

В. А. Плешков, Р. А. Юсупов, С. А. Михеева

СИНТЕНЗ АКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ГЕЛЕВЫХ ЛИТИЙ-ВАНАДАТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Ключевые слова: синтез, гелевый литий-ванадатный аккумулятор.

Химическими источниками тока (ХИТ) называются устройства посредством которых свободная энергия пространственно разделенных окислительно-восстановительных процессов превращается в электрическую энергию [1]. Процесс превращения химической энергии в электрическую энергию в ХИТ называется разрядом. По характеру работы все известные разновидности ХИТ делятся на две группы: гальванические элементы или первичные источники тока и электрические аккумуляторы или вторичные источники тока. Пентаоксид ванадия используется как катодный материал для литиевых аккумуляторов. Поэтому ниже рассматриваются только вторичные источники тока.

Keywords: synthesis, gel lithium batteries vanadatnyh.

Chemical current sources (CCS) is a device through which the free energy of spatially separated redox processes is transformed into electrical energy [1]. The process of turning chemical energy into electrical energy in a hit called discharge. By the nature of all known varieties of HIT can be divided into two groups: the battery cells or primary power sources and electric batteries or secondary power sources. Vanadium pentoxide is used as a cathode material for lithium batteries. Therefore, below we consider only secondary sources of power.

Вторичными ХИТ или электрическими аккумуляторами называются такие источники тока работоспособность которых после разряда может быть восстановлена путем разряда, то есть путем пропускания постоянного электрического тока через аккумулятор в направлении противоположном тому, в котором протекал ток при разряде.

Если разряд аккумулятора вызывает превращение химической энергии в электрическую, а активные вещества переходят при этом в продукты разряда, то заряд аккумулятора, наоборот, превращает электрическую энергию в химическую, а продукты разряда – в первоначальные активные вещества. Термин аккумулятор буквально означает накопитель и употребляется в том смысле, что в нем электрическая энергия накапливается в виде химической энергии, с тем, чтобы быть использованной впоследствии, когда это будет необходимо.

Аккумуляторы состоят из двух электродов, то есть проводников первого рода, разделенных слоем электролита, то есть проводника второго рода.

При разряде источника тока называют отрицательным электродом или анодом тот электрод, на котором происходит процесс окисления, а положительным электродом или катодом – электрод, на котором протекает процесс восстановления. Поскольку процесс окисления сопровождается освобождением электронов, а процесс восстановления, наоборот, то анод может быть назван также донором электронов, а катод - акцептором.

Освобождающиеся на аноде электроны под влиянием разности электродных потенциалов данного источника тока направляются по внешней цепи источника к катоду. Следовательно, разрядный ток источника во внешней цепи будет направлен от катода к аноду.

Из сказанного следует, что один и тот же электрод вторичного ХИТ может являться и анодом и катодом в зависимости от того, подвергается ли источник заряду или разряду.

Литиевый аккумулятор – это ячейка с катодом (прессованные соли марганца, кобальта и др.) и анодом (лития), пространство между которыми заполнено жидким электролитом (растворами солей лития в растворителе) [2]. В процессе работы на литии начинают расти игольчатые кристаллы (дендриты лития). Расстояние между катодом и анодом очень маленькое, около 50 мк, поэтому, как только дендрит «дотягивается» до катода, происходит короткое замыкание и ячейка взрывается. Чтобы этого не случилось, на всех литиевых батарейках между катодом и анодом ставят сепаратор из полипропиленовой пленки, который сам может послужить причиной образования дендридов. К тому же электролит постепенно взаимодействует с литием, поэтому батарейка хранится и служит недолго.

Внимание химиков привлек гель-полимер, пропитанный солями лития. Такой полимер – хороший электролит, поэтому возникла идея использовать его в батарейках.

Гель-полимер испытали в литиевых аккумуляторах. Новизна данного подхода состоит в том, что только полученный на специальном гетерогенном катализаторе гель-полимер приобретает высокую термо- и термостойкость, хорошие пленкообразующие свойства и отлично проводит ток. Оказалось, что они хорошо работают при комнатной температуре и дают высокое начальное напряжение (4 В, а не 1,6-2В, как обычно). Это происходит потому, что полимерный электролит абсолютно инертен по отношению к литию (аноду) и полностью исключает образование на нем дендридов. Более того, они не разрушают катод, и созданный на их основе аккумулятор может храниться до 10 лет. Не теряя электрохимических свойств. Эти аккумуляторы выдерживают более 350 циклов заряда – разряда (на 100% мощности, при токе до 2,5 мА) без малейшего изменения.

Новые слоистые оксиды ванадия получены при комнатной температуре путем электрохимического или химического топотактического окисления в водной среде твердого слоистого $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ [3]. Показано, что структура анионных ковалентных слоев V_3O_8 препятствует переходу от $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ к $\text{M}_y\text{H}_{1-y}\text{V}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Разработано два способа получения дисперсного LiV_3O_8 путем дегидратирования водного геля LiV_3O_8 либо вымораживанием, либо распылением [4]. Получаемые при этом ксерогели подвергли термообработке при различных температурах (150-350°C). Показано, что при 225°C ксерогель подвергается перестройке, образуя материал, аналогичный по структуре LiV_3O_8 , полученному традиционным высокотемпературным методом ($\text{LiV}_3\text{O}_8\text{-T}$). Сопоставлены характеристики $\text{Li}/\text{LiV}_3\text{O}_8$ аккумуляторов, катоды которых изготовлены на основе ксерогелей или $\text{LiV}_3\text{O}_8\text{-T}$. Установлено, что ксерогели обеспечивают повышенную емкость (до четырех атомов лития на молекулу LiV_3O_8), большую скорость разряда и увеличенный срок службы.

Синтезирован оксид ванадия, отвечающий формуле $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1,6-2,3$) и имеющий промежуточную структуру между кристаллической и аморфной [5]. Проведены испытания интеркалируемых литием катодов, изготовленных на основе смеси синтезированного оксида и порошка природного графита. Электрические измерения проводили при комнатной температуре в 1 М растворе LiClO_4 в пропиленкарбонате.

Показано, что при циклировании электрода в интервале напряжений 3,6 и 2,0 В и токе 20 мА/ч удельная емкость электрода составляет 280 Ач/кг.

V_2O_5 используется как катодный материал для литиевых аккумуляторов [6]. Рентгенографическим методом исследовали изменение структуры кристаллов $c-V_2O_5$ при разряде плотностью тока 0,5 мА/см². Катод содержал 80% $c-V_2O_5$, 16% ацетиленовой сажи, 33% политетрафторэтилена, 1% ПАВ и 15% кремний-порошка. При образовании $Li_xV_2O_5$ происходит изменение структуры оксида. В начале разряда имеется $\alpha-V_2O_5$, форма, которая превращается в $\epsilon-V_2O_5$, при $x=0,3$, а затем в $\delta-V_2O_5$, при $x=0,8$.

Разработана конструкция плоского твердотельного аккумулятора на Li -ионах. Структура аккумулятора отвечает схеме $Al, Li_8V_2O_5/Li_3PO_4/V_2O_5, Au$. Вся конструкция формируется методами пленочной технологии на гибкой алюминиевой фольге толщиной 80 мкм. Суммарная толщина всей конструкции < 82 мкм. Аккумулятор может быть циклирован в интервале напряжений от 1 до 3 В. Показано, что при скорости разряда в 10 мкА/см² аккумулятор выдерживает более 5800 зарядно-разрядных циклов [7].

С целью повышения рабочих характеристик вторичных батарей в качестве электролита в них используется физически прочный гель в состав, которого входят: неорганическая соль; соль формулы $Li_x(SO_2R^1)_n$ (I) [R^1 - галогеналкил C_{1-12} ; $n=1-3$; $X=N, C, B, O$ или $C(R^2)_m$, где $R^2=H$ или алкил C_{1-12} ; $m=1-2$]; неводный растворитель из группы циклических карбонатов и полимер, матрица которого состоит из акрилатных мономеров с молекулярным весом более 1000, способных полимеризоваться под воздействием света или при нагревании. Неводный растворитель может содержать 10-15% пропиленкарбоната [8].

Также патентуется рецептура добавки к твердому полимерному электролиту (ТПЭ) литиевого аккумулятора (АК) предупреждающий деградацию компонентов АК в условиях перезаряда. В качестве добавки предлагается использовать $Na-CO$ и 1,2,4-триазола или имидазола. Установлено, что при напряжении на АК 3 В добавка может легко окисляться на аноде, а ее редокс-форма легко восстанавливается на катоде, обеспечивая таким образом транспорт зарядов во внутренней цепи АК. Показано, что в условиях работы АК эффективный коэффициент диффузии редокс-форм добавки составляет $\geq 2,1 \cdot 10^{-8}$ см²/с, что при толщине сепаратора 20 мкм и концентрации добавки ~0,1 М, обеспечивает плотность тока ~0,1 мА/см. Эффективность использования добавок демонстрируется на примере АК системы $Li/Li_{2+x}Mn_4O_9$, в котором использован ТПЭ типа полиэтиленоксидтрифторметансульфонимид лития (в виде раствора в органическом растворителе). Показано, что при рабочей температуре 85°C использование добавок указанного типа обеспечивает эффективное функционирование АК (30 циклов) даже при 150% перехода [9].

Предложен способ модификации оксида ванадия (V), используемого для изготовления катода литиевой батареи. Методом предусмотрено получение оксида формулы $Li_xM_yV_zO_{8-\delta}F_8$, где $0 < \delta < 1$; $0 < y < 0,5$; $1,0 < x < 1,5$; валентность ванадия в соединении $\geq 4,6$; $M=Al, Si, P, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Y, Zr, Nb, Mo, La$ и их смеси путем замещения ионов кислорода и ванадия ионами фтора и вышеперечисленных элементов в кристаллической решетке оксида ванадия в процессе прокаливании. Способ позволил повысить удельную емкость литиевой батареи и предотвратить резкое снижение удельной емкости в процессе снятия зарядно-разрядных циклов. Пример: 1,1 моля $Li-OH$; 0,1 моля LiF , 0,1 моля Ti (изо- PrO)₄ 0,1 моля MoO_3 , 2,8 моля NH_4VO_3 диспергировали в $MeOH$ и измельчали в течение 48 ч. После удаления $MeOH$ сухой остаток нагревали со скоростью 1град/мин до 400 градусов на воздухе и

выдержали при этой температуре 24 ч, затем охлаждали до 20 градусов со скоростью 1 град/мин. Синтезированное вещество измельчали в тонкий порошок и смешивали с сажей и связующим в ТГФ, получая катодный материал состава (% мас.): $\text{Li}_{1,2} \text{V}_{2,8} \text{Ti}_{0,1} \text{Mo}_{0,1} \text{O}_{7,9} \text{F}_{0,9}$ – 81, связующее – 10, сажа – 9. Удельная емкость литиевой батареи возросла от 191 А•ч/кг до 237 А•ч/кг при замене электрода из $\text{Li}_{1,2} \text{V}_3 \text{O}_8$ на электрод из $\text{Li}_{1,2} \text{V}_{2,8} \text{Ti}_{0,1} \text{Mo}_{0,1} \text{O}_{7,9} \text{F}_{0,1}$ [10].

В последние годы быстро совершенствуются литий-ионные батареи благодаря их превосходным характеристикам [11]. Много внимания уделяется оксидам переходных металлов, перспективных в качестве катодных материалов для литий ионных батарей. Кратко описаны структуры и свойства таких катодных материалов, как слоистые LiCoO_2 , LiNiO_2 и шпинели LiMn_2O_4 . Основное внимание уделено процессам получения, структурам и электрохимическим характеристикам литированных оксидов $\text{V-Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ и LiNiVO_4 . Для литий ионных батарей нового поколения с высокими характеристиками перспективными катодными материалами могут стать слоистый материал $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ с высокой энергией и шпинели LiNiVO_4 с высоким напряжением при применении новой усовершенствованной технологии их получения. **Литература**

1. Дасоян, М.А. Химические источники тока / М.А.Дасоян.–Л.: Энергия, 1969. – 587 с.
2. Силинг, С.А. Гель-полимерный электролит для литиевых аккумуляторов /С.А.Силинг // Научно-популярный журнал «Химия и Жизнь-XXI век». –1999. - №9.
3. Legagneur Vanessa. Новы слоистые оксиды ванадия $\text{M}_y\text{H}_{1-y}\text{V}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), полученные окислением прекурсора $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$. New layered vanadium oxides $\text{M}_y\text{H}_{1-y}\text{V}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) obtained by oxidation of the precursor $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ / Legagneur Vanessa, Le Gal La Salle Annie, Verbaere Alain, Piffard Yves, Guyomard Dominique // J. Mater. Chem – 2000. 10, № 12. – С. 2805-2810.
4. West, K. Comparison of LiV_3O_8 cathode materials prepared by different methods / K. West [et al.] // J. Electrochem. Soc.. – 1989. – 143, № 3. – С.820 – 825.
5. Ugaj, M. Evaluation of a new type of vanadium oxide from peroxo-polyvanadate as a cathode material for rechargeable lithium batteries / Ugaj M., Hibino M., Kudo T. // J. Electrochem. Soc. – 1995. – 142, № 11. – С. 3664 – 3668.
6. Yuichi, Sato. In situ XRD study of vanadium pentoxide discharge process / Sato Yuichi, Tokugawa Hideaki, Kobayakawa Koichi, Uchida Isamu // 46th Int. Soc. Electrochem. Annu. Meet. Xiamen, 1995. – С. J – 5 – 08.
7. Библ. 7, США. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado 80 ed.
8. Пат. 60 США, МПК⁷ Н 01 М 10/10 ионный электропроводный полимерный гель и литиевые батареи с ним
9. Пат. 6004698 США, МПК⁶ Н 01 М 6/18 аккумуляторы с твердыми полимерными электролитом, содержащимс добавку-переносчик редокс-типа для защиты от перезаряда
10. Пат. 6004697 США, МПК⁶ Н 0,1 М 4/32 электродный материал из модифицированного оксида ванадия и способ его получения.
11. Liu J Jian-rui. (State Key Laboratory of Solidification. Processing, Northwestern Polytechnical University, Xian Shanxi 710072 China). Dianyuan jishu/Liu Jian-rui, Wang Meng, Yin Da-chuan, Huang Wei-dong//Chin.J. Power Sources.-2001/-25, №4, С.308-311.

© В. А. Плешков – канд. хим. наук, доц. каф. технологии неорганических веществ и материалов КГТУ, vapl@kstu.ru; Р. А. Юсупов – д-р хим. наук, проф. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КГТУ; С. А. Михеева - студ. КГТУ.