

УДК 621.311

**ВАНАДИЕВЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ
КАТОДЫ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ: ВЛИЯНИЕ
СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ И МОРФОЛОГИИ**

Ларионов Д. Н.¹, студент гр. ПЭм -1 -24, II курс, Шарлаев А. С.², старший
преподаватель КОФ

Научный руководитель Иванов Д. А., д.т.н., доцент каф. ПЭ

¹Казанский государственный энергетический университет
г. Казань

²Петрозаводский государственный университет
г. Петрозаводск

Современные исследования ванадиевых катодов для НИА однозначно свидетельствуют о том, что их электрохимические свойства в меньшей степени определяются стехиометрией, и в гораздо большей — структурным состоянием и морфологией в наномасштабе. Наиболее показательным в этом отношении является прямое сравнение аморфных и кристаллических форм одного и того же соединения. Пионерская работа Uchaker и соавторов наглядно продемонстрировала подавляющее преимущество аморфного V_2O_5 , полученного методом золь-гель синтеза с электрохимическим осаждением, над его кристаллическим аналогом [1]. Аморфный материал показал удельную емкость 241 мА·ч/г, что в два раза превышало емкость кристаллического образца (120 мА·ч/г). Более того, преимущество было не только количественным, но и качественным: аморфный V_2O_5 характеризовался более высоким разрядным напряжением, что привело к увеличению плотности энергии до 625.3 Вт·ч/кг против 282.6 Вт·ч/кг у кристаллической формы, а также продемонстрировал лучшую стабильность циклирования. Авторы дали глубокое физическое объяснение этому феномену. Изотропная, гомогенно разупорядоченная структура аморфного материала обеспечивает легкие, изотропные пути перколяции для ионов Na^+ , устраняя анизотропию диффузии, характерную для кристаллических решеток. Кроме того, в аморфной фазе отсутствуют резкие фазовые переходы первого рода, связанные с перестройкой кристаллической решетки при определенных степенях внедрения; вместо этого происходит плавное изменение состава по механизму, близкому к твердому раствору. Это минимизирует механические напряжения и гистерезис напряжения при заряде-разряде. Более открытый и гибкий каркас аморфного оксида также снижает энергетический барьер для диффузии ионов [1]. Аналогичный принцип работает и в других системах: исследование аморфной фазы натрий-ванадата $Na_{1.5+\gamma}VO_3$ показало, что изотропная природа аморфного материала обеспечивает разнообразные пути для диффузии ионов Na^+ по сравнению с

кристаллическими аналогами, где диффузия сильно анизотропна и ограничена определенными кристаллографическими направлениями. При этом основная структурная единица — цепи тетраэдров VO_4 — сохраняется, обеспечивая структурную стабильность при циклировании [2].

Целенаправленное создание высокоориентированных кристаллических наноструктур с контролируемой морфологией также приводит к улучшению электрохимических свойств. Работа Wang и соавторов, посвященная однослойным нанопластинам VO_2 , является эталонным примером [3]. Материал, синтезированный гидротермальным методом, продемонстрировал высокую начальную емкость $214 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ и, что особенно важно, высокую устойчивость к высоким скоростям разряда, сохраняя $108 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ при плотности тока 500 мА/г . С помощью расчетов из первых принципов было установлено, что рабочий механизм заключается в обратимой интеркаляции/деинтеркаляции натрия между составами $\text{Na}_{0.3}\text{VO}_2$ и NaVO_2 . Ключевым открытием стало то, что слоистая структура материала при этом остается стабильной с минимальным изменением межслоевого расстояния [3]. Это указывает на то, что, уменьшая размер материала в одном или двух измерениях до нанометрового масштаба (в данном случае — получая ультратонкие пластины), можно значительно снизить абсолютные механические напряжения, возникающие при интеркаляции, и предотвратить разрушение частиц. Кроме того, нанопластины обеспечивают чрезвычайно короткие пути диффузии ионов в направлении, перпендикулярном плоскости пластины, и большую площадь поверхности для контакта с электролитом.

Для материалов, которые все же подвержены значительным объемным изменениям, наиболее эффективной стратегией оказалось создание иерархических наноструктур со сложной, часто полой морфологией. Исследования Su и соавторов по иерархическим полым наносферам V_2O_5 задали новый стандарт в этом направлении [4]. Синтезированные ими сферы состояли из оболочки, собранной из первичных нанокристаллов, и внутренней полости. Такая архитектура решает проблему механических напряжений радикально: внутренняя полость служит резервным объемом, в который может расширяться материал при внедрении натрия, подобно воздушной подушке. Это предотвращает разрушение и растрескивание частицы изнутри. Помимо этого, нанопористая структура оболочки обеспечивает высокую проницаемость для электролита и короткие пути диффузии. Авторы не ограничились электрохимическими тестами (емкость около $150 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ и высокая стабильность), но и подтвердили механизм работы с помощью сканирующей электронной микроскопии и, что особенно ценно, моделирования методом конечных элементов (FEM), которое наглядно показало, как полая сферическая форма перераспределяет и снижает пиковые напряжения в материале [4]. В последующей работе та же группа показала, что подобные иерархические сферы V_2O_5 , состоящие из наностержней, могут эффективно работать даже в качестве анодного материала, демонстрируя высокую емкость и стабильность при высоких скоростях, что подчеркивает

универсальность такого морфологического дизайна для смягчения объемных изменений.

Отдельного внимания заслуживают методы синтеза, позволяющие обойти традиционную технологию приготовления паст на основе порошков активного материала, связующего и проводящей добавки. Эти добавки, хотя и необходимы для формирования механически прочного и электропроводящего слоя, являются электрохимически неактивными и снижают общую плотность энергии электрода. Методы прямого электрохимического осаждения позволяют решить эту проблему. В работе Li и соавторов был разработан метод электрохимического выращивания нанокристаллического двумерного V_2O_5 с пористой структурой непосредственно на стальной подложке из водного раствора [5]. Полученный электрод не содержал никаких пассивных компонентов. Оптимизация потенциала осаждения позволила получить материал с увеличенным межслоевым расстоянием (~ 11.6 Å), что благоприятно для интеркаляции крупных ионов Na^+ . Наилучший образец показал не только высокую удельную емкость 220 мА·ч/г, но и исключительную стабильность циклирования, сохранив 92% исходной емкости после 500 циклов. Авторы объясняют этот выдающийся результат сочетанием нанокристаллической природы материала, которая обеспечивает механизм внедрения по типу твердого раствора без разрушительных фазовых переходов, и прямой, прочной адгезией активного материала к токосъемнику, обеспечивающей превосходный электронный контакт и механическую стабильность всего электродного слоя [5].

Дополнительным инструментом тонкой настройки свойств является химическое допирование. Исследование Kim и соавторов показало влияние допирования никелем на свойства нанотрубок оксида ванадия (VO_x NTs) [6]. Было обнаружено, что после катионного обмена аминовых шаблонов на ионы Ni, полученные нанотрубки Ni- VO_x демонстрируют увеличенную начальную емкость и улучшенную скоростную характеристику по всему диапазону токов. Анализ показал, что допирование приводит к увеличению валентности ванадия и, как следствие, к повышению электронной проводимости материала (с $9.23 \cdot 10^{-7}$ См/см до $1.33 \cdot 10^{-6}$ См/см), что благоприятствует процессам интеркаляции Na^+ . При этом структура нанотрубок сохранялась, а изменение межслоевого расстояния было минимальным, что указывает на то, что допирование позволяет улучшить транспортные свойства, не жертвуя структурной целостностью [6].

Анализ современных данных доказывает, что для ванадиевых катодов путь к высоким электрохимическим характеристикам лежит не через простое использование того или иного оксида, а через точечное управление их структурной организацией на разных уровнях. Комбинация аморфного состояния (для изотропной диффузии и подавления фазовых переходов) [1, 2], наноразмерности (для сокращения путей переноса и снижения абсолютных напряжений) [3], сложной иерархической или полой морфологии (для амортизации объемных изменений) [4] и передовых методов синтеза (для

создания оптимальных электродных архитектур) [5] формирует комплексную стратегию, способную преодолеть присущие ванадиевым оксидам ограничения. Полученные знания и разработанные подходы создают прочную основу для дальнейшей оптимизации, в том числе для придания таким материалам свойств морозоустойчивости, где преимущества изотропной диффузии в аморфных фазах и устойчивости к механическим нагрузкам иерархических наноструктур могут проявиться в полной мере.

Список источников

1. Uchaker, E.; Zheng, Y.Z.; Li, S.; Candelaria, S.L.; Hu, S.; Cao, G.Z. Better than crystalline: amorphous vanadium oxide for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. Vol. 2. P. 18208–18214.
2. Venkatesh, G.; Pralong, V.; Lebedev, O.I.; Caignaert, V.; Bazin, P.; Raveau, B. Amorphous sodium vanadate $\text{Na}_{1.5+\gamma}\text{VO}_3$, a promising matrix for reversible sodium intercalation. *Electrochemistry Communications*. 2014. Vol. 40. P. 100-103.
3. Wang, W.; Jiang, B.; Hu, L.; Lin, Z.; Hou, J.; Jiao, S. Single crystalline VO_2 nanosheets: A cathode material for sodium-ion batteries with high rate cycling performance. *Journal of Power Sources*. 2014. Vol. 250. P. 181–187.
4. Su, D.; Dou, S.; Wang, G. Hierarchical orthorhombic V_2O_5 hollow nanospheres as high performance cathode materials for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. Vol. 2. P. 11185–11194.
5. Li, H.-Y.; Yang, C.-H.; Tseng, C.-M.; Lee, S.-W.; Yang, C.-C.; Wu, T.-Y.; Chang, J.-K. Electrochemically grown nanocrystalline V_2O_5 as high-performance cathode for sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2015. Vol. 285. P. 418–424.
6. Kim, H.; Kim, R.-H.; Lee, S.-S.; Kim, Y.; Kim, D.Y.; Park, K. Effects of Ni Doping on the Initial Electrochemical Performance of Vanadium Oxide Nanotubes for Na-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014. Vol. 6. P. 11692-11697.