

## ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА $V_2O_5$ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

© А. В. Шиховцева<sup>1</sup>, Е. Ю. Евщик<sup>1</sup>, В. Г. Колмаков<sup>1</sup>, А. В. Левченко<sup>1</sup>,  
Ю. А. Добровольский<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,  
142432, Московская обл., г.о. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1

<sup>2</sup> Центр водородных технологий АФК «Система»,  
125009, г. Москва, пер. Большой Балканский, д. 20, стр. 1  
E-mail: annapesha@gmail.com

Поступила в Редакцию 25 сентября 2023 г.

После доработки 13 ноября 2023 г.

Принята к публикации 5 декабря 2023 г.

*Оптимизирован состав композитного материала положительного электрода на основе  $V_2O_5$  для литий-ионного аккумулятора за счет подбора полимерного связующего. Определены электрохимические характеристики композитного материала положительного электрода на основе  $V_2O_5$  с добавкой полимерного связующего: поливинилиденфторида, полиакриловой кислоты, полиакрилонитрила, карбоксиметилцеллюлозы и альгината натрия. Электроды, полученные из композитных материалов на основе  $V_2O_5$  с добавкой полиакриловой кислоты в качестве связующего, характеризуются устойчиво высокими значениями емкости ( $290 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ) при заряде нормированным током  $0.1 \text{ С}$  [ток  $\text{С}$  (мА) достаточен для полного заряда электрода массой  $m$  (г) за время  $t = 1 \text{ ч}$ ], а при анодно-катодном циклировании сохраняют значения зарядной емкости около 98% после 60 циклов заряда–разряда.*

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор; пентаоксид ванадия; электродный материал; полимерное связующее

DOI: 10.31857/S0044461823060075; EDN: SZFTQW

Литий-ионные аккумуляторы — химические источники энергии, имеющие широкий спектр применения. До недавнего времени  $\text{LiCoO}_2$  являлся основой положительных электродов литий-ионных аккумуляторов. Однако в произведенных электрохимических ячейках на основе слоистого  $\text{LiCoO}_2$  в процессе заряда и разряда реализуется всего 50% от теоретической емкости материала ( $274 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ) [1]. Причина проста: нестабильность материала при глубоком литировании.

Более высокой емкостью, чем материалы, содержащие  $\text{LiCoO}_2$ , характеризуются материалы на основе  $V_2O_5$ .  $V_2O_5$  способен работать в широком диапазоне потенциалов от 4.0 до 1.5 В, при этом в его структуру может быть внедрено до 3 моль лития на 1 моль оксида. Теоретическая разрядная емкость  $V_2O_5$  в расчете

на внедрение 3 моль лития составляет  $441 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  [2].  $V_2O_5$  обладает высокой обратимой удельной емкостью (около  $300 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ) при внедрении/экстракции ионов лития, однако это составляет лишь 75% от теоретической емкости по причине значительных структурных изменений материала. Кроме того,  $V_2O_5$  является одним из немногих неорганических соединений, которое позволяет создавать различные морфологические модификации, включая ксерогели, гибридные органико-неорганические материалы, нанотрубки и нитевидные кристаллы. Последние исследования показывают, что выбор определенной модификации и оптимизация методов ее получения позволяют решить ключевую проблему, связанную с применением  $V_2O_5$ , — проблему быстрого снижения емкости материала положительного электрода при циклировании.

$V_2O_5$  характеризуется открытой слоистой кристаллической структурой, что позволяет способствовать легкой интеркаляции и деинтеркаляции  $Li^+$  [3]. Однако при глубоком литировании [внедрении в структуру  $V_2O_5$  трех атомов лития ( $Li_3V_2O_5$ )], так же как и в случае с  $LiCoO_2$ , происходят необратимые фазовые структурные изменения в кристаллической решетке  $V_2O_5$  (деформация кристаллической решетки может вызвать растрескивание материала электрода и другие явления, существенно ухудшающие функциональные характеристики), а также снижение потенциала разряда с 3.5 до 1.5 В.  $V_2O_5$ -Содержащие материалы характеризуются плохой стабильностью при циклировании, низким напряжением разряда, низкими проводимостью и коэффициентом диффузии  $Li^+$ , что ограничивает циклируемость при высоких скоростях заряда–разряда [4]. Решить эти проблемы можно при модификации состава электродов на основе  $V_2O_5$ , например, за счет внедрения гетероструктур или легирования катионов в кристаллическую структуру [5]. Однако наиболее дешевым и технологичным вариантом является подбор полимерного связующего, способствующего стабилизации циклирования такого электрода.

Полимерное связующее при незначительном содержании в составе электрода ( $\leq 10$  мас%) должно обладать хорошей адгезией к активным материалам и к металлическому токоподводу, хорошей электронной проводимостью, высокой химической стабильностью, не растворяться в электролите, но в то же время ограниченно набухать в нем [5]. Наиболее часто используется в качестве связующего в электродах для литий-ионного аккумулятора поливинилиденфторид (см., например, [6]). Однако поливинилиденфторид обладает рядом недостатков, среди которых неэкологичность его производства [из-за необходимости использовать при приготовлении электродной суспензии органический растворитель (N-метил-2-пирролидон)], неудовлетворительные механические свойства. В качестве альтернативы поливинилиденфториду могут быть использованы водорастворимые связующие, например полиакриловая кислота [7]. Электроды, полученные из  $V_2O_5$ -содержащих композитных материалов с полиакриловой кислотой в качестве связующего, демонстрировали стабильно высокие значения емкости ( $250 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ) при циклировании на низких скоростях ( $44 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ ) [7].

Также следует отметить возможность одновременного использования полимерного связующего как диспергатора и загустителя при изготовлении электродной смеси и нанесении ее на токоподвод [7], что имеет большое технологическое значение.

Цель работы — исследование электрохимических свойств  $V_2O_5$ -содержащих композитных материалов с различными полимерными связующими.

### Экспериментальная часть

Положительные электроды были изготовлены методом дозирующего лезвия (технология Doctor Blade\*) на основе порошка  $V_2O_5$  (ч.д.а. 99.99%, ООО «Уральский завод химической продукции»). Суспензия (электродная смесь) для изготовления положительного электрода состояла из активного материала ( $V_2O_5$ , ч.д.а. 99.99%, ООО «Уральский завод химической продукции»), ацетиленовой сажи (кат. номер 699640, Sigma-Aldrich) и полимерного связующего в массовом соотношении 80:10:10. Для получения однородной электродной смеси каждое используемое полимерное связующее первоначально смешивали с растворителем (см. таблицу).

Полученные электроды были высушены в сушильном шкафу при температуре  $70^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, после чего прокатаны на вальцах. Далее электроды вырезали в форме дисков диаметром 14 мм и снова сушили при  $120^\circ\text{C}$  в вакуумной печи в течение 1 сут. Электрохимические исследования проводили в двухэлектродных электрохимических ячейках CR2032, собранных в аргоновом перчаточном боксе (MBRAUN). В качестве электролита использовали 1 М раствор  $LiPF_6$  в смеси этиленкарбонат:этилметилкарбонат (1:1 об.:об.) (battery grade, кат. номер 746738, Sigma-Aldrich). В качестве отрицательного электрода использовался металлический Li (99.9%, кат. номер Z29A031, Alfa Aesar).

Полученные электроды исследовали методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического циклирования с помощью многоканального потенциостата фирмы Elins (ООО «Элинс»). Макеты аккумуляторов были исследованы в диапазоне потенциалов 1.5–4 В при температуре  $23\text{--}25^\circ\text{C}$ . Скорость развертки потенциала составляла  $0.1 \text{ mV} \cdot \text{с}^{-1}$ . Скорость заряда–разряда —  $0.1 \text{ C}$  [ток C (mA) достаточен для полного заряда электрода массой  $m$  (г) за время  $t = 1$  ч].

### Обсуждение результатов

На циклической вольтамперограмме композитных материалов на основе  $V_2O_5$  было зарегистрировано

\* Berni A., Mennig M., Schmidt H. Doctor Blade // Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users, 2004. P. 89–92. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-88953-5\\_10](https://doi.org/10.1007/978-0-387-88953-5_10)

Используемые для приготовления электродной смеси на основе  $V_2O_5$ -содержащих композитных материалов полимерные связующие и растворители

Связующее	Растворитель
Поливинилиденфторид (кат. номер 182702-100, Sigma-Aldrich)	(N-Метил-2-пирролидон) (99.5%, кат. номер 328634, Sigma-Aldrich)
Полиакрилонитрил (кат. номер 181315, Sigma-Aldrich)	Дистиллированная вода [получена на аквадистилляторе ДЭ-25М (ООО «Завод «ЭМО»)]
Полиакриловая кислота (кат. номер 323667, Sigma-Aldrich)	
Альгинат натрия (кат. номер PHR1471, Sigma-Aldrich)	
Карбоксиметилцеллюлоза (99.9%, кат. номер A0356280, Acros Organics B.V.B.A.)	Смесь дистиллированной воды и изопропилового спирта (х.ч., АО «База № 1 химреактивов»)

по три доминирующих катодных пика: (рис. 1): при использовании полиакриловой кислоты в качестве связующего при потенциалах 1.85, 2.1 и 3.05 В; карбоксиметилцеллюлозы — 1.7, 1.9, 2.9 В, альгината Na — 1.87, 2.25, 3.2 В. Зафиксированные катодные пики соответствуют процессам фазовых переходов от  $\alpha$ - $V_2O_5$  к  $\epsilon$ - $Li_{0.5}V_2O_5$ ,  $\delta$ - $LiV_2O_5$  и  $\gamma$ - $Li_2V_2O_5$ . На циклической вольтамперограмме материалов с добавками поливинилиденфторида и полиакрилонитрила в качестве связующего было зафиксировано по четыре доминирующих катодных пика: при 1.85, 2.2, 3.11, 3.34 В и 1.87, 2.22, 3.06, 3.34 В соответственно. Пик при 3.34 В образца композитного материала  $V_2O_5$  с добавками поливинилиденфторида и полиакрилонитрила соответствует образованию  $\omega$ - $Li_3V_2O_5$ . Необратимое образование  $\omega$ - $Li_3V_2O_5$  объясняет значительную потерю емкости при дальнейшем циклировании.

$V_2O_5$ -Содержащий композитный материал с полиакриловой кислотой в качестве связующего обладает наибольшей стабильной емкостью разря-

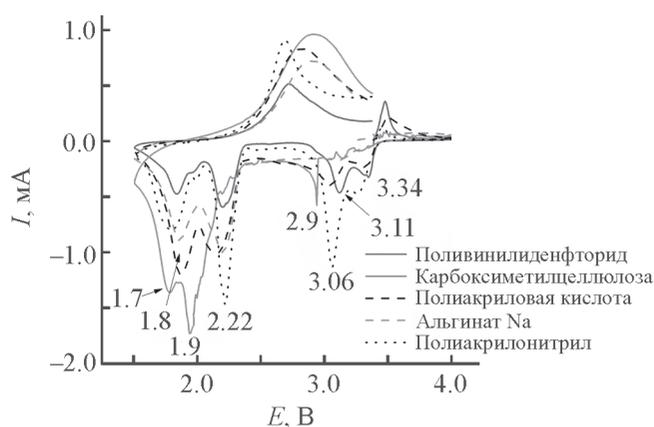


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы  $V_2O_5$ -содержащего композитного материала с различными полимерными связующими.

да  $\sim 290 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  на протяжении 30 циклов с кулоновской эффективностью 99% и выше (рис. 2, а). К 60-му циклу заряда-разряда емкость составила

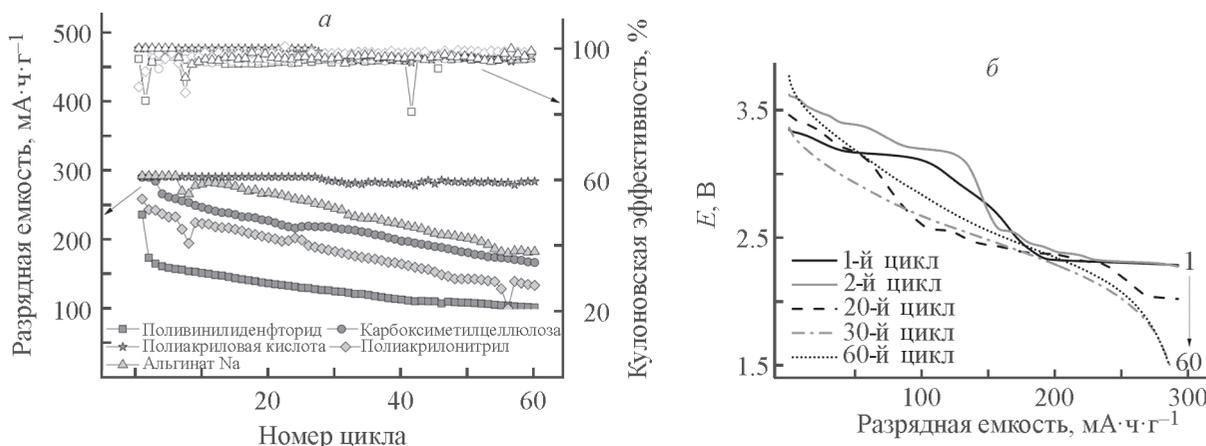


Рис. 2. Изменение разрядной емкости в процессе циклирования  $V_2O_5$ -содержащего композитного материала с добавками различных полимерных связующих (а) и разрядные кривые  $V_2O_5$ -содержащего композитного материала с полиакриловой кислотой в качестве полимерного связующего (б).

Скорость циклирования  $0.1 \text{ C}$  [C (mA) — ток, при котором полностью заряженный электрод массой  $m$  (г) разряжается за  $t = 1 \text{ ч}$ ], диапазон потенциала циклирования 1.5–4 В.

~285 мА·ч·г<sup>-1</sup>, что соответствует 98% сохранения емкости. Начиная с 30-го цикла процесса заряда–разряда образуется аморфная фаза (начальная структура V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) α-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и регистрируется незначительно выраженное падение емкости (рис. 2, б).

Стабилизация V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-содержащего композитного материала с полиакриловой кислотой в качестве связующего может происходить из-за способности полиакриловой кислоты взаимодействовать с частицами V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> благодаря наличию карбоксильных групп, вступающих во взаимодействие с оксидными группами на поверхности V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с образованием гомогенного слоя, который ведет себя как пассивирующая пленка. Кроме того, полиакриловая кислота в качестве связующего имеет способность сохранять целостность ламинированного электрода при длительном циклировании, что приводит к улучшению электрохимических характеристик материала положительного электрода на основе кристаллического V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### Выводы

Наиболее часто используемое полимерное связующее поливинилиденфторид, а также полимерные связующие полиакрилонитрил, карбоксиметилцеллюлоза, альгинат натрия с материалом положительного электрода на основе V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> не показали стабильно высокого результата циклирования (значения удельной емкости ниже 280 мА·ч·г<sup>-1</sup> и имеют тенденцию к непрерывному снижению). В то же время электроды из V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-содержащего композитного материала с полиакриловой кислотой продемонстрировали увеличенный срок службы с высоким сохранением емкости (285–290 мА·ч·г<sup>-1</sup> на протяжении 60 циклов) и кулоновской эффективностью >98%.

Важным преимуществом использования полиакриловой кислоты в качестве полимерного связующего является возможность приготовления электродной смеси на водной основе без использования токсичного и дорогого растворителя N-метил-2-пирролидона, что снижает затраты и воздействие на окружающую среду при производстве литий-ионных аккумуляторов.

### Финансирование работы

Работа выполнена по теме государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

А. В. Шиховцева — концепция статьи, проведение эксперимента по подбору полимерного связующего; Е. Ю. Евщик — обработка и анализ данных, полученных методами гальваностатического циклирования и циклической вольтамперометрии; В. Г. Колмаков, А. В. Шиховцева — изготовление положительных электродов, сборка и тестирование электрохимических ячеек; А. В. Левченко, Ю. А. Добровольский — существенный вклад в концепцию работы, анализ результатов работы.

### Информация об авторах

*Шиховцева Анна Владимировна*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4058-2968>

*Евщик Елизавета Юрьевна, к.х.н.*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3562-8805>

*Колмаков Валерий Германович*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9292-0266>

*Левченко Алексей Владимирович, к.х.н.*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5442-8633>

*Добровольский Юрий Анатольевич, д.х.н.*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2163-6863>

### Список литературы

- [1] *Matthew L., Jun L., Zhongwei C., Khalil A.* 30 years of lithium-ion batteries // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. Iss. 33. ID 1800561. <https://doi.org/10.1002/adma.201800561>
- [2] *Delmas C., Cognacauradou H., Cocciantelli J., Menetrier M., Doumerc J.* The Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system: An overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation // *Solid State Ion.* 1994. V. 69. N 3–4. P. 257–264. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90414-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90414-6)
- [3] *Viswanathamurthi P.* Vanadium pentoxide nanofibers by electrospinning // *Scr. Mater.* 2003. V. 49. N 6. P. 577–581. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(03\)00333-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(03)00333-6)
- [4] *Leger C., Bach S., Soudan P., Pereira-Ramos J.-P.* Structural and electrochemical properties of ω Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.4 ≤ x ≤ 3) as rechargeable cathodic material for lithium batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. N 1. P. A236–A241. <https://doi.org/10.1149/1.1836155>
- [5] *Истомина А. С., Бушкова О. В.* Полимерные связующие для электродов литиевых аккумуляторов. Ч. 1. Поливинилиденфторид, его производные и другие

- коммерциализованные материалы // Электрохим. энергетика. 2020. Т. 20. № 3. С. 115–131.  
<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-115-131>
- [6] Chong J., Xun S., Zheng H., Song X., Liu G., Ridgway P., Wang J. Q., Battaglia V. S. A comparative study of polyacrylic acid and poly(vinylidene difluoride) binders for spherical natural graphite/LiFePO<sub>4</sub> electrodes and cells // J. Power Sources. 2011. V. 196. N 18. P. 7707–7714. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.04.043>
- [7] Moretti A., Maroni F., Nobili F., Passerini S. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes with extended cycling ability and improved rate performance using polyacrylic acid as binder // J. Power Sources. 2015. V. 293. P. 1068–1072. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.150>
-