

**Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова**  
**Факультет Наук о Материалах**

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА**

**РЕФЕРАТ**

**работы на премию им. Н. Н. Олейникова**

**Работу выполнил студент 4 курса ФНМ**

**Семенов Д. А.**

**Научный руководитель**

**Чл.-корр. РАН проф. Гудилин Е.А.**

**Москва, 2007 г.**

## Содержание:

1. Общая характеристика работы
  - 1.1. Актуальность проблемы
  - 1.2. Цель работы. Методы синтеза и оборудование
2. Экспериментальная часть
  - 2.1. Синтез объектов исследования. Исследование механических свойств композитных материалов. Исследование электрохимических свойств
  - 2.2. Разработка методов нанесения функциональных материалов методом микропечати
3. Обсуждение результатов
4. Выводы

## **1. Общая характеристика работы**

### **1.1. Актуальность проблемы**

В связи с бурным ростом направлений и объёмов электротехнической и портативной продукции сегодняшний рынок нуждается в новых возобновляемых источниках питания. В виду того, что производство современных коммерческих материалы, имеющих множество недостатков, истощает природные ресурсы, тем самым, поднимая спрос и цены на них, что не может положительно сказываться на их доступности и пригодности в современных коммерческих условиях. Острая потребность в этих продуктах затрагивает электропроизводящие и электропотребляющие отрасли промышленности и транспорта, микроэлектроники, медицины, научных исследований, специальной техники. Значительное снижение вредного воздействия на окружающую среду во многом определяются уровнем разработок в области мобильности и функциональности источников энергии. К ключевым направлениям современных разработок следует отнести повышение функциональных характеристик материалов при снижении их себестоимости и уровня воздействия на окружающую среду. Разработка нового поколения электроэнергетического оборудования на базе современных супериниоников с повышенными показателями эффективности, надёжности, безопасности, в несколько раз меньшего по массогабаритам по сравнению с традиционным оборудованием, с практически отсутствующим загрязнением окружающей среды позволит создать принципиально недостижимые в традиционном исполнении виды устройств, широко востребованные в прорывных областях современных науки и техники.

Согласно существующим литературным и патентным данным, наноструктурированные объекты, при условии наличия у них особой кристаллической структуры, обуславливающей смешанную электронно-ионную проводимость, возможности интеркаляции – деинтеркаляции и высокой подвижности ионов во внутренних полостях структуры (межслоевое пространство, туннели и пр.), могут быть использованы для создания электродных и мембранных материалов нового поколения в силу уникального сочетания выдающихся механических свойств, высокой дисперсности (большой площади поверхности) и смешанной проводимости. Действительно, циклы «интеркаляция – деинтеркаляция» при функционировании мембраны или электродного материала сопровождаются существенным изменением параметров решетки и, как правило, образованием микротрещин, деламинированием зерен суперинионных проводников. Поэтому при создании эффективных электродных материалов нового поколения необходимо выполнение жестких мик-

роструктурных требований, к которым относятся высокие прочностные характеристики в сочетании с большой удельной поверхностью электрода, что обеспечивает циклируемость (живучесть) электрода и эффективность его работы. Очевидно, к потенциальным достоинствам таких электродов относятся также возможность легкого придания желаемой формы и дешевизна. Необходимым условием является электрохимическая эффективность подобного материала, в частности, характер потенциалообразующей реакции и емкость. Эти характеристики в основном определяются кристаллографическими и химическими особенностями используемых фаз. В целом, совокупности указанных требований удовлетворяют структуры с малым количеством дефектов такие как вискеры монопленки (слоистые материалы), нановискеры, нанотрубулены, нанокомпозиты, состоящие из элементов, легко изменяющих свою степень окисления (в частности, оксидов d-элементов). Переходные элементы, имеющие переменные степени окисления и находящиеся в различных спиновых состояниях в формируемых ими сложных кристаллических структурах, играют важную роль при создании современных функциональных материалов. Одними из наиболее известных адаптивных химических систем, обладающих к тому же широкой распространенностью и низкой стоимостью, малой токсичностью и экологической безопасностью, являются системы Mn-O, V-O и ряд других, что делает их уникальными объектами настоящей работы.

Актуальность темы связана с потенциально высокой, в ряде случаев - уникальной, эффективностью использования слоистых ксерогелей и бронз ванадия, нановискеров, нанокомпозитов, наноструктурированных систем и гибридных материалов на основе сложных оксидов 3d – элементов в процессах ионного и электронного обмена для создания источников тока с рекордной удельной емкостью, свободной энергией потенциалообразующей реакции, токоотдачей и устойчивостью в циклах заряда-разряда. Развитие подходов наноионики и поиск путей практического применения созданных устройств имеют выход на обширный рынок сбыта в Российской Федерации и в мире, поскольку чрезвычайно широк диапазон устройств и схем их дизайна, использующих принцип прямой генерации электрической энергии за счет протекания химических реакций в химических источниках тока. Большое народнохозяйственное значение напрямую обуславливает важную роль предлагаемой тематики в рамках приоритетного направления «Индустрия наносистем и материалов». Мировые тенденции развития нанотехнологий также в немалой степени опираются на экспериментально-практические

достижения наноионики, поскольку в данной области фундаментальные исследования эффективно промотированы проблемно-ориентированной подоплекой, то есть возможностью создания реальных высокотехнологичных продуктов, что и является конечной мотивации таких исследований.

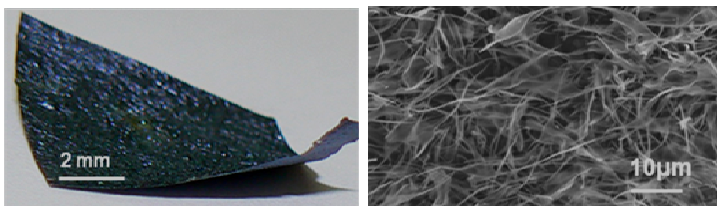
## **2.1. Цель работы. Методы синтеза и оборудование**

Гибридные неорганно-органические материалы на основе ксерогелей, нанотубуленов, вискероов и других форм ванадия являются перспективными материалами для создания аккумуляторных батарей с улучшенными функциональными характеристиками – рабочим потенциалом, ёмкостью, токоотдачей и циклируемостью. В то же время микроструктурированные формы соединений d-элементов представляют все растущий интерес, вследствие химической уникальности этих соединений, а так же бурного развития в последнее время наноионики и нанотехнологий. В связи с этим основной задачей настоящей работы является создание материалов и устройств на их основе - катодных материалов и химических источников тока, с оптимальным балансом механических и электрохимических параметров за счет армирования ксерогеля упрочняющими волокнами (манганитными и ванадиевыми вискерами, обладающими повышенной прочностью, характерной для нитевидных кристаллов, и собственной электрохимической активностью). Для создания высокой удельной пористости и удельной ёмкости при введении армирующего волокнистого компонента использованы новые методы синтеза и сушки ксерогелей, способствующие контролируемому изменению их состава, а также микроструктуры композита. Использование устойчивых наноструктурированных форм d-элементов позволит достичь функциональных и практически важных характеристик, недостижимых для соответствующих макроформ.

В работе впервые разработан метод получения гибридных материалов на основе ксерогеля оксида ванадия (V) и электрохимически активных нитевидных кристаллов с применением методов «мягкой химии» и энергоэкономичных технологий. Дополнительно оптимизированы методики получения образцов с улучшенными катодными и механическими характеристиками за счёт введения органических молекул в матрицу материала. Так же в работе показана принципиальная возможность создания микропечатных компонентов химических источников тока.

Создание гибридных органо-неорганических материалов позволяет принципиально увеличить токоотдачу (изменяется природа материала и принцип протекания электрохимического взаимодействия). Так называемые молекулярные

бронзы или гибридные материалы позволяют обратимо интеркалировать 3 и более ионов  $\text{Li}^+$  в структуру материала (в то время как для промышленных образцов это в лучшем случае 1). Гибридные материалы позволяют решить проблемы, связанные с резким изменением структуры материала, ввиду того, что реакционным ядром может быть не матрица, а активная органическая молекула с целым набором устойчивых степеней окисления. Подобные работы в узких специализациях ведутся в ведущих компаниях мира, в связи с чем доступ к информации очень ограничен, ввиду чего необходимость проведения собственных НИОКР ясна. В открытых литературных источниках и в патентных базах данных не найдено описания процессов использования ксерогельных катодных материалов, армированных электроактивными нитевидными кристаллами. Попытки решения проблемы армирования катодного материала предпринимались, но идея упрочнения электроактивными волокнами высказана и разработана впервые. Простота изготовления гибких электродных материалов, уникальные физико-химические свойства вискеро-повышенная площадь поверхности и циклируемость наряду с вариабельностью разработанной технологии выражают существенное отличие от используемых аналогов – полимерных литиевых источников тока, а также источников тока на основе марганцевых шпинелей и слоистых кобальтитов. Механические свойства и срок службы таких материалов существенно превосходят таковые для аналогов, вследствие отсутствия дефектов и наличия высокой пористости, делающей доступной для ионного обмена весь объем катодного материала (рис. 1).



**Рис. 1. Электродные материалы слева направо: Электродная бумага из вискеро-литий-ванадиевых бронз, пористый композитный материал**

Лидирующие компании-производители химических источников тока в последнее время многократно предпринимают попытки создания устройств на основе наночастиц, но на данный момент реальное их использование лишь косвенное. Примеров создания пленочных или печатных элементов питания, а так же использования гибридных материалов на данный момент не найдено.

Принципиальным моментом данной работы является то, что в основы всей методики ложатся энергоэкономичные методы и безопасны формы материалов. Принципиально исключены летучие и порошкообразные формы 3-d соединений в высоких степенях окисления.

## **2. Экспериментальная часть.**

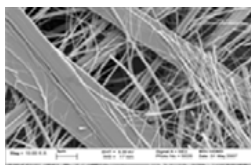
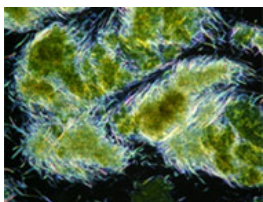
### **2.1. Синтез объектов исследования.**

Коллоидные растворы оксида ванадия(V) для использования в качестве матричного материала были получены ионным обменом (обменом  $\text{Na}^+$  на  $\text{H}^+$ ) с последующей поликонденсацией  $\text{VO}_3^-$  в водном растворе ванадата натрия при подкислении. Образующиеся при этом полимерные формы имеют наилучшее упорядочение [по данным статьи автора]. Для этого пропускали 0,25 М раствор ванадата натрия через колонку с катионитом (Amberlite IR112). Выходящий из колонки раствор окрашивался в желтый цвет. В течение последующих 3-4 часов под действием ультразвука вязкость раствора существенно возрастала за счёт происходящей конденсации ванадиевой формы  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , и коллоидный раствор приобретал темно-красный цвет.

Армирование материала осуществлялось за счёт введения нитевидных кристаллов состава  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  и вискеро ванадиевых бронз состава  $\text{Ba}_{1-x}\text{V}_8\text{O}_{21}$  (фаза описана в [1]. Для роста вискеро ванадиевых бронз применяли хлоридный флюс  $\text{KCl}$ , содержащий заданное количество оксидной шихты (20-50 масс. %). Росту нитевидных кристаллов способствует использование таблетированных образцов или прутков общего состава  $\text{BaMnO}_3$ . Для получения вискеро ванадиевых бронз использовали нагрев со скоростью  $5^\circ\text{C}/\text{ч}$  до  $850\text{-}950^\circ\text{C}$  ( $p_{\text{O}_2}=0.21$  атм.), выдержку в течение 2 дней для изотермического испарения растворителя, и закалку на воздух.

Для химической и морфологической модификации нитевидные кристаллы обрабатывали концентрированной азотной кислотой в течение 48 часов при комнатной температуре с периодическим воздействием ультразвука. В дальнейшем вискеро седиментировали на центрифуге, многократно промывали при комнатной температуре дистиллированной водой до нейтрального pH и отрицательной реакции на хлорид-ион. Сушка производилась в сушильном шкафу при  $\sim 50^\circ\text{C}$ .

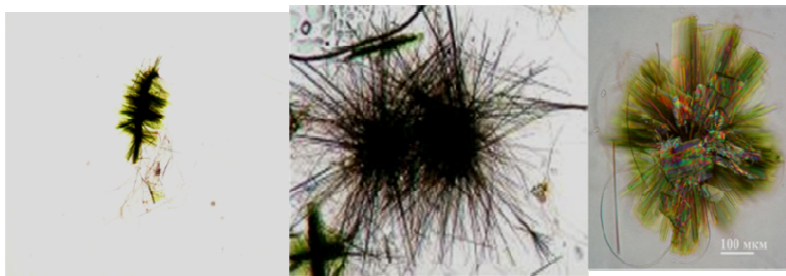
Нитевидные кристаллы  $Ba_{1-x}V_8O_{21}$  были получены с помощью гидротермальной обработки барий-замещенных ксерогелей  $V_2O_5$ . Гели  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  были получены взаимодействием кристаллического оксида ванадия (V) с перекисью водорода по стандартной методике [5]. Полученный вишнево-красный продукт был высушен при  $\sim 50^\circ C$  в течение нескольких часов. Затем пластинки ксерогеля выдерживали в насыщенном растворе нитрата металла ( $Li^+$ ,  $Ba^{2+}$ ) в течение 48



**Рис. 2.** Вискеры литий и барий ванадиевой бронз- уникальных материалов для батарей. Оптическая фотография – 200- кратное увеличение

часов для осуществления ионного обмена, помещали под слоем дистиллированной воды в герметизирующуюся тефлоновую пробирку, заключенную в стальной автоклав, и проводили гидротермальную обработку при  $200-250^\circ C$  в течение 8-48 часов. В результате синтеза получали желто-зеленые нитевидные кристаллы различной морфологии (рис. 2), которые после отделения от маточного раствора и высушивания на воздухе использовали для электрохимических измерений.

Для изменения морфологии кристаллов фазы  $Ba_{1-x}V_8O_{21}$  гидротермальную обработку проводили до окончания стадии полимеризации. При этом наблюдалось образование исходных кристаллов более мелкими иглоподобными вискерами



**Рис. 3.** Вискеры  $Ba_{1-x}V_8O_{21}$  с развитой поверхностью, полученные гидротермальным методом



(Рис. 3). Смешивание вискеро́в с коллоидным раствором геля  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  производили в течение 2-х часов с периодическим воздействием (3 раза по 15 минут) ультразвука для лучшей гомогенизации волокон и коллоидного раствора.

Плёнки композита получали путём высушивания в сушильном шкафу при  $\sim 50^\circ C$  в течение 8 часов 40 мл геля в полистирольной кювете. Толщина образующихся при этом плёнок составляет  $\sim 30-40$  мкм. Ряд образцов был получен с применением сублимационной сушки (нагрев после замораживания в жидком азоте от  $-50^\circ C$  до комнатной температуры при  $p \sim 133 \cdot 10^{-3}$  Па в течение 2 суток).

Содержание воды в полученных пленках устанавливали по результатам термогравиметрического анализа (ТГА) пленок.

Данные оптической микроскопии были получены на металлографическом микроскопе Eclipse 600pol (Nikon). Исследование микроструктуры образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP при ускоряющем напряжении 5-25 кВ. Изображения получали во вторичных электронах при увеличениях до 150000х. Для анализа содержания интеркалируемых катионов в образцах использовали метод рентгеноспектрального анализа (INCA).

Измерение механической прочности композитного материала производили с помощью разрывной машины, состоящей из высокочувствительного тензорнометрического динамометра, датчика удлинения, передатчика механического напряжения на материал и механических контактов. Снятие показаний производилось с помощью тензорнометрической станции Spider 2.0.

Электрохимические катодные свойства при интеркаляции  $H^+$  были исследованы на ячейке с постоянной нагрузкой, состоящей из цинкового порошкового анода, целлюлозной мембраны и исследуемого катодного материала с графитовым токосъёмом. Электролитом служил 5М раствор КОН в ДМСО с небольшим содержанием воды. Содержание графита в неплёночных образцах катодного материала составляло 20%. Масса навески катодного материала варьировалась в интервале 10-50 мг.

Снятие показаний производилось с помощью потенциостата PS-7М (Elins) в потенциостатическом режиме. Прибор был подключен параллельно нагрузке  $R=110$  Ом. Данные были приведены согласно обобщенному закону Ома  $e=U(1+r/R)$ , где  $e$ -разность потенциалов источника,  $R$ -сопротивление нагрузки,  $r$ -сопротивление источника,  $U$ -разность потенциалов на нагрузке.

Для оценки способности исследуемых материалов к электрохимическим процессам внедрения и экстракции лития изготавливали электроды, которые исследовали в традиционных электрохимических ячейках. Активную массу для рабочих электродов готовили смешением 75% активного материала ( $\text{BaV}_8\text{O}_{21}$ ), 20% добавки для повышения электропроводности (ацетиленовой сажи) и 5% связующего (поливинилидендифторида, растворенного в N-метилпирролидоне), с последующей гомогенизацией на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-4Д. Готовую активную массу с помощью скальпеля намазывали на обе стороны токоподвода из никелевой сетки (сетка толщиной 0.05 мм). Для удаления N-метилпирролидона электроды сушили в сушильном шкафу при температуре 90 °С в течение 5 часов. После чего электроды прессовали под давлением 500 кг/см<sup>2</sup> в течение 30 сек. Далее электроды повторно сушили в вакууме при температуре 120 °С в течение 8 часов для удаления следов воды. Количество активного вещества ( $\text{BaV}_8\text{O}_{21}$ ) на электродах размером 1.5 см x 1.5 см, как правило, составляло 7–10 мг.

Противоэлектроды и электрод сравнения готовили путем накатки тонких литиевых полос (литий марки ЛЭ–1) определенной толщины на никелевую сетку с приваренным к ней токоподводом из никелевой фольги.

Испытания электродов (регистрация зарядно-разрядных кривых и циклических вольтамперограмм) проводили в герметичных тефлоновых электрохимических ячейках, содержащих один рабочий электрод ( $\text{BaV}_8\text{O}_{21}$ ), два противоэлектрода и электрод сравнения. Все электроды разделялись сепараторами из пористого полипропилена марки ПОРП (НПО «Уфим», Москва). Такие ячейки достаточно хорошо имитируют условия функционирования гальванических элементов.

Все операции по сборке ячеек проводили в перчаточном боксе с атмосферой аргона. В качестве электролита использовали стандартный электролит ОАО «Литий-элемент» (Саратов), представляющий собой раствор 1 М  $\text{LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбоната (ПК) и диметоксиэтана (ДМЭ) (7:3). Содержание воды в этих электролитах, измеренное по Фишеру (К.Ф. Titration, KF 562 Metrohm), не превышало 50 р.р.м.

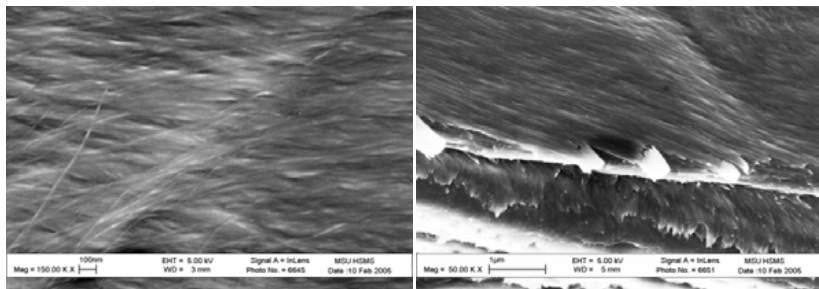
Гальваностатические зарядно-разрядные кривые регистрировали с помощью многоканальной компьютеризированной установки для циклирования, изготовленной в ОАО «Бустер» (г. Санкт-Петербург). Макеты циклировали в интервале потенциалов положительных электродов 1.5–4.0 В при температуре 20 °С. Плотность тока при циклировании составляла 20 мА на 1г  $\text{BaV}_8\text{O}_{21}$ , что соответствовало 0.031–0.045 мА/см<sup>2</sup>.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали с помощью потенциостата ЭЛ-2, разработанного и изготовленного в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Скорость развертки потенциала составляла 0.13 мВ/с.

Для рентгенографических исследований электроды после поляризации тщательно отмывали чистым диметоксиэтаном от остатков электролита и сушили над  $P_2O_5$ . Все эти операции, начиная с демонтажа ячейки, проводили в боксе с атмосферой аргона продукт разложения по данным РФА соответствовал кристаллическому  $V_2O_5$ .

Исследование микроструктуры и контроль химического состава образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP, оснащенный рентгеновским спектрометром для микроанализа (Inca, Oxford Instruments), при ускоряющем напряжении 5-25 кВ. Изображения получали во вторичных электронах при увеличениях до 200 000 $\times$ . Для рентгенофазового анализа и определения параметров решетки использовали дифрактометр Rigaku D/MAX 2500 (Japan) с вращающимся анодом (излучение  $CuK_{\alpha 1}$ , разрешение  $2\theta$  0.01 $^\circ$ , диапазон съемки 3-100 $^\circ$ ).

По данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 4) на поверхности гелей видны удлиненные частицы, соответствующие по размерам "лентам" оксида ванадия, упоминающимся в литературе. На микрофотографиях краев пленок можно видеть слоистую микроструктуру ксерогелей, что по-видимому связано с неравномерностью процесса высыхания гелей. По данным рентгеноспектрального микроанализа на поверхности пленок присутствуют только V и O, что свидетельствует о чистоте полученных образцов.



**Рис. 4** Данные сканирующей электронной микроскопии образцов ксерогелей.

Определения содержание воды в образцах проводилось методом термического анализа. Суммарная потеря массы при нагревании до 500<sup>0</sup>С соответствует составу V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O (n = 1,7 – 2,1), причем данное содержание воды характерно для широкой выборки образцов, синтезированных в данной работе.

По данным ТА можно выделить три стадии превращения образцов при нагревании. При температуре ниже 100<sup>0</sup>С происходит удаление химически несвязанной воды, затем происходит удаление воды, входящей в состав полимерных цепей, что завершается кристаллизацией оксида ванадия при температуре 370-400<sup>0</sup>С.

### **Интеркаляция органических молекул в матрицу ксерогелей.**

#### **Интеркаляция полианилина.**

Получение гибридного материала полианилин-ксерогель V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> проводили выдерживанием пленок ксерогеля в 0.1 М растворе хлорида анилина в течение 12 ч и совместной полимеризацией под действием перекиси водорода на суспензию V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и соли анилина, с последующей сушкой в сушильном шкафу в течение 8 часов. При этом наблюдалось изменение окраски пленок с темно-красной до черно-зеленой. ИК-спектры полученных образцов (рис. 5) содержат полосы поглощения, характерные как для ксерогелей оксида ванадия, так и полианилина. Полимеризация анилина подтверждается наличием полос поглощения, соответствующим атомам азота вторичного амина (~3125см<sup>-1</sup>).

Следует также отметить, что при растворении полученных образцов в растворах щелочей и кислот остается нерастворимая часть, которая, по-видимому, содержит полианилин, который, как известно из литературных данных, не растворим в данных условиях. Это может являться дополнительным доказательством протекания процесса полимеризации анилина. Следует так же отметить, что образцы, полученные совместной полимеризацией, обладают существенно лучшими механическими характеристиками, по сравнению с образцами, полученными ионным обменом, для равных концентраций полианилина.

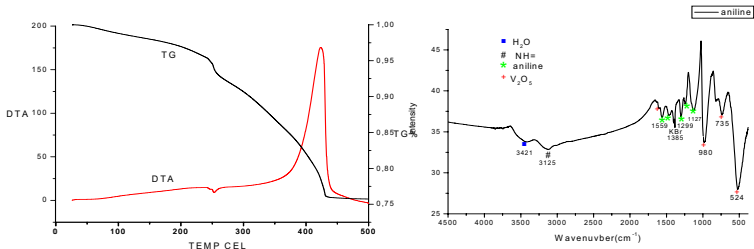


Рис.5 Данные термического анализа и ИК-спектроскопии интеркалированных образцов

При термическом разложении полученных образцов (рис. выше) происходит удаление межслоевой воды с одновременным окислением органического компонента. Данные сканирующей электронной микроскопии (рис. 6) свидетельствуют об изменении микроструктуры поверхности образцов при интеркаляции. Так, на микрофотографиях краев пленок можно видеть значительное огрубление микроструктуры, которое может происходить как за счет изменения объема при интеркаляции органического компонента, так и за счет окислительного характера полимеризации анилина.

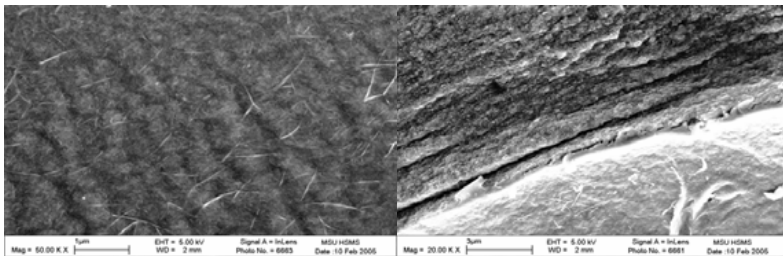


Рис. 6 РЭМ изображения образцов ксерогелей после интеркаляции анилина

## Интеркаляция полиэтиленоксида.

Интеркаляцию полиэтиленоксида в матрицу ксерогеля так же проводили выдерживанием пленок последнего в растворе ПЕО.

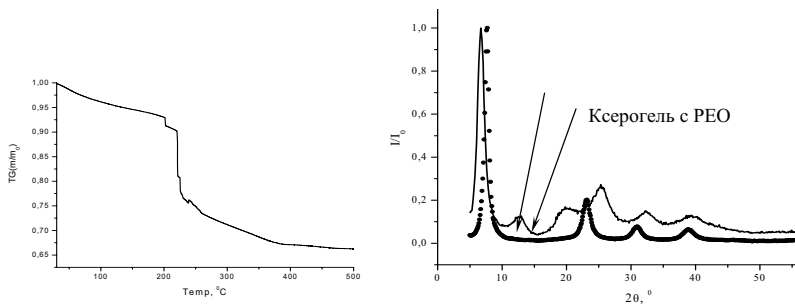


Рис.7 Данные РФА и термического анализа образцов с полиэтиленоксидом.

По данным термического анализа полученных образцов (рис. 7) при нагревании происходит одновременная потеря воды и резкое изменение массы образца за счет окисления органического компонента. Данные рентгеновской дифракции (рис. ниже справа) свидетельствуют об увеличении межплоскостного расстояния ( $d \sim 13 \text{ \AA}$ ) по сравнению с исходными образцами ксерогелей ( $d \sim 11 \text{ \AA}$ ). Такое увеличение может быть доказательством интеркаляции молекул красителя в межслоевое пространство. Увеличение межплоскостного расстояния на  $2 \text{ \AA}$  может нести некоторую информацию об ориентации молекул полимера в оксидной матрице, а именно о том, что плоскость молекул, по-видимому, параллельна слоям полиэдров  $V_2O_5$ .

### Применение методов микропечати.

Для возможности применения химических источников тока при создании гибридных или бифункциональных устройств, была сделана попытка создания планарных электрохимически активных структур с помощью методов микропечати. Для нанесения использовался бытовой струйный принтер. На оптических фотографиях (рис. 8) видны дорожки нанесенного катодного материала (наночастиц  $\text{LiFePO}_4$ , полученных гидротермальным методом по методике [2] и ксерогеля  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )

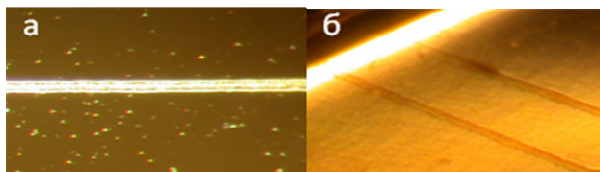


Рис. 8 Оптическая микрофотография «дорожки» катодного материала (а- $\text{LiFePO}_4$  б-ксерогеля  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), нанесенного с помощью микропечати (компонент микропечатного аккумулятора)

### 3. Обсуждение результатов.

Образцы нитевидных кристаллов, полученные в результате гидротермальной обработки, представляли собой наноразмерные нити и сложные микроструктуры, образованные из таких нитевидных кристаллов (Рис. 2, 3). При этом, согласно данным РФА, полученные вискеры обладались слоистой кристаллической структурой (статья автора) и преимущественной укладкой (текстурой), свидетельствующей о близости их морфологии к нанолентам, а не к «игольчатой» форме.

При измерениях электрохимических характеристик было обнаружено, что сразу сборки ячейки и заливки ее электролитом потенциал рабочего электрода составил около 3.45 В, что характерно для электродов из оксида ванадия. Поляризация постоянным катодным током приводила к смещению потенциала  $\text{BaV}_8\text{O}_{21}$ -электрода в отрицательную сторону, что было обусловлено внедрением лития в структуру  $\text{BaV}_8\text{O}_{21}$  с одновременным понижением степени окисления ванадия. Количество электричества в катодном полуцикле соответствовало разрядной емкости. При достижении потенциала рабочего электрода 1.5 В меняли направление поляризующего тока на обратный (анодный). Количество электричества в анодном полуцикле от 1.5 до 4.0 В соответствовало зарядной емкости

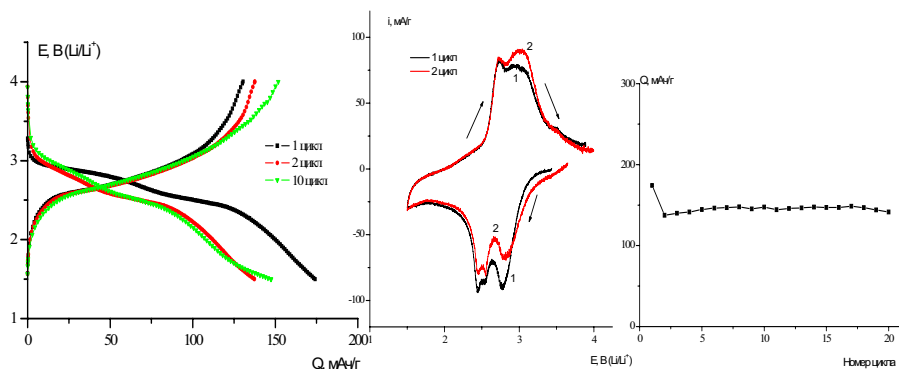
$BaV_8O_{21}$ . При анодной поляризации происходила экстракция лития из структуры  $BaV_8O_{21}$  с одновременным повышением степени окисления ванадия. На рис. ниже представлены зарядно-разрядные кривые  $BaV_8O_{21}$ -электрода. Начальная разрядная емкость  $BaV_8O_{21}$ -электрода составила около 175 мАч/г. На втором цикле емкость уменьшилась до 138 мАч/г, что характерно для электродов из оксидов ванадия [6-10] и обусловлено протеканием необратимых процессов при первоначальной поляризации электрода.

При дальнейшем циклировании разрядная емкость практически не менялась, что свидетельствовало о стабильности электрода при циклировании. На катодной части зарядно-разрядной кривой хорошо различимы две площадки, соответствующие внедрению лития и понижению степени окисления ванадия. На анодной части зарядно-разрядной кривой регистрируется одна продолжительная площадка, отражающая экстракцию лития из  $BaV_8O_{21}$  и повышение степени окисления ванадия.

На рис. 9 представлены циклические вольтамперограммы  $BaV_8O_{21}$ -электрода. Эти кривые являются, по существу, дифференциальной формой зарядно-разрядных кривых. Используемая в данной работе скорость развертки потенциала составляла 0.13 мВ/с, что приблизительно соответствовало 5-ти часовому режиму заряда-разряда в гальваностатическом режиме. На катодной части кривой регистрируются два пика при потенциалах 2.77 и 2.44 В. На анодной части кривой регистрируются ответные пики при потенциалах 2.74 и 3.03 В. Пики на ЦВА (так же как площадки на зарядно-разрядных кривых) отражают процесс внедрения и экстракции лития. Разница между потенциалом анодного пика и потенциалом соответствующего ему катодного пика составляет 0.25 В для первого пика и 0.30 В для второго. Такая разница потенциалов типична для интеркаляционных материалов.

Разрядная емкость, рассчитанная из циклической вольтамперограммы составила 165 и 156 мАч/г для первого и второго циклов, соответственно, что хорошо согласуется с результатами гальваностатического циклирования. Теоретическая разрядная емкость  $BaV_8O_{21}$  в расчете на внедрение одного атома лития в молекулу составляет 30.4 мАч/г (26.8 Ач/881г). Таким образом, разрядная емкость, равная 156 мАч/г, соответствует внедрению в среднем 5.13 атомов лития на молекулу  $Li_{5.13}BaV_8O_{21}$  (т.е. 0.64 атома лития на атом ванадия), при этом степень окисления ванадия меняется от +5 до +4.36. Суммарно процесс внедрения – экстракции лития в  $BaV_8O_{21}$  можно описать уравнением:





**Рис. 9. Электрорхимические характеристики вискеров ванадиевых бронз**  
 $\text{BaV}_8\text{O}_{21} + 5.13 \text{Li}^+ + 5.13 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}_{5.13}\text{BaV}_8\text{O}_{21}$

На рис ниже представлено изменение разрядной емкости  $\text{BaV}_8\text{O}_{21}$ -электрода при гальваностатическом циклировании. Видно, что при циклировании емкость стабильна и со второго по 20 цикл практически не меняется. Неизменность разрядной емкости при циклировании особенно важна для практического использования таких материалов в литиевых аккумуляторах.

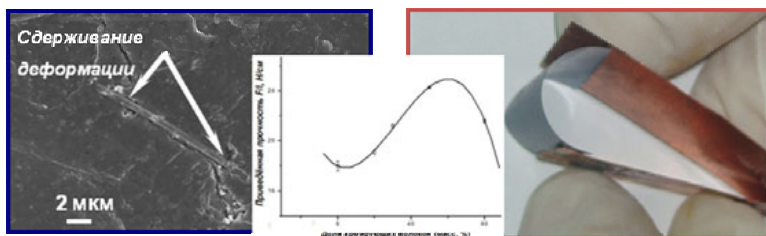
### Композитные материалы.

Данные термического анализа (ТА) полученных пленок позволяют оценить общее содержание воды в образцах. Суммарная потеря массы  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при нагревании до температур  $500^\circ\text{C}$  соответствует составу  $n = 1,7 - 2,1$  для исходного ксерогеля и  $n=1,5-1,8$  для замещенного. Конечный продукт разложения, по данным РФА, соответствовал кристаллическому  $\text{V}_2\text{O}_5$  (ASTM, № 75-457).

Согласно данным РФА, при образовании композита происходит небольшое уменьшение межплоскостного расстояния за счёт частичного удаления из него молекул воды. Добавление вискеров не влияет на локальное упорядочение волокон лиотропной жидкокристаллической системы (ксерогеля) по отношению к исходным плёнкам, т.е., по всей видимости, не должно снижать потенциальной емкости ксерогелевой составляющей.

По данным сканирующей электронной микроскопии на поверхности пленок видны частично упорядоченные, удлинённые, сильно анизотропные частицы, близкие по размерам "лентам" геля пентоксида ванадия [5, 12]. При деформировании такого

композита энергия расходуется на разрыв и “выдёргивание” отдельных вискеро-в из ксерогеля (Рис. 9 слева), что существенно рассеивает энергию и не позволяет деформации распространяться. На Рис. 9 (в центре) приведены данные исследований изменения механической прочности при различных массовых концентрациях армирующих вискеро-в (20, 30, 50 и 80 масс. %). Показано, что наилучшие результаты даёт композит с концентрацией вискеро-в ~50 масс. %.



**Рис. 10 Механические свойства композитных катодных материалов**

На Рис. 11 приведены данные падения потенциала на нагрузке, подключенной к электрохимическому элементу. Потенциал начала разрядки для элементов, содержащих катодную массу «Дюрасел», вискеро-в  $\text{Ba}_8\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ , их протонированную форму и композитный материал соответственно составлял 1.62, 1.4, 1.57, 1.52. Показано, что катодные свойства армирующих волокон и катодного материала превосходят таковые для сходного материала ксерогеля.

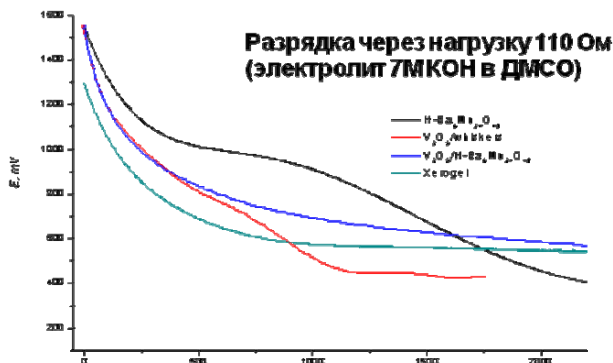


Рис. 11. Разрядные характеристики композитных материалов для модельного процесса интеркаляции  $H^+$

Таким образом, эффективность полученного гибкого катодного материала в прототипах химических источников тока значительно выше, чем для промышленно производимых гальванических элементов, что позволяет сделать вывод о перспективности использования данных материалов в качестве катодных материалов химических источников тока.

#### 4. ВЫВОДЫ

Впервые с помощью гидротермальной обработки замещенных гелей получены как наноленты, так и макроскопические (длиной до 3 мм) электропроводящие нитевидные кристаллы состава  $Va_{1-x}V_8O_{21}$ , обладающие стабильными электрохимическими характеристиками при их тестировании в модельной электрохимической ячейке. Полученные материалы могут быть использованы для разработки новых материалов для вторичных литий-ионных источников тока.

Впервые получен композитный материал на основе ксерогеля пентоксида ванадия и вискеро  $Va_6Mn_{24}O_{48}$  с туннельной кристаллической структурой, обладающий оптимальной комбинацией механических свойств и электрохимических характеристик. Показано, что эффективность данного гибкого катодного материала в прототипах химических источников тока значительно выше, чем для промышленно производимых гальванических элементов

Применены методы мягкой химии для модификации морфологии вискеро ванадиевых бронз и манганитной фазы.

Достигнута высокая пористость образцов катодных материалов, благодаря применению криохимической сушки.

Применены методы микропечати для создания компонентов печатных источников тока.

*Работа поддержана РФФИ (гранты 07-03-00749-а, 07-08-00639-а) и грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МД-1264.2007.3). Автор выражает благодарность Гудилину Е. А. Скундину А.М., Вересову А.Г. за неоценимую помощь в проведении исследований.*

### **Примечание.**

Более подробные данные о синтезе и подготовке описываемых объектов можно узнать в соответствующих статьях автора:

1. Е.А.Померанцева, М.Г.Козлова, Д.А.Семенов, Т.С.Ящук, Е.А.Гудилин, Ю.Д.Третьяков, Использование электрохимически-активной протонированной формы нитевидных кристаллов манганитов  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  с туннельной структурой для получения новых композитных катодных материалов на основе ксерогелей пентоксида ванадия, Альтернативная энергетика и экология, 2007, н.1 (45), с.51-56.

2. D.V.Pyorishkov, A.V.Grigoryeva, D.A.Semenenko, E.A.Goodilin, V.V.Volkov, K.A.Dembo, Yu.D.Tretyakov, Preparation history influence on structural units ordering of vanadium pentoxide xerogel, Dokladi Chem, 2006, v.406, part 1, p.9-13.

3. Д.А.Семенов, Е.А.Гудилин, Получение новых катодных материалов на основе ксерогелей пентоксида ванадия, армированных вискерами состава  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  с туннельной кристаллической структурой, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, (выход в №1/2008г)

4. Dmitrii A. Semenenko, Eugene A. Goodilin, Ekaterina A. Pomerantseva, Alexander G. Veresov, Yuri D. Tretyakov, Flexible cathode materials based on  $\text{V}_2\text{O}_5$  xerogels reinforced with electroactive  $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  whiskers, Mendeleev Commun., 2007, 17, 1–3

5. А.М.Скундин, С.Балахонов, Д.Семенов, Е.А.Гудилин, Б.Р.Чурагулов, Ю.Д.Третьяков<sup>3</sup>, Исследование электрохимического внедрения лития в структуру вискеро на основе барий-ванадиевой бронзы  $\text{BaV}_8\text{O}_{21-x}$ , Защита металлов (В печати, выход в январе 2008г.)

### **Литература**

1. Yoshio Okaa, 1, Takeshi Yaob and Naoichi Yamamotoc // Journal of Solid State Chemistry, Volume 150, Issue 2, March 2000, Pages 330-335, Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of a New BariumVanadium Bronze  $\text{Ba}_{1+x}\text{V}_8\text{O}_{21}$  with a Tunnel Structure
2. Ch.V.Subba Reddy, J.Wei, Z.Quan-Yao, D.Zhi-Rong, Chen Wen, Sun-il Mho, Rajamohan R. Kalluru // J. Power Sources 166 (2007) 244
3. M.Malta, G.Louarn, N.Errien, R.M.Torresi // J. Power Sources 156 (2006) 533

4. A.P. Alivisatos, *Science* 271 (1996) 933)
5. X.Wu., Y.Tao, L.Dong, J.Hong // *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 901
6. D.V.Pyorishkov, A.V.Grigoryeva, D.A.Semenenko, E.A.Goodilin, V.V.Volkov, K.A.Dembo, Yu.D.Tretyakov, Preparation history influence on structural units ordering of vanadium pentoxide xerogel, *Dokladi Chem*, 2006, v.406, part 1, p.9-13.
7. O.A.Brylev, O.A.Shyakhtin, A.V.Egorov, Y.D.Tretyakov // *J. Power Sources* 164 (2007) 868
8. 2. Giorgetti M., Passserini S., Smyrl W.H.// *Inorganic Chemistry*. 2000. V.39. P.1524-1517.
9. 3. Rojas-Cervantes M.L., Casal B., Aranda P.// *Journal of Colloid & Polymer Science*. 2001. V. 279. P.990-1004.
10. 4. Chandrappa G.T., Steunou N., Cassaignon S., Bauvais C., Livage J.//*Catalysis Today*. 2003. V.78. P.85–89.
11. 5. Pelletier O., Davidson P. Borgaux C., Coulon C., Regnault S., Livage J.// *Langmuir*. 2000. V.16. P.5295-5303.
12. 6. Minocci G., Serra A., Tepole A., Capone S.// *Journal of Vacuum Science Technology A*. 1997. V.15(1). P.34-38..