

УДК 541.136

КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ КСЕРОГЕЛЕЙ ОКСИДА ВАНАДИЯ (V) В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА

В.Л.Волков, В.Ф.Лазарев*, Г.С.Захарова

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия***Уральский государственный технический университет, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 09.10.2001 г.

Рассмотрено современное состояние исследований в области использования ксерогелей оксида ванадия (V) в качестве катодных материалов химических источников тока.

A modern state of research in the field of use of vanadium (V) oxides xerogels as the cathode material of the chemical current sources are reviewed.

Ксерогели простых и сложных оксидов ванадия $V_{2-x}T_xO_{5\pm\delta}\cdot nH_2O$ ($T = Ti, Mo, W, Cr$) обладают комплексом свойств, необходимых для катодных материалов химических источников тока. По сравнению с кристаллическими оксидами ванадия они образуют очень подвижную слоистую структуру, в которую легко интеркалируются различные катионы и молекулы органических растворителей [1, 2]. По своей природе ксерогели, полученные при температурах менее 200°C, являются поливанадатами общей формулы $M_2V_{12-y}T_yO_{31\pm\delta}\cdot nH_2O$, где M – одно-, двух- или трехвалентный ион. На рис. 1 приведена модель

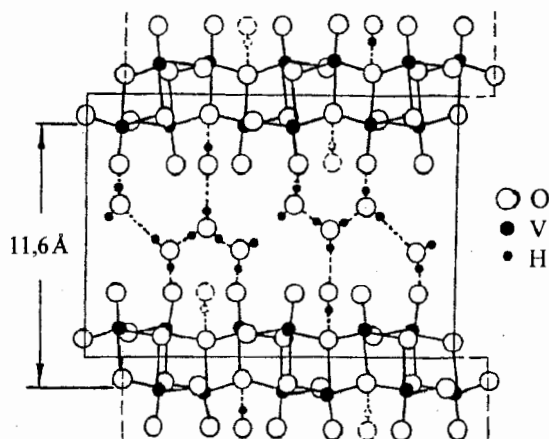


Рис. 1. Модель структуры пленки ксерогеля $H_2V_{12}O_{31}\cdot 9H_2O$
($V_2O_5\cdot 1.67H_2O$)

структуры ксерогеля $H_2V_{12}O_{31}\cdot nH_2O$ ($V_2O_5\cdot nH_2O$), состоящая из слоев V_2O_5 , построенных из двояных плоскостей $VO_{1.5}$, между которыми находятся ионы гидроксония H_3O^+ и молекулы воды [3, 4]. Эти соединения имеют ионно-электронную проводимость, причем ионная составляющая определяется подвижностью катионов M^{n+} , а электронная – количеством ионов четырехвалентного ванадия. Изменяя состав ксерогелей, в пределах одной структуры можно получать материалы с преимущественно ионной или электронной проводимостью [5]. Данные вещества в виде высокодисперсных порошков или пленок обычно получают золь-гель методом. При синтезе больших количеств ксерогеля $V_2O_5\cdot nH_2O$ расплав оксида V_2O_5 выливают в воду, полученный золь V_2O_5 со временем переходит в гель, который обезвоживают при определенных условиях, обеспечивающих нужную поверхность материала [6, 7]. Эффективным методом приготовления ксерогелей поливанадагов является растворение оксидов, гидридов или металлов в перексиде водорода и последующее разложение растворов при нагревании [1, 5]. Заслуживает внимания и гидролиз ванадий-органических соединений [8, 9] и ванадагов щелочных металлов [10], который позволяет получать ксерогели оксидов ванадия и поливанадагов со слоистой структурой, содержащих различное количество четырехвалентного ванадия.

Большое количество публикаций [11–13] посвящено исследованию катодного поведения ксерогелей в химических источниках тока с литиевым анодом (ЛИТ), а в работе [14] рассматривается возможность получения композитов с высокой ионной проводимостью для твердых электролитов. Об обратимом электрохимическом внедрении ионов лития в слоистую структуру ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ впервые сообщалось в работе [15]. Исследования проводили в 1М растворе $LiClO_4$ в пропиленкарбонате. Установлено, что на начальной стадии процесса интеркаляции катионов Li^+ происходит обмен молекул воды на органический растворитель с увеличением межслоевого расстояния в структуре ксерогеля до 21,5 Å. Однако в дальнейшем он вытесняется ионами лития и образуется $Li_{0,4}V_2O_5$. При катодной поляризации ксерогелей зафиксированы соединения $Li_{1,1}V_2O_5$ и $Li_{1,6}V_2O_5$, а в конце внедрения Li^+ слоистая структура ксерогеля начинает разрушаться. По данным [16] стационарный потенциал электрода из $V_2O_5 \cdot 2,2H_2O$ в 1М растворе $LiClO_4$ в пропиленкарбонате относительно металлического лития равен 3,20–3,85 В. В результате выдержки ксерогеля в растворе $LiClO_4$ параметр d_{001} образца изменяется от 11,6 до 16,7 Å, а при катодном литировании уменьшается до 10,4 Å ($x = 0,2$) и в дальнейшем остается без изменения до $x = 0,7$ в $Li_xV_2O_5 \cdot nH_2O$.

Согласно [17], после интеркаляции пропиленкарбоната (PC) образуется соединение $V_2O_5 \cdot 0,1H_2O \cdot 0,3PC$ с $d_{001} = 22,0$ Å, которое уменьшается до 11,0 Å при отношении $Li/V = 0,01$ в ксерогеле. Одновременно с интеркаляцией Li^+ происходит внедрение молекул пропиленкарбоната, что ослабляет взаимодействие ионов водорода межслоевой воды и кислорода ксерогеля. В процессе разряда ЛИТ V^{5+} ксерогеля восстанавливается до V^{4+} [18]. Наилучшие электрохимические характеристики имеет катодный материал, состоящий из 80% ксерогеля и 20% графита. Основное преимущество электрода из ксерогеля оксида ванадия (V) по сравнению с электродом из кристаллического V_2O_5 заключается в одностадийном восстановлении с потенциалом ~3В (относительно металлического лития) и в два раза большей удельной емкости, равной 250 А·ч/кг.

Гальваностатические исследования процесса разряд/заряд литиевой батареи с катодным материалом $V_2O_5 \cdot 1,9H_2O$ и электролитом – 1М раствором $LiClO_4$ в пропиленкарбонате [19] показали, что при отношении $Li/V = 0,16$ источник тока является непerezаряжаемым. При этом образуется стехиометрическая фаза поливанадата лития состава $Li_2V_{12}O_{31,8} \cdot nH_2O$. Дальнейшее электрохимическое внедрение/экстракция ионов лития происходит обратимо в интервале $0,16 < (Li/V) < 0,36$. Максимальное содержание лития при этом очень близко к стехиометрическому в химической формуле $Li_4V_{12}O_{31,8} \cdot nH_2O$, что согласуется с данными [20] о возможном предельном составе поливанадата

со стабильной структурой. Основная слоистая структура ксерогеля при этом сохраняется, хотя одномерный структурный порядок обратимо уменьшается при разряде. Молекулы воды и пропиленкарбоната, локализованные между ванадий-кислородными слоями, играют важную роль в процессе интеркаляции/деинтеркаляции катионов лития. Кулонометрическая эффективность цикла разряд/заряд в области $0,16 < (Li/V) < 0,36$ приближается к 100%.

В результате кинетических исследований [21] определен коэффициент химической диффузии ионов лития как функция состава ксерогеля $Li_{0,3+x}V_2O_5 \cdot 0,2H_2O \cdot PC$, который изменяется в интервале 10^{-8} – 10^{-9} см²/с для $0 < x < 0,2$. Эти величины больше, чем для кристаллического оксида V_2O_5 в области $0 < x < 1$ ($\tilde{D}_{Li} = 10^{-11}$ см²/с). С увеличением содержания ионов лития в ксерогеле ($0,2 < x < 1,3$) их подвижность уменьшается и при $x = 1,3$ $\tilde{D}_{Li}$ становится равной $5 \cdot 10^{-11}$ см²/с. Для $0 < x < 1,3$ ионная проводимость σ_{Li} изменяется от $1,5 \cdot 10^{-6}$ до $1,5 \cdot 10^{-7}$ Ом⁻¹·см⁻¹, что ниже величины электронной проводимости ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$, равной 10^{-5} Ом⁻¹·см⁻¹ при комнатной температуре. Согласно гальваностатическим исследованиям, проведенным при плотности тока 0,05 мА/см², начальная удельная емкость батареи, равная 100 А·ч/кг, постепенно уменьшается до 80% после 15 циклов и до 70% после 30 циклов разряд/заряд.

Анализ процессов интеркаляции/деинтеркаляции ионов Li^+ в электрохимической ячейке $Li | \text{полиэтиленоксид} + LiCF_3SO_3 | V_2O_5 \cdot nH_2O$ позволил установить, что электрохимические характеристики катодов из ксерогелей зависят от степени их гидратации [8, 22]. При неполном удалении слабосвязанной воды (сушка при 100°C в вакууме) в ксерогель внедряется 1,5Li на V_2O_5 . После термообработки при 300°C на воздухе при потенциале больше 1,5 В интеркалируется 2Li на V_2O_5 , что соответствует удельной энергии ЛИТ 730 Вт·ч/кг. Многократное циклирование данного образца не изменяет его структуру и электрохимические свойства. Для улучшения объемных свойств ксерогелей $V_2O_5 \cdot nH_2O$ как катодных материалов используют добавки углерода [23]. При этом удельная поверхность $V_2O_5 \cdot 0,5H_2O$, равная 2,5 м²/г, увеличивается до 3,6 м²/г и 4,9 м²/г для образцов, содержащих 10 и 20% порошка графита соответственно. Коэффициент диффузии лития в таких материалах изменяется в интервале 10^{-7} – 10^{-9} см²/с при увеличении x в $Li_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ от 0,2 до 2,6. Он хорошо циклируется в гальваностатическом режиме интеркаляции/деинтеркаляции лития между 1,5 и 4 В, катодном токе 0,625 мА/см² и анодном – 1,25 мА/см². Время между анодным и катодным полуциклами составляло 5 ч, а напряжение деинтеркаляции лития равнялось 4 В. Максимальная удельная емкость источника тока достигала 300 А·ч/кг. При использовании в качестве добавки к ксерогелю $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n = 1,6$ – $2,3$)

природного графита, циклировании в интервале 3,6–2,0 В током 20 мА/г V_2O_5 удельная емкость источника тока составляет 280 А·ч/кг [24].

Интересные результаты получены при использовании аэрогелей $V_2O_5 \cdot 0,5H_2O$ в качестве катодных материалов источников тока с литиевым анодом [25–27]. Суперкритическое высушивание геля позволяет получать аморфный образец с удельной поверхностью до 450 м²/г [27] и пористостью более 2,3 см³/г, который представляет собой сильно связанную сетку из оксида ванадия (V). Химическим или электрохимическим методом в него может быть интеркалировано до четырех ионов лития на 1 моль V_2O_5 . Этот материал позволяет получить удельную мощность 1600 Вт·ч/кг, что значительно больше, чем при использовании любого другого оксида ванадия [26]. В более поздней работе [27] химическим литированием аэрогеля получено самое высокое содержание ионов лития, соответствующее формуле $Li_{3,8}V_2O_5$. Это достигнуто благодаря большой поверхности аэрогеля, равной 450 м²/г. На циклической кривой напряжение – состав химически литированного аэрогеля имеется широкое плато, простирающееся до 5,8 ионов лития на 1М V_2O_5 .

Очень перспективным является использование пленок ксерогелей $V_2O_5 \cdot nH_2O$ для микроисточников тока плоской конструкции с хорошей циклируемостью [28]. Структура и электрохимические свойства пленок существенно зависят от методов их приготовления. Для пленок ксерогелей $V_2O_5 \cdot 0,5H_2O$, полученных центрифугированием, интеркаляционная емкость по литию достигает величины, равной 3,3Li⁺ на 1М V_2O_5 [29, 30]. Они характеризуются высокой обратимостью по литию в интервале 3,5–1,6 В при совместной интеркаляции его с молекулами пропиленкарбоната. Удельная электрическая энергия для таких материалов равна 1133 Вт·ч/кг.

В работах [23, 31] отмечено, что степень интеркаляции ионов лития в ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ зависит от морфологии пленок, которую можно изменять путем добавления порошка углерода при синтезе геля. Эту же задачу можно решить путем увеличения электронной проводимости ксерогеля в результате добавки порошка серебра или меди в гель [32, 33]. Тонкие пленки таких композитов получены с молярным отношением М/V = 0,005–5 (М = Ag, Cu). Установлено, что электронная проводимость ксерогеля при этом увеличивается на 2–3 порядка. Количество внедренного лития достигает 4Li⁺ на 1 М V_2O_5 , и он обратимо с очень высокой скоростью интеркалируется в композит. В случае М = Сг катоды из $V_2O_5 \cdot nH_2O$ хорошо обратимы при циклировании и их емкость не снижается после 450 циклов [33]. Транспорт ионов лития в пленках ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$, полученных центрифугированием геля на подложке из смешанного оксида индия и олова, высушенных в вакууме при 130°C (n = 0,5) и 270°C (n = 0,1) изучен [34]. Отмечено, что интер-

каляция лития в пленку, высушенную при 270°C, лимитируется реакцией на поверхности раздела электролит (1М LiClO₄ в пропиленкарбонате) | электрод ($V_2O_5 \cdot nH_2O$). В случае, когда пленка высушена при 130°C, лимитирующей стадией является транспорт лития в ксерогель. Химическая диффузия ионов Li⁺ при этом уменьшается от 10⁻¹⁰ до 10⁻¹² см²/с, а электродный потенциал изменяется от 3,0 до 2,2 В. В результате прокаливании пленки ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ при 550°C она переходит в кристаллическое состояние V_2O_5 [35]. При циклировании наблюдаются структурные изменения этого материала и по своим электрохимическим характеристикам он хуже, чем исходный ксерогель.

Наноконпозиты, состоящие из полианилиновых цепочек (C₆H₄N), интеркалированных в ксерогель оксида ванадия (V), также могут быть использованы как катодные материалы в ЛИТ [36, 37]. Электрохимические характеристики композитов (C₆H₄N)_xV₂O₅ (x = 0,35–0,40), отожженных в кислороде при 150°C и обработанных пероксидом водорода с целью окисления восстановленного ванадия, приведены в работе [36]. Межслоевые расстояния в структуре данных соединений равны 13,72 и 14,01 Å соответственно, электропроводность их порядка 10⁻³ Ом⁻¹·см⁻¹ и обусловлена подвижностью ионов лития между V-O слоями. Внедрение Li⁺ обратимо даже после глубокого восстановления композита, соответствующего интеркаляции 3Li⁺, а диффузия последнего является более глубокой, чем в $V_2O_5 \cdot nH_2O$. При плотности тока 10 мкА/см² изменение потенциала находится в интервале 3,8–1,8 В, и удельная емкость равна 370 А·ч/кг. Композиционный материал (C₆H₄N)_{0,6}V₂O₅·0,3H₂O без окисления имеет электропроводность 0,09 Ом⁻¹·см⁻¹ и d₀₀₁ = 14,14 Å на 15-й день после синтеза [37]. Удельная емкость этого соединения, равная 161 А·ч/кг, увеличивается до 302 А·ч/кг после отжига ксерогеля в атмосфере кислорода при 80°C в течение 5 ч. Повышение температуры отжига образца подавляет электрохимическую активность полианилина в композиционном материале.

Наноконпозиты полипиррол/ксерогель оксида ванадия (V) в качестве катодных материалов для ЛИТ рассматриваются в публикациях [38–40]. Суперкритическое высушивание ксерогелей позволяет получать материалы с большой удельной поверхностью (150–257 м²/г) и плотностью 0,1–0,2 г/см³ [38]. Интеркаляция лития в эти композиты сильно зависит от концентрации окислителя, например Fe(NO₃)₃, при их синтезе [40]. Для соединения (PPy)_{0,8}V₂O₅, полученного без окислителя, удельная емкость равна 240 А·ч/кг при внедрении 3Li⁺. Композит, синтезированный в условиях солевого состава с отношением Рy:V = 1 и Fe:V = 0,05, имеет удельную емкость 180 А·ч/кг при внедрении 2,8Li⁺. С увеличением содержания полипиррола до (PPy)_{8,5}

и отношения Fe:V до 2 удельная емкость ксерогеля снижается до 25 А·ч/кг, а количество интеркалированного лития – до 1,8.

Высокоэнергетические батареи могут быть изготовлены на основе процесса интеркаляции катионов Mg^{2+} , Zn^{2+} и Al^{3+} в ксерогель оксида ванадия (V). К такому выводу пришли авторы работы [41] в результате изучения электрохимической системы $Li|0,1M \text{ раствор } M^{n+}(CF_3SO_3)_n \text{ в пропиленкарбонате } |M_xV_2O_5 \text{ (аэрогель), где } M = Mg, Zn, Al$. Для магния при разности потенциалов $Li|Li^+ - Mg^{2+}|Mg$, равной 0,8 В, удельная энергия элемента составляет 1200 Вт·ч/кг при интеркаляции $4Mg^{2+}$ на $1M V_2O_5$. Согласно подобным расчетам, для цинка и алюминия равновесный потенциал равен 2,2 и 1,3 В, а удельная энергия – 270 и 750 Вт·ч/кг соответственно. При этом в $1M V_2O_5$ внедряется $2,5Zn^{2+}$ и $3,33Al^{3+}$, а процесс интеркаляции является обратимым. Для данных систем можно использовать и водные электролиты, а анодные материалы имеют относительно низкую стоимость и более высокую безопасность по сравнению с литием.

В [42] описана конструкция твердотельного литиевого аккумулятора, где в качестве катодного материала использованы сложные гидратированные оксиды общей формулы $(V_2O_5)_x(A)_y \cdot nH_2O$ с $x + y = 1$, $y = 0,03 \div 0,5$, $n = 0,1 \div 1,6$ и А – один из оксидов GeO_2 , SiO_2 , B_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , Nb_2O_5 , TeO_2 , Bi_2O_5 , Cr_2O_3 , ZrO_2 . Твердый полимерный электролит представляет собой полимерную матрицу на основе олигоэтиленоксиполифосфатена, содержащую соль лития. Анод выполнен из лития или его сплава. Аккумулятор данного типа обладает высокой удельной энергией, а твердотельная конструкция предотвращает образование дендритов лития, устраняет возможность утечки электролита и повышает безопасность эксплуатации аккумулятора.

Ксерогели на основе структуры поливанадиевой кислоты $H_2V_{12}O_{31-5} \cdot nH_2O$ ($V_2O_5 \cdot nH_2O$) представляют интерес в качестве прекурсоров высокодисперсных порошков и пленок оксидных ванадиевых бронз [13, 43–46] и ванадатов [47, 48], используемых в источниках тока в качестве катодных материалов. Электрохимическое внедрение ионов Li^+ и Na^+ в растворе соответствующих солей в пропиленкарбонате при 20°C в β -фазу $Na_{0,33}V_2O_5$, полученную золь-гель методом, значительно больше, чем в образец, синтезированный твердофазным способом [44]. При этом на два порядка увеличивается и коэффициент диффузии Li^+ в первое соединение. По данным циклических вольтамперных кривых, β -фаза, приготовленная золь-гель методом, имеет более высокую электрохимическую активность. В качестве катодного материала для аккумуляторов с литиевым анодом [46] предлагается использовать оксидную ванадиевую бронзу железа состава $Fe_{0,12}V_2O_5$, полученную также золь-гель методом. На разрядной кривой данного источника тока

имеется 3 плато, соответствующих суммарной емкости $3,5Li$ на моль $Fe_{0,12}V_2O_5$. При циклировании в интервале 3,8–2,0 В удельная емкость бронзы после 40-го цикла составляет 200 А·ч/кг.

Оксидные соединения, полученные после полной дегидратации ксерогелей поливанадатов, обычно имеют большую поверхность и легко подвергаются интеркаляции ионов Li^+ . Результаты исследования электрохимических характеристик такого материала состава $Al_{0,11}V_2O_{5,15}$ приведены в [47]. При плотности тока 20 мкА/см² в этот оксид внедряется $0,8Li^+$ при изменении потенциала от 3,4 до 3,1 В. Коэффициент химической диффузии Li^+ в $Li_xAl_{0,11}V_2O_{5,15}$ равен $10^{-10} - 10^{-11}$ см²/с. В интервале $0,05 < x < 0,2$ он увеличивается и достигает максимума при $x = 0,25$, затем уменьшается в два этапа в области $0,25 < x < 0,50$ и практически не изменяется, когда $x > 0,50$. Вольтамперная кривая свидетельствует о циклируемости соединения и характеризуется тремя пиками тока около 3,35, 3,15 и 2,25 В. Подобные исследования проведены для смешанного оксида $Fe_{0,11}V_2O_{5,16}$ [48]. Электрохимическим внедрением лития получено соединение $Li_xFe_{0,11}V_2O_{5,16}$ ($0 < x < 2,4$). Коэффициент химической диффузии ионов Li^+ также как и в случае $Li_xAl_{0,11}V_2O_{5,15}$, сильно и нелинейно зависит от x . Катионы Fe^{3+} , локализованные в октаэдрических пакетах V_2O_5 , действуют как стабилизаторы кристаллической решетки хозяина. В результате этого при внедрении Li^+ задерживается появление фаз типа $Li_xV_2O_5$.

Очень интересным электродным материалом для электрохимических устройств является смешанный композит бентонит – оксид ванадия (V) состава $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot x(V_2O_5) \cdot nH_2O$, где $x = 2,7 - 3,5$ и $n = 2,6 - 3,5$ [49]. Он получен путем смешения поливанадиевой кислоты и суспензии бентонитной глины $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$. После медленного высушивания образуется зеленого цвета ксерогель с ламинарной структурой, содержащей V_2O_5 и слои силиката. В отличие от поливанадиевой кислоты композит не растворяется в воде и имеет межслоевое расстояние 12,8 Å. Он совмещает в себе хорошую проводимость пленок ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и интеркационные свойства ламинарных глин. Композит проявляет высокую электрохимическую активность в водном растворе $LiClO_4$, содержащем комплексный ион $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$, который интеркалируется в межслоевое пространство данного материала.

Бинарные и тройные ванадий- и титансодержащие ксерогели ($d_{001} = 14,2$ Å) использованы [50] в качестве активного компонента катода в ячейке с литиевым анодом и полимерным электролитом, работающим при 120°C. Положительные результаты получены только в случае трехкомпонентных материалов ($V_2O_5 \cdot V_2O_4 \cdot TiO_2 \cdot nH_2O$). Они показали хорошую циклируемость по ионам Li^+ и удельную энергию, сравнимую с оксидом V_6O_{13} в подобной ячейке. Это связано с предпочтительным восстановлени-

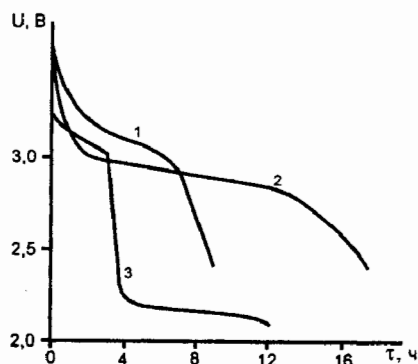


Рис. 2. Разрядные кривые макетов ЛЭ ($i_p = 1 \text{ мА/см}^2$) дисковой конструкции с положительными электродами из оксидов CrO_3 (1), $\text{V}_{1,33}\text{Cr}_{0,67}\text{O}_5$ (2) и V_2O_5 (3).

ем Ti^{4+} над V^{4+} в таких композитах при более низком напряжении, которое предотвращает перестройку микроструктуры материала.

Ксерогели простых и сложных оксидов ванадия использовались нами в разработках низкотемпературных источников тока двух типов: первичных литиевых элементов (ЛЭ) дисковой и цилиндрической конструкции с апротонным электролитом и электрохимических батарей резервного типа биполярной конструкции с магниевым анодом и водным электролитом. Анодная масса лабораторных макетов ЛЭ дисковой конструкции состояла из 65% рентгеноаморфного оксида $\text{V}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_{5+8}$ ($0 \leq x \leq 0,67$), полученного золь-гель методом [51], 30% смеси графита и ацетиленовой сажи и 5% связующего политетрафторэтилена. Анод из литиевой фольги и катодную массу напрессовывали на сетку из никеля или нержавеющей стали 12Х18Н10Т. При сборке элемента между электродами помещали сепаратор из нетканого пористого полипропилена, пропитанного 1 М раствором LiClO_4 в пропиленкарбонате. На рис.2 приведены результаты электрических испытаний макетов ЛЭ с электрохимически активными материалами из индивидуальных оксидов V_2O_5 , CrO_3 и $\text{V}_{1,33}\text{Cr}_{0,67}\text{O}_{5+8}$. Установлено, что при температуре 25°C , изменении разрядного напряжения элемента от 3,2 до 2,5 В и плотности тока 1 мА/см^2 удельная емкость ксерогеля $\text{V}_{1,33}\text{Cr}_{0,67}\text{O}_{5+8}$ в ЛЭ составляет $200 \div 220 \text{ А} \cdot \text{ч/кг}$. В подобных условиях разряда удельная емкость оксидов V_2O_5 и CrO_3 равна $60 \div 70 \text{ А} \cdot \text{ч/кг}$ и $100 \div 120 \text{ А} \cdot \text{ч/кг}$ соответственно. Существенно лучшие характеристики ксерогеля сложного оксида ванадия и хрома связаны с аморфным состоянием и большой поверхностью данного вещества. Термообработка ксерогеля смешанного оксида ванадия и хрома при температурах выше 500°C приводит к образованию орторомбической фазы $\text{Cr}_{0,11}\text{V}_2\text{O}_{5,16}$ с более низкими электрохимическими характеристиками [52].

При разработке новых малогабаритных источников электрической энергии — резервных батарей

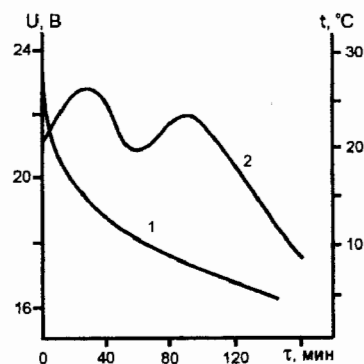


Рис. 3. Зависимость разрядного напряжения (1) и температуры (2) электрохимической батареи типа 16МОВ-0,25 ($i_p = 5 \text{ мА/см}^2$) биполярной конструкции от времени. Изменение внешнего давления воздуха при разряде от 106 до 0,3 кПа

биполярной конструкции с водным электролитом и магниевым анодом — в качестве катодного материала использовали ксерогели состава $\text{M}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31,8} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где М — ион щелочного металла. Такие источники тока необходимы при аэрологических исследованиях приземных слоев атмосферы (до 50 км) и могут снабжать электрической энергией радиозонды в сложных метеорологических условиях (температура от $+50$ до -70°C , давление $0,3 \div 106 \text{ кПа}$ и относительная влажность воздуха $10 \div 100\%$). Отрицательный электрод такой батареи изготавливали из магниевого сплава МА-8. Активная масса положительного электрода состояла из ксерогеля $\text{M}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31,8} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и электропроводящей добавки (графит, ацетиленовая саж). Электрическую батарею собирали по принципу вольтова столба из биполярных электродов, разделенных пористой диафрагмой — электролитонесителем.

На рис.3 приведено изменение разрядного напряжения и температуры электрохимической батареи типа 16МОВ-0,25 (МОВ — магний-оксиды ванадия), состоящей из шестнадцати последовательно соединенных модулей с общей емкостью $0,25 \text{ А} \cdot \text{ч}$. При разрядной плотности тока $4 \div 5 \text{ мА/см}^2$ среднее разрядное напряжение батареи равно $26 \div 28 \text{ В}$, а удельная массовая энергия — $75 \div 80 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$. В аналогичных условиях разряда энергетические характеристики источника тока типа 4МОВ-0,25 равны $6,5 \div 7,5 \text{ В}$ и $80 \div 90 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$ соответственно. Установлено, что удельные энергетические параметры таких батарей определяются расходом катодного электрохимически активного материала. Ванадий ксерогеля при этом восстанавливается до трехвалентного состояния.

В заключение следует отметить, что по данным [29] ксерогели поливанадатов являются наиболее энергоемкими электродными материалами для интеркаляции лития среди хорошо изученных для этих целей веществ. Теоретическая удельная энергия включения лития в электродные материалы рав-

на (Вт·ч/кг): для ксерогеля V_2O_5 – 1137 (получено экспериментально), V_6O_{13} – 890, V_2O_5 – 460, TiS_2 – 481, $TiSe_2$ – 243, VS_2 – 505, VSe_2 – 246. Анализ разработок ЛИТ в США [53] также показал высокую эффективность и энергоёмкость катодных материалов на основе оксида ванадия (V), полученных золь-гель методом. Большая удельная поверхность, которая для ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ равна 1–10 м²/г и для аэрогеля – 450 м²/г, а также интеркаляционная ёмкость до 4Li на формулу вещества позволяют изготавливать литиевые батареи с удельной энергией 1250–1700 Вт·ч/кг и ёмкостью до 600 А·ч/кг. Согласно [54, 55], обратимость и скорость интеркаляции – деинтеркаляции ионов лития в композиционном материале из аэрогеля оксида ванадия (V) и никелевого волокна существенно выше, чем в обычных материалах на основе V_2O_5 . Проведенные тесты по гальваностатическому разряду – зарядке данных ЛИТ при плотностях тока до 750 мА/г – показали вполне удовлетворительные результаты, свидетельствующие о возможности применения их в электрохимической энергетике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков В.Л. Фазы внедрения на основе оксидов ванадия. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. С.132.
2. Livage J. // J. Mater. Chem. 1991. V.3. P.578.
3. Волков В.Л., Захарова Г.С., Яковлев А.В., Иванов В.Э. // Перспективные материалы. 2001. №3. С.30.
4. Yao T., Oka Y., Yamamoto N. // Mater. Res. Bull. 1992. V.27. P.669.
5. Волков В.Л., Захарова Г.С. // Химия, технология и промышленная экология неорганических соединений: Сб. науч. тр. Пермь, 2001. Вып.4. С.19.
6. Muller E. // Z. Chem. Industr. Kolloide. 1911. Bd.8. S.302.
7. Abello L., Pommier C. // J. Chem. Phys. 1983. V.80. P.373.
8. Minett M., Ower I.R. // J. Power Sources. 1989. V.28. P.397.
9. Salloux K. et al. // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. P. L191.
10. Волков В.Л., Подвальная Н.В. // Журн. неорганич. химии. 2000. Т.45. С.2064.
11. Le D.B. et al. // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. P. L102.
12. Lev O. et al. // Chem. Mater. 1997. V.9. P.2354.
13. Livage J. // Solid State Ionics. 1996. V.86-88, p.2. P.935.
14. Livage J. // Solid State Ionics. 1992. V.50. P.307.
15. Araki B. et al. // Solid State Ionics. 1983. V.9-10, pt.1. P.439.
16. Miura T., Kunihiro S., Muranushi Y., Kishi T. // Inf. Mater. Energy Theory Life. 1989. V.57. P.393.
17. Miura T., Takehara C., Kishi T. // Denki Kagaku. 1991. V.59. P.149.
18. Baddour R., Pereira-Ramos J.P., Messina R., Perichon J. // J. Electroanal. Chem. 1990. V.277. P.359.
19. Miura T., Aoki K., Kishi T. // Denki Kagaku. 1991. V.59. P.157.
20. Золотавин В.Л., Плетнев Р.Н., Толстов Л.К., Степанов Н.П. // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1968. №13. С.335.
21. Baddour R., Pereira-Ramos J.P., Messina R., Perichon J. // J. Electroanal. Chem. 1991. V.314. P.81.
22. West K., Zachau-Christiansen B., Jacobsen T., Skaarup S. // Electrochim. Acta. 1993. V.38. P.1215.
23. Passerini S. et al. // Solid State Ionics. 1996. V.90. P.5.
24. Ugaji M., Hibino M., Kudo T. // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. P.3664.
25. Salloux K. et al. // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. P.L191.
26. Le D.B. et al. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. P.2099.
27. Passerini S. et al. // Solid State Ionics. 1997. V.104. P.195.
28. West K., Zachau-Christiansen B., Jacobsen T., Skaarup S. // J. Power Sources. 1993. V.43. P.127.
29. Park H.K., Smyrl W.H., Ward M.D. // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. P.1068.
30. Passerini S. et al. // Chem. Mater. 1995. V.7. P.780.
31. Tipton A.L., Passerini S., Owens B.B., Smyrl W.H. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. P.3473.
32. Coustier F., Passerini S., Smyrl W.H. // Solid State Ionics. 1997. V.100. P.247.
33. Coustier F. et al. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146. P.1355.
34. Pyun S.-I., Bae J.-S. // J. Power Sources. 1997. V.68. P.669.
35. Vivier V., Farcy Y., Pereira-Ramos J.-P. // Electrochim. Acta. 1998. V.44. P.831.
36. Leroux F., Koene B.E., Nazar L.F. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. P. L181.
37. Lira-Cantu M., Gomer-Romero P. // Int. J. Inorganic. Mater. 1999. V.1. P.111.
38. Wong H.P. et al. // J. Mater. Chem. 1998. V.8. P.1019.
39. Govard G.R., Leroux F., Nazar L.F. // Electrochim. Acta. 1998. V.43. P.1307.
40. Harreld J.H., Dunn B., Nazar L.F. // Int. J. Inorganic. Mater. 1999. V.1. P.135.
41. Le D.B. et al. // Chem. Mater. 1998. V.10. P.682.
42. Pat. 5114809 USA. All solid-state lithium secondary battery / Nakacho Y., Inubushi A., Jada Y. Filed 21.2.90. №598648. Publ. 19.05.92.
43. Pereira-Ramos J.-P., Messina R., Znaidi L., Baffier N. // Solid State Ionics. 1988. V.28-30, pt.1. P.886.
44. Pereira-Ramos J.-P., Messina R., Bach S., Baffier N. // Solid State Ionics. 1990. V.40-41, pt.2. P.970.
45. Pereira-Ramos J.-P., Baddour R., Bach S., Baffier N. // Solid State Ionics. 1992. V.53-56, pt.1. P.701.
46. Maigot S. et al. // J. Electrochem. Soc. 1993. V.140, №11. P.L158.
47. Baddour R., Farcy J., Pereira-Ramos J.-P. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. P.2083.
48. Farcy J. et al. // Solid State Ionics. 1997. V.99. P.61.
49. Anaissi F.J., Demets G.J.-F., Toma H.E., Coelho A.C.V. // J. Electroanal. Chem. 1999. V.464. P.48.
50. Davies A. et al. // J. Mater. Chem. 1996. V.6. P.49.
51. Волков В.Л., Захарова Г.С., Кузнецов М.В. // Журн. неорганич. химии. 1994. Т.39. С.877.
52. Soudan P., Pereira-Ramos J.P., Farcy J. et al. // Solid State Ionics. 2000. V.135. P.291.
53. Owens B.B., Smyrl W.H., Xu J.J. // J. Power Sources. 1999. V.81. P.150.
54. Parent M.J., Passerini S., Owens B.B., Smyrl W.H. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146. P.1346.
55. Passerini S. et al. // Electrochim. Acta. 1999. V.44. P.2209.