew@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9012-5306>

²berezina@petrsu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4055-5759>

Abstract

Vanadium pentoxide nanofibers (pure and doped by nickel) were synthesized by electrospinning. Pure vanadium pentoxide nanofibers have high specific capacity ($330 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at current density $0,058 \text{ A/g}$), but insufficiently high stability. Nickel doping (5 % at.) led to diameter decrease by 25 % and electrochemical properties improvement: initial specific capacity increased by 40 percent and stability by 80 percent.

Keywords:

nanofibers, electrospinning, vanadium pentoxide, cathode, lithium-ion battery

For citation:

Battery cathode based on vanadium pentoxide / A. S. Sharlaev [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 129–133. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.022

Введение

В современном мире широко распространены устройства, работающие на аккумуляторных батареях (сотовые телефоны, ноутбуки, фотоаппараты, электромобили и др.). В связи с увеличением мощности мобильных устройств, а также их функционала, растет и их энергопотребление. Разработка новых видов аккумуляторных батарей позволит удовлетворить растущий энергетический спрос. Параметры литий-ионного аккумулятора во многом определяются используемыми электродными материалами.

Пентаоксид вадания является одним из перспективных катодных материалов литий-ионного аккумулятора. Он обладает большой теоретической емкостью $294 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$, что выше, чем у используемых в настоящее время материалов. Использование пентаоксида вадания в виде одномерной наноструктуры (нанонити) позволит увеличить электрохимическую активность материала и увеличить его циклическую стабильность.

Результаты

Нанонити пентаоксида вадания были получены методом электроспиннинга [1–3]. В основе лежит методика приготовления ксерогеля оксида вадания путем растворения порошка V_2O_5 в растворе H_2O_2 , описанная в работе [4].

Полученный раствор помещался в установку для электроспиннинга, состоящую из шприцевого насоса (NewEra Syringe Pump NE-300), источника высокого напряжения (ИНВР-30/5). Под действием высокого напряжения нити вытягивались из шприца и осаждались на алюминиевый коллектор. Скорость выдавливания раствора составляла 0,28 мл/ч, напряжение между иглой и коллектором — 17 кВ при расстоянии около 13–14 см.

Синтезированные нанонити отжигались в программируемой вакуумной печи (OTF-1200X) в воздушной среде при температуре 500 °С в течение одного часа. Отжиг необходим для удаления воды и полимера (PVP), используемого в процессе синтеза, а также кристаллизации нанонитей.

Рентгенофазовый анализ (XRD), проведенный на дифрактометре Kristalloflex Siemens 5000 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением (длина волны 1,5418 Å) (рис. 1), показал, что получены нанонити стехиометричного пентаоксида ванадия с орторомбической ячейкой (ICSD № 15984).

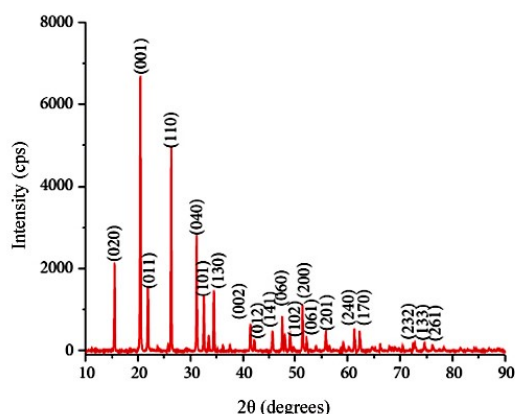


Рис. 1. Дифрактограмма нанонитей пентаоксида ванадия

Фотографии нанонитей (рис. 2) были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа SUPRA 40VP Carl Zeiss. На фотографиях видно, что материал имеет нитевидную структуру. Диаметр синтезированных нанонитей составил 240–270 нм.

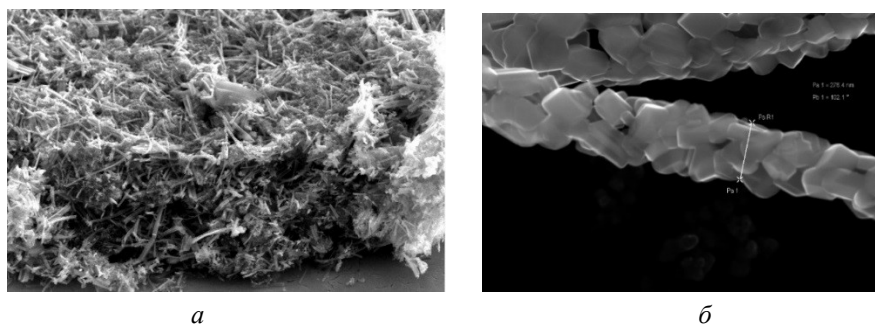


Рис. 2. SEM-фотографии нанонитей пентаоксида ванадия:
a — увеличение 2000х; *б* — увеличение 112000х

Материал рабочих электродов состоял из нанонитей пентаоксида ванадия, проводящей сажи и связующего вещества поливинилиденфторида (PVDF) в соотношении 60/30/10. Нанонити перетирались в ступке и смешивались с проводящей сажей. PVDF растворялся в N-метилпирролидоне, после чего добавлялся в смесь нанонитей пентаоксида ванадия и проводящей сажи. Полученная электродная масса наносилась ровным слоем на алюминиевую фольгу. После этого электроды сушили в вакуумной сушильной камере при температуре 120 °С в течение суток. Сушка необходима для удаления N-метилпирролидона.

Электрохимические исследования проводились с помощью потенциостата-гальваностата Autolab. Предварительные исследования проводились в открытой трехэлектродной ячейке (рабочий электрод —

электрод на основе нанонитей пентаоксида ванадия, противоэлектрод — платиновая пластина, электрод сравнения — серебряный электрод) в атмосфере воздуха. В качестве электролита использовался раствор перхлората лития в пропиленкарбонате.

На вольтамперограмме (рис. 3) наблюдается две основные пары пиков (катодные пики — -23 и -279 мВ, анодные — +353 и +617 мВ). На основании данных, представленных в литературных источниках, они соответствуют процессам обратимой интеркаляции / деинтеркаляции ионов лития с последовательным формированием структур $\text{Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ и LiV_2O_5 [5–7].

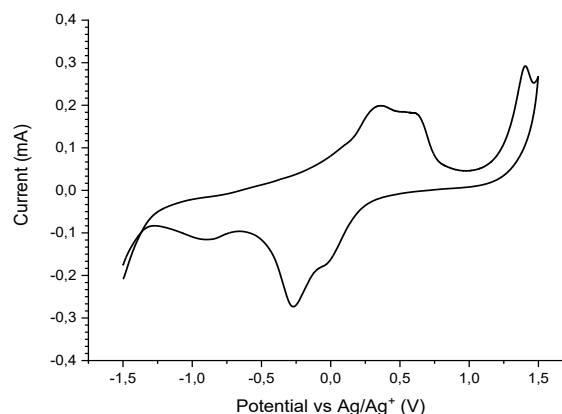


Рис. 3. Вольтамперограмма при скорости развертки 1 мВ/с в открытой трехэлектродной ячейке в атмосфере воздуха

Для исследования стабильности материала была собрана модель аккумулятора монетного типа. Модель собиралась в перчаточном боксе в атмосфере аргона. В качестве анода использовался металлический литий. По результатам заряд-разрядного циклирования (рис. 4) видно, что материал обладает большой изначальной емкостью (порядка $330 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$), однако после 50 циклов емкость уменьшилась практически в два раза. Одним из методов улучшения электрохимических свойств является легирование ионами переходных металлов, которые имеют больший ионный радиус [8].

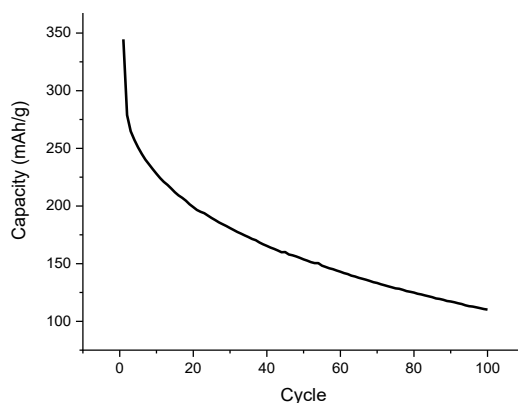


Рис. 4. Зависимость удельной емкости от порядкового номера цикла заряда-разряда

Нанонити пентаоксида ванадия, легированные ионами никеля, были получены методом электроспиннинга. Для получения легированных нитей в раствор прекурсора после образования геля добавлялся никель (II) азотнокислый 6-водный. После легирования диаметр нанонитей уменьшился примерно на 25 % (диаметр нитей составил 180–200 нм).

Рентгенограмма (рис. 5) нанонитей пентаоксида ванадия, легированных никелем, была получена на дифрактометре высокого разрешения Bruker-AXS D8 DISCOVER с излучением CuK_α в диапазоне углов от 0 до 80° . Рентгенофазовый анализ показал, что нанонити представляют собой стехиометричный пентаоксид ванадия с орторомбической ячейкой (ICDD № 07-077-2418). Легирование никелем не отразилось на рентгенограмме.

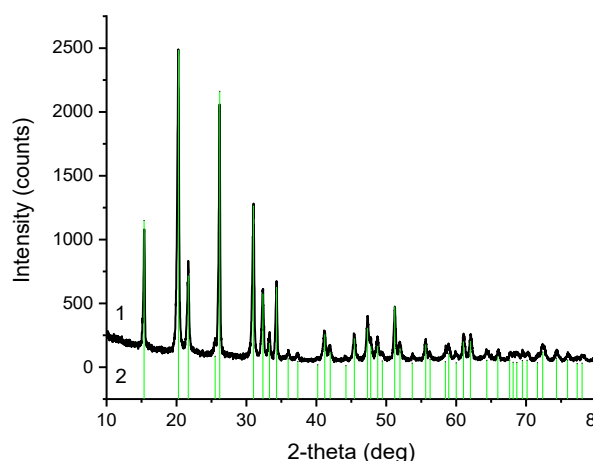


Рис. 5. Дифрактограмма нанонитей пентаоксида ванадия

Элементный анализ, проведенный с помощью сканирующего электронного микроскопа HitachiSU1510, оборудованного EDS спектрометром, показал, что атомное соотношение между ванадием и никелем составило 1 : 18, то есть атомов никеля 5,27 %.

Электродный материал был приготовлен аналогично чистым нанонитям пентаоксида ванадия. На рис. 6 представлено предварительное сравнение стабильности чистых нанонитей пентаоксида ванадия и нанонитей, легированных никелем. Эксперимент проводился в открытой трехэлектродной ячейке в атмосфере воздуха с помощью потенциостата-гальваностата Elins P-20X. Плотность тока при циклическом заряде-разряде составляла 0,2 А/г. Легирование привело к увеличению изначальной емкости почти в 1,4 раза ($330 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ против $235 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$) и стабильности в 1,8 раза (у легированных нанонитей после 100 циклов сохраняется 38 % начальной емкости против 21 % у чистых).

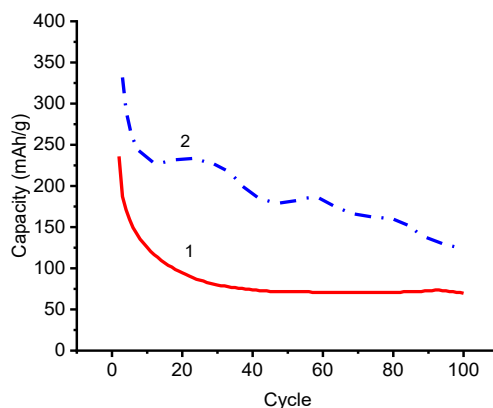


Рис. 6. Зависимость емкости от номера цикла:

1 — чистые нанонити пентаоксида ванадия; 2 — нанонити, легированные никелем

Выводы

Синтезированы чистые нанонити пентаоксида ванадия и нанонити пентаоксида ванадия, легированные никелем (5,27 % ат.). Диаметр чистых нанонитей составил 240–270 нм, легированных — 180–200 нм. Показано, что чистые нанонити пентаоксида ванадия обладают большой начальной удельной емкостью ($330 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ при плотности тока 0,058 А/г), однако быстро ее теряют. Предложен метод улучшения электрохимических свойств — легирование никелем. Предварительные электрохимические исследования в трехэлектродной ячейке в атмосфере воздуха показали, что легирование 5 % ат. приводит к увеличению изначальной емкости почти в 1,4 раза и увеличению стабильности в 1,8 раза.

Список источников

1. Xue Y., Castracane J., Gadre A., Lee, J. H., Altemus, B. Fabrication and Characterization of Aligned Continuous Polymeric Electrospun Nanofibers // *Micro and Nanosystems*. 2009. V. 1 (2). P. 116.
2. Berezina O. Ya., Kirienko D. A., Pergament A. L., Stefanovich G. B., Velichko A. A., Zlomanov, V. P. Vanadium Oxide Thin Films and Fibers Obtained by Acetylacetonate Sol-gel Method // *Thin Solid Films*. 2015. V. 574. P. 15.
3. Berezina O. Ya., Kirienko D. A., Markova N. P., Pergament, A. L. Synthesis of Vanadium pentoxide micro- and nanofibers by electrospinning // *Technical Physics*. 2015. V. 60 (9). P. 1361.
4. Захарова Г. С., Интеркалаты оксидов ванадия и нанотрубулены на их основе: синтез, строение, свойства: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Екатеринбург, 2007. С. 48.
5. Cocciantelli J., Doumerc, J. P. Pouchard M., Broussely M., Labat J. Crystalchemistry of electrochemically inserted $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ // *J. Power Sources*. 1991. V. 34. P. 103.
6. Wang S., Lu Z., Wang D., Li C., Chen C., Yin, Y. Porous monodisperse V_2O_5 microspheres as cathode materials for lithium-ion batteries // *Journal of Materials Chemistry*. 2011. V. 21. P. 6365.
7. Liu P., Wang B., Sun X., Gentle I., Zhao, X. S. A comparative study of V_2O_5 modified with multi-walled carbon nanotubes and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2016. V. 213. P. 557.
8. Wei Y. J., Ryu C. W., Kim K. B. Improvement in Electrochemical Performance of V_2O_5 by Cu doping // *Power Sources*. 2007. V. 165 (1). P. 386.

References

1. Xue Y., Castracane J., Gadre, A., Lee J. H., Altemus B. Fabrication and Characterization of Aligned Continuous Polymeric Electrospun Nanofibers. *Micro and Nanosystems*, 2009, vol. 1, no. 2, p. 116.
2. Berezina O. Ya., Kirienko D. A., Pergament A. L., Stefanovich G. B., Velichko A. A., Zlomanov V. P. Vanadium Oxide Thin Films and Fibers Obtained by Acetylacetonate Sol-gel Method. *Thin Solid Films*, 2015, vol. 574, p. 15.
3. Berezina O. Ya., Kirienko D. A., Markova N. P., Pergament A. L. Synthesis of Vanadium pentoxide micro- and nanofibers by electrospinning. *Technical Physics*, 2015, vol. 60, no. 9, p. 1361.
4. Zakharova G. S., *Interkalaty oksidov vanadia I nanotubuleni na ikh osnove: sintez, stroenie, svoistva: avtoref. dis. [Vanadium oxide intercalates and nanotubulenes based on them: synthesis, structure, properties. Abstract of Dr. Sci. (Chemistry) dis.]*. Yekaterinburg, 2007, 48 p. (In Russ.).
5. Cocciantelli J., Doumerc J. P., Pouchard M., Broussely M., Labat J. Crystalchemistry of electrochemically inserted $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. *J. Power Sources*, 1991, vol. 34, p. 103.
6. Wang S., Lu Z., Wang D., Li C., Chen C., Yin Y. Porous monodisperse V_2O_5 microspheres as cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol. 21, p. 6365.
7. Liu P., Wang B., Sun X., Gentle I., Zhao, X. S. A comparative study of V_2O_5 modified with multi-walled carbon nanotubes and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2016, vol. 213, p. 557.
8. Wei Y. J., Ryu C. W., Kim, K. B. Improvement in Electrochemical Performance of V_2O_5 by Cu doping. *Power Sources*, 2007, vol. 165, no. 1, p. 386.

Информация об авторах

А. С. Шарлаев — аспирант;
О. Я. Березина — кандидат физико-математических наук, доцент;
Д. Н. Ларионов — студент-бакалавр;
Н. А. Праслов — студент-бакалавр.

Information about the authors

A. S. Sharlaev — Postgraduate;
O. Ya. Berezina — PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor;
D. N. Larionov — Bachelor;
N. A. Praslov — Bachelor.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023