

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ НАТРИЙ-ВАНАДИЕВЫХ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ КАТОДОВ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ. ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СО СТАБИЛЬНЫМИ ИСХОДНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

© 2000 г. Р. Д. Апостолова, Е. М. Шембель, В. М. Нагирный

*Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск*

Поступила в редакцию 10.12.98 г.  
После переработки поступила 11.03.99 г.

При электролизе ванадилсульфатного раствора в присутствии ионов натрия получены гетерогенные ванадиевые оксидные соединения. Установлены пределы технологических параметров синтеза продуктов электролиза со стабильными исходными электрохимическими характеристиками. В присутствии ионов натрия повышается адгезия осадка к подложке. В связи с этим электролитические осадки могут использоваться в тонкослойных катодах литиевых аккумуляторов без балластных добавок, наряду с композитными электродами с наполнителями. Электрохимические свойства электролитических осадков зависят от содержания ионов натрия в электролите осаждения и последующей термообработки осадка. Удельная разрядная емкость электролитических Na-ванадиевых оксидных соединений может достигать 320 Ач/кг при разряде до 2.0 В при плотности 100 мкА/см<sup>2</sup>.

Электроды на основе ванадиевых оксидных соединений (ВОС) [1] удовлетворяют многим критериям, предъявляемым к катодам включения для литиевых аккумуляторов. Наиболее исследован в том числе для коммерческого применения V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Удельные разрядные характеристики и ресурс аккумулятора Li/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> определяются эффективностью обратимого включения ионов лития в структуру кристаллической решетки оксида в зарядно-разрядном цикле. Существует проблема потери разрядной емкости при циклировании V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, связанная с необратимой перестройкой структуры кристаллической решетки оксида. В связи с этим фактическая удельная разрядная энергия аккумулятора Li/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> намного ниже теоретической. В литературе описаны различные модификации V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: аморфная [2], ксерогели [3], аэрогели [4], обработанные озоном [5] или пероксидом водорода [6], с интеркалированными молекулами H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> [7], полипирролом, полиацетиленом, политиофеном [5] и другие. Известен также электролитический оксид Э-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Электролитические ВОС синтезировали с различной целью из расплавов [8], апротонных электролитов [9] и водных растворов [10–20]. Технология электролиза из водных растворов является самой простой, а особенности электроосаждения ВОС из водных растворов кратко изложены ниже.

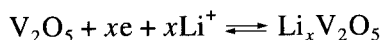
В работах [10, 11] электроосаждение ванадиевого оксида проведено из метаванадатных электролитов (рН 8–9) в присутствии ионов калия или натрия. Лучшие результаты были получены в присутствии K<sup>+</sup>. Однако в процессе электролиза в электролите накапливаются окислители, в результате чего в течение короткого времени рН среды повышается на единицу. Нестабильность электролита влияет на качество осадка. На катоде образуется осадок переменного состава VO<sub>2</sub> · nV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · mH<sub>2</sub>O (n = 1, 2, 3; m = 3n).

Электролитические оксиды ванадия, предназначенные для электрохромных устройств, осадили при анодной поляризации на платине из ванадилсульфатных электролитов с рН 4 в присутствии натрийацетатного буферного раствора [12]. Электроосаждение ВОС для катонов литиевых ХИТ проводили из ванадилсульфатного [13] и метаванадатных [14–20] водных электролитов, а также из диметилсульфонового апротонного электролита [9].

Электролитические осадки из ванадилсульфатного электролита (0.25 M VOSO<sub>4</sub>) с рН 1.5 получали на золотом аноде при стационарном потенциале 0.5 В (отн. Hg/HgO) [13]. Продуктом электролиза после термообработки на воздухе был нестехиометрический V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Электролитический V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> обладает уникальными свойствами. Элементарная кристаллическая

решетка  $\text{Э-V}_2\text{O}_5$  отличается от решетки кристаллического  $\text{V}_2\text{O}_5$ , полученного термическим синтезом [21]. Степень кристалличности и структура решетки  $\text{Э-V}_2\text{O}_5$  изменяются после определенной высокотемпературной обработки, в результате чего  $\text{Э-V}_2\text{O}_5$  может обеспечивать более высокие удельные разрядные характеристики и эффективность циклирования, чем его аморфный ( $a\text{-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ ) или кристаллический ( $c\text{-V}_2\text{O}_5$ ) аналоги [13]. Разрядная емкость  $\text{Э-V}_2\text{O}_5$  в соответствии с реакцией



достигает 230 Ач/кг в первом разряде до 2.0 В.

Цикл исследований с привлечением различных методов анализа электролитических ванадатов, осажденных из метаванадатных растворов с рН 6–7, проведен в [14–20]. В этих работах использованы методы катодного [14] и анодного [15] осаждения ванадатов в режиме линейного изменения потенциала или стационарного электролиза. Продукты электролиза практически не циклировались. Электрохимическое включение ионов лития в апротонном электролите в эти ванадаты, не подвергнутые высокотемпературному воздействию, было предельно низким. После высокотемпературной обработки на воздухе гексаванадаты аммония превращались в нестехиометрический  $\text{V}_2\text{O}_5$ , в инертной среде – в нестехиометрический  $\text{V}_6\text{O}_{13\pm 8}$ , и включение  $\text{Li}^+$  в эти оксиды возрастало. В присутствии иона щелочного металла получены осадки ванадатов металлов  $\text{M}_4\text{V}_6\text{O}_{16\pm \delta} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $0 < \delta < 0.1$ ;  $0 < y < 1$ ). Электролитические ванадаты калия показали лучшие удельные разрядные характеристики и более высокую эффективность циклирования. Гексаванадаты цезия признаны [14–20] непригодными для катодов литиевых аккумуляторов, а осадки в присутствии ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  не были получены.

Исследования электролитического  $\text{V}_2\text{O}_5$  в качестве катодного материала для литиевых аккумуляторов продолжаются [22, 23], особенно с целью создания тонкослойных катодов без балластных добавок. Однако тонкослойные катоды  $\text{Э-ВОС}$ , осажденные из метаванадатных [17] и ванадилсульфатных [24, 25] электролитов, характеризуются неудовлетворительной адгезией осадка к подложке. В [26] показана возможность повышения адгезии осадка при введении в ванадилсульфатный электролит осаждения ионов натрия [26]. Свойства продукта осаждения в этом случае зависят от содержания ионов натрия в электролите, условий электролиза и последующей термообработки осадка. Варьируя параметрами электролиза и термообработки, мы получили натрий-ванадиевые оксидные соединения ( $\text{Na-ВОС}$ ), в числе которых идентифицированы структуры

бронз:  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_{1.8}\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_{0.8}\text{V}_2\text{O}_5$ . Исследование возможности использования  $\text{Na-ВОС}$  в катодах литиевых аккумуляторов представляет интерес, поскольку по ряду данных гетерогенные  $\text{ВОС}$  обладают преимуществами перед оксидом  $\text{V}_2\text{O}_5$  [1]. При циклировании оксида возникает проблема увеличения растворимости катодного материала в апротонном электролите с возрастанием в оксиде количества  $\text{V}^{4+}$ . При наличии в составе гетерогенного  $\text{ВОС}$  щелочного металла растворимость катодного материала снижается без изменения его циклируемости [18]. Кроме того, преимущество перед  $\text{V}_2\text{O}_5$  некоторых ванадиевых оксидных бронз состава  $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$  проявляется в более высокой удельной разрядной емкости [27]. Приведенные данные дают основание для проведения исследований по оптимизации получения и использованию электролитических  $\text{Na-ВОС}$  в литиевых аккумуляторах.

Получение электролитического  $\text{ВОС}$  определенного состава является непростой задачей в связи с тем, что в водной среде ион ванадия может быть окислен до  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$  и  $\text{V}^{5+}$  [28]. Окислительно-восстановительные потенциалы различных ионных пар ванадия и их превращения зависят от рН среды [29]. Колебания рН среды при электроосаждении  $\text{Na-ВОС}$  могут приводить к неустойчивости состава осадка и его электрохимическим свойствам. Сложные превращения в многокомпонентной ионной системе ванадия диктуют необходимость четкого определения и сужения интервалов технологических параметров электролиза  $\text{Na-ВОС}$  для получения однородных по составу осадков. Данная работа является вводной в этой серии исследований и направлена на определение условий получения  $\text{Na-ВОС}$  со стабильными исходными электрохимическими характеристиками, перспективными применительно к литиевым аккумуляторам.

## 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 1.1. Электроосаждение $\text{Na-ВОС}$

Выбор среды электроосаждения был сделан в пользу кислого ванадил-сульфатного электролита. Состав электролита и условия электролиза определены экспериментально, исходя из зависимости скорости осаждения и качества осадка, выхода по току и устойчивости электролита осаждения от содержания в электролите  $\text{VOSO}_4$ ,  $\text{Na}^+$ , рН, а также температуры электролита и анодной плотности тока ( $j_a$ ).

Электроосаждение  $\text{Na-ВОС}$  осуществляли в режиме стационарного электролиза на аноде при фиксированной плотности тока в электролите состава:  $\text{VOSO}_4$  0.1–0.35 М,  $\text{Na}^+$  1.25–20 г/л, рН 1.5–2.0.

Условия электролиза: температура электролита 80–85°C,  $j_a = 7\text{--}12.5$  А/см<sup>2</sup>, соотношение поверхностей электродов  $S_a/S_k = 1/5$ . Катодом служила пластина из титана или стали 12Х18Н10Т, анод изготовлен из стали 12Х18Н10Т. Для получения компактных осадков применяли сетчатый анод толщиной 0.05–0.71 мм, с размером ячейки 0.04–0.1 мм. Концентрация  $\text{VOSO}_4$  и  $\text{Na}^+$ , pH электролита могут изменяться по мере электроосаждения Na-ВОС. В методике осаждения Na-ВОС указаны предельные значения этих параметров, условно названных переменными.

### 1.2. Объект исследования

Изучены комплексные осадки на подложке с геометрической площадью 1 см<sup>2</sup> без балластных добавок с массой активного компонента 1–40 мг/см<sup>2</sup>.

Для определения влияния термообработки на характеристики Na-ВОС использовали образцы с разной термической предысторией: 1) без термообработки продуктов электролиза; 2) с высокотемпературной обработкой. В первом случае Na-ВОС выдерживали сначала на воздухе при комнатной температуре не менее 24 ч, а затем последовательно в растворителе пропиленкарбонате (ПК) и апротонном электролите не менее 24 ч для удаления следов влаги. При термообработке длительность и величину температурного воздействия изменяли, что указано ниже в каждом конкретном случае.

Для сравнения разрядных характеристик электролитических ВОС и высокотемпературного кристаллического  $c\text{-V}_2\text{O}_5$  последний был получен традиционным термическим синтезом из  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  при температуре 560°C (8 ч). На основе  $c\text{-V}_2\text{O}_5$  приготовлены композитные электроды с составом катодной массы, %:  $c\text{-V}_2\text{O}_5 - 80$ , сажа - 10, связующее - 10.

### 1.3. Электрохимические исследования

Стабильные, воспроизводимые исходные электрохимические характеристики электролитических ВОС являются свидетельством однородности их состава. Для определения электрохимических характеристик Na-ВОС в зависимости от условий синтеза снимали вольтамперограммы и разрядные кривые Na-ВОС в апротонном электролите. Скорость сканирования потенциала  $5 \times 10^{-4}$  В/с. Измерения проводили в герметичных стеклянных ячейках с разделенными электродными пространствами. Электроды: вспомогательный – литиевый, сравнения – Li<sup>+</sup>/Li. Состав апротонного электролита: ПК + ДМЭ + 1 М LiClO<sub>4</sub>, где ДМЭ – диметоксиэтан. Все операции с ячейкой проводили в сухом боксе в атмосфере аргона. Измерения выполнены с помощью потенциостата ПИ-50-

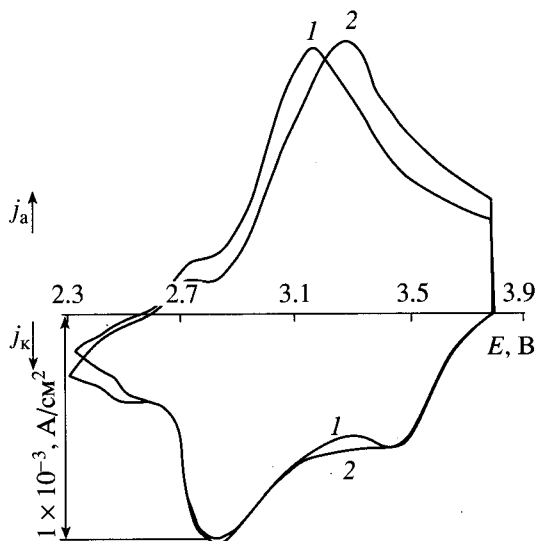


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы Na-ВОС в зависимости от концентрации  $\text{VOSO}_4$  в электролите осаждения, М: 1 – 0.1; 2 – 0.35. Na-ВОС (масса = 3 мг) осаждали в течение 2.5 ч при 300°C из электролита с добавкой 1.25 г/л  $\text{Na}^+$ .

1.1, программатора ПР-8 и регистрирующего потенциометра ПДА.

### 1.4. Определение адгезии осадка к подложке

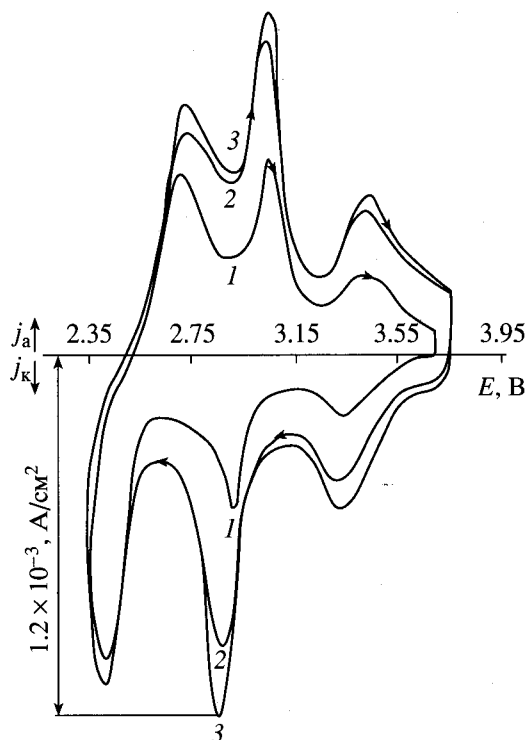
Адгезию электролитического осадка к подложке оценивали методом загиба образца на 180°. Оценку вели по относительной потере массы образцом с размерами 20 × 10 мм.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1. Условия получения электролитических Na-ВОС со стабильными исходными электрохимическими характеристиками

Ниже представлены результаты исследования влияния на вольтамперограммы Na-ВОС переменных параметров электролиза, а также термической обработки осадка представлены ниже.

**Влияние концентрации ванадилсульфата.** Вольтамперограммы Na-ВОС, полученных при предельных концентрациях  $\text{VOSO}_4$  в электролите осаждения (0.1 и 0.35 М), практически идентичны (рис. 1). Отличия находятся в пределах воспроизводимости экспериментальных данных, полученных при одинаковых условиях. Это свидетельствует об однородности состава осадка. Оптимальной концентрацией  $\text{VOSO}_4$  можно считать 0.2–0.25 М как для безнатриевых электролитов, так и для электролитов с фиксированной концентрацией  $\text{Na}^+$  от 1.25 до 20 г/л. Концентрация выбрана с учетом оптимального выхода анодного продукта и стабильности рабочего раствора осаждения.



**Рис. 2.** Циклические вольтамперограммы Na-ВОС ( $[Na^+] = 20$  г/л) в зависимости от pH электролита осаждения: 1 – 1.65; 2 – 1.8; 3 – 1.55. Масса Na-ВОС, мг: 1 – 1.7; 2 – 1.8; 3 – 2.3.  $t_{обp} = 300^\circ C$ ,  $\tau = 5$  ч.

С понижением концентрации ванадилсульфата выход по току уменьшается, а при  $c_{VO_{SO}_4} > 0.35$  М раствор проявляет склонность к деградации (помутнение, выпадение осадка на стенках и дне электролизера).

**Влияние pH.** С точки зрения технологичности процесса электролиза и стабильности исходных электрохимических характеристик Na-ВОС, оптимальным интервалом pH электролита осаждения является 1.6–1.85. Подтверждением этого может быть неизменность положений максимумов тока на вольт-амперных кривых Na-ВОС, полученных из электролитов с указанным интервалом pH (рис. 2). На рис. 2 в качестве примера приведе-

**Таблица 1.** Стационарный потенциал Na-ВОС в электролите ПК + ДМЭ + 1 М LiClO<sub>4</sub> в зависимости от концентрации Na<sup>+</sup> в электролите осаждения ( $t_{обp} = 300^\circ C$ ,  $\tau = 2.5$  ч)

Вариант	Концентрация Na <sup>+</sup> , г/л	E, В	Вариант	Концентрация Na <sup>+</sup> , г/л	E, В
1	0	3.91	5	5	3.76
2	1.25	3.86	6	10	3.63
3	2.50	3.81	7	20	3.60
4	3.75	3.80			

на циклическая вольтамперограмма Na-ВОС, осажденного в электролите с концентрацией Na<sup>+</sup> 20 г/л. Однако исходные электрохимические характеристики Na-ВОС стабильны также при осаждении из электролита, содержащего 1.25–20 г/л Na<sup>+</sup>. За пределами pH = 1.5–2.0 происходят нежелательные процессы. При pH < 1.5 вследствие ускоренного вырождения образующихся зерен ВОС в условиях интенсивного выделения кислорода образуются осадки повышенной плотности. Это приводит к снижению скорости электрохимических превращений тонкослойных катодов Na-ВОС в апротонном электролите. При pH > 2.0 проявляется тенденция к нестабильности электролита осаждения при электролизе и длительном хранении, что является причиной невоспроизводимости исходных электрохимических характеристик Na-ВОС в апротонной среде.

**Влияние концентрации Na<sup>+</sup>.** Стационарный потенциал электролитического Na-ВОС в апротонном электролите снижается при увеличении концентрации Na<sup>+</sup> в электролите осаждения (табл. 1).

Аналогичное снижение стационарного потенциала электролитических ванадатов происходит при увеличении количества K<sup>+</sup> в метаванадатном электролите осаждения по данным [14–20].

Вольт-амперные кривые Na-ВОС также изменяются под воздействием Na<sup>+</sup> (рис. 3). Положение максимумов тока при увеличении содержания Na<sup>+</sup> в электролите осаждения смещается к более отрицательным потенциалам. Изменяется также величина максимумов тока. Это указывает на изменение состава электролитического оксида в присутствии Na<sup>+</sup>. С помощью рентгеноструктурного анализа обнаружены также свидетельства изменения структуры кристаллической решетки электролитического ВОС под действием Na<sup>+</sup> [26].

**Влияние термообработки Na-ВОС.** Температура и длительность термообработки Na-ВОС изменяют его электрохимические характеристики. На рис. 4 приведены вольтамперограммы Na-ВОС с разной термической предысторией. Интегральное количество зарядов при интеркаляции и деинтеркаляции ионов лития мало изменяется при повышении температуры обработки Na-ВОС от 18 до 300°C. В данном случае проявляется отличие Na-ВОС от электролитических ванадатов, описанных в [14–20]. Электролитические ванадаты, не подвергнутые термообработке включают значительно меньше ионов лития, чем термообработанные. Различие связано с тем, что в аммонийном метаванадатном электролите осаждения в структуру ванадатов включаются ионы аммония, ограничивая включение ионов лития.

При более высокой температуре (550°C) осадок Na-ВОС уплотняется, очевидно, за счет оплавления. После этого скорость электрохимичес-

ких процессов в тонкослойном Na-ВОС в аprotонном электролите снижается. Чем сильнее термовоздействие, тем больше проявляется термоэффект на вольтамперограммах – резким обозначением максимумов тока и их смещением.

Анализируя влияние переменных параметров синтеза Na-ВОС на вольт-амперные кривые, можно сделать следующие выводы: 1 – обозначены пределы концентрации  $VOSO_4$  и pH электролита осаждения, при которых исходные электрохимические свойства Na-ВОС стабильны и хорошо воспроизводимы; 2 – показано, что электрохимическими свойствами Na-ВОС можно управлять посредством изменения количества  $Na^+$  в электролите осаждения, а также последующей термообработки электролитического осадка; 3 – сравнение вольтамперограмм Na-ВОС, осажденных из безнатриевого электролита и в присутствии ионов  $Na^+$ , показывает, что количество зарядов в процессе интеркаляции (катодная область) и деинтеркаляции (анодная область) под действием  $Na^+$  изменяется незначительно (табл. 2).

Количество зарядов в катодном процессе приближается к таковому в анодном процессе. Если учесть, что скорость анодного процесса ниже, чем катодного, а потенциодинамические кривые получены при довольно высокой для твердофазных материалов скорости сканирования потенциала ( $5 \times 10^{-4}$  В/с), то приведенные сравнительные данные показывают высокую обратимость электрохимического превращения Na-ВОС. Воспроизводимость вольтамперограмм Na-ВОС на протяжении шести последовательных циклов (рис. 5) подтверждает это и характеризует Na-ВОС как перспективные катодные материалы для литиевых ХИТ.

2.2. Удельные разрядные характеристики Na-ВОС

Разрядная кривая Na-ВОС является функцией ряда параметров: концентрации  $Na^+$  в среде осаждения, температуры обработки осадка, массы (толщины) активного компонента на подложке и условий разряда.

Изменение формы разрядной кривой под влиянием  $Na^+$  показано на рис. 6 для образцов Na-ВОС с  $t_{обр} = 300^\circ C$  (2.5 ч). Разрядные кривые электролитического ВОС без  $Na^+$  (рис. 6, кривая 1) и кристаллического высокотемпературного  $c-V_2O_5$  (рис. 6, кривая 2) отличаются. Для  $c-V_2O_5$  характерно наличие горизонтальных разрядных площадок напряжения (две в интервале 3.4–3.2 В и две 2.3–1.9 В), что находится в согласии с литературными данными и связано с образованием фазы литиевой бронзы при включении  $Li^+$  в  $V_2O_5$  [30–33]. Изменение напряжения Э-ВОС/Li носит монотонный характер при разряде от напряже-

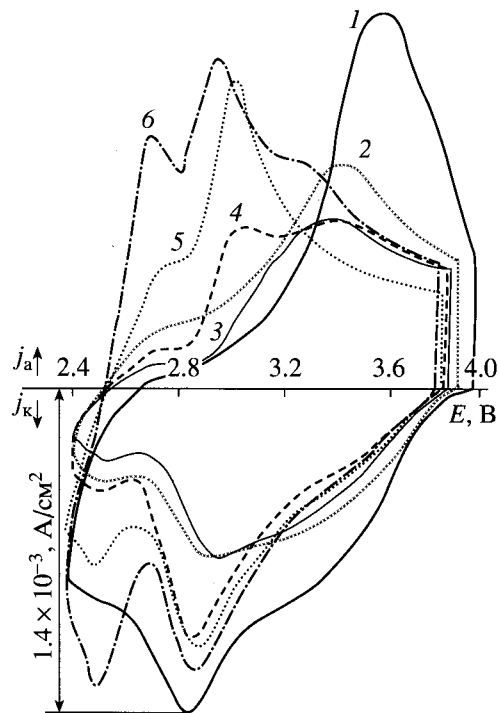


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы Na-ВОС в зависимости от концентрации  $Na^+$  в электролите осаждения, г/л: 1 – 0; 2 – 1.25; 3 – 2.5; 4 – 3.75; 5 – 5.0; 6 – 10.0. Масса Na-ВОС указана в табл. 2.  $t_{обр} = 300^\circ C$ ;  $\tau = 2.5$  ч.

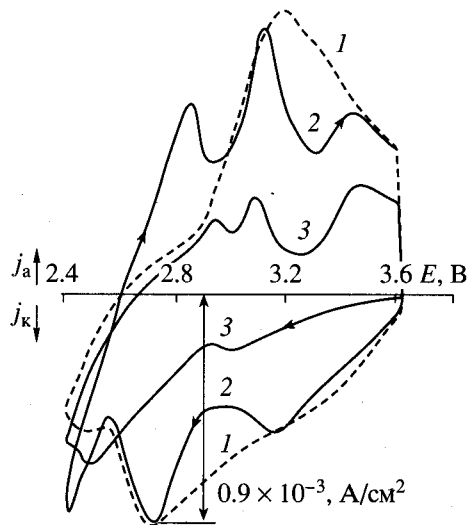


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы Na-ВОС ( $[Na^+] 10$  г/л) в зависимости от температуры ( $^\circ C$ ) и времени (ч, цифры в скобках) термообработки: 1 – 18 (52); 2 – 300 (2.5); 3 – 550 (5). Масса Na-ВОС 3 мг.

ния разомкнутой цепи до 2.0 В. Под воздействием  $Na^+$  разрядная кривая Э-ВОС изменяется в зависимости от концентрации  $Na^+$  в электролите осаждения. При разряде Na-ВОС, осажденных из электролита ( $[Na^+] = 1.25 - 5$  г/л), характер изменения напряжения остается таким же, как для

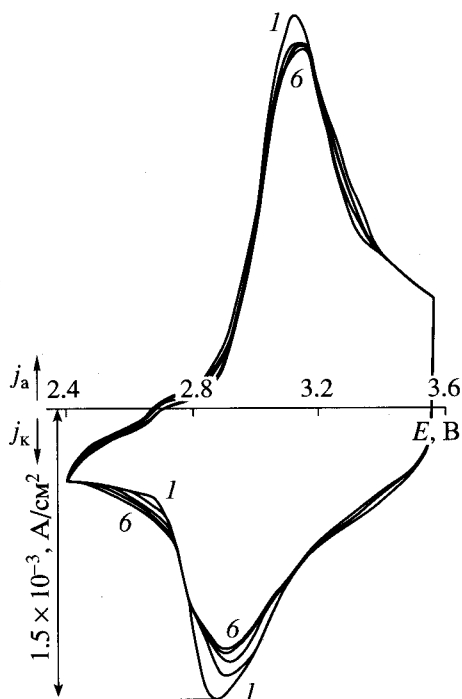


Рис. 5. Циклирование Na-BOC ( $[Na^+] = 4.6$  г/л,  $t_{обр} = 18^\circ C$ ). Цифры на кривых соответствуют номерам циклов. Масса Na-BOC 4 мг.

Э-ВОС, но наклон кривых может изменяться. При дальнейшем увеличении  $[Na^+]$  на разрядной кривой Na-BOC появляются дискретные области с горизонтальными участками напряжения (рис. 6, кривая 3). Такая трансформация разрядных кривых под влиянием  $Na^+$  объясняется синтезом Na-V-оксидной бронзы разного состава. При малом содержании  $Na^+$  образуется твердый раствор внедрения ( $\alpha$ -фаза) с параметрами кристаллической решетки, приближающимися к параметрам Э-ВОС, а разрядные кривые Э-ВОС и Na-BOC подобны. С возрастанием включенного  $Na^+$  происходит образование бронзы  $Na_xV_2O_5$  ( $\beta$ -фаза) с областью гомогенности  $0.22 < x < 0.4$  и на разрядной кривой появляются дискретные области, вызванные фазообразованием в  $\beta$ -бронзе при вклю-

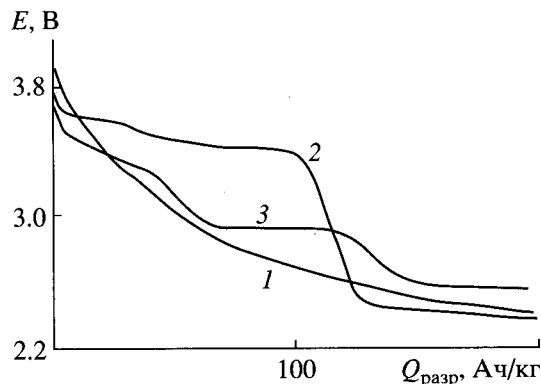


Рис. 6. Разрядные кривые ВОС: 1 – Э-ВОС (без  $Na^+$ ), 2 –  $c-V_2O_5$ , 3 – Na-BOC ( $[Na^+] 20$  г/л).  $j_{разр} = 100$  мкА/см<sup>2</sup>. Масса, мг: 1 – 1.5; 2 – 10; 3 – 3.0.

чения  $Li^+$  [34–38]. Экспериментальные свидетельства этого будут приведены в дальнейшем.

Удельная разрядная емкость тонких осадков Na-BOC с массой 1–3 мг/см<sup>2</sup> выше, чем для осадков с массой 10–40 мг/см<sup>2</sup>. При разряде тонких электродов до 2.0 В током 50–100 мкА/см<sup>2</sup> она может достигать 320 Ач/кг, толстых – 100–120 Ач/кг. Это различие объясняется низкой электропроводностью Na-BOC. Поэтому предпочтительными являются катоды с более тонкими осадками.

Высокотемпературное воздействие влияет на разрядную кривую Na-BOC. Если разрядная кривая Na-BOC без термообработки изменяется плавно, то после определенного термовоздействия в зависимости от концентрации  $Na^+$  на кривой появляются горизонтальные площадки напряжения (рис. 7). Это связано с образованием  $\beta$ -бронзы в термической реакции ВОС и ионов  $Na^+$ , включенных в электролитический осадок. Удельные разрядные характеристики Na-BOC повышаются после термического воздействия.

### 2.3. Адгезия осадка Na-BOC к подложке

Адгезия растет при увеличении концентрации  $Na^+$  в электролите осаждения. В табл. 3 приведе-

Таблица 2. Количество зарядов при интеркаляции и деинтеркаляции ионов лития для Na-BOC в зависимости от концентрации  $Na^+$  в электролите осаждения по данным рис. 3

№	Концентрация $Na^+$ , г/л	$m_{Na-BOC}$ , мг	$Q_{разр}$ , Кл	$Q_{зар}$ , Кл	$Q_{зар}/Q_{разр}$
1	0.00	4.0	2.2	1.78	0.81
2	1.25	2.5	1.56	1.43	0.92
3	2.50	2.0	1.26	1.17	0.93
4	3.75	2.8	1.55	1.46	0.94
5	5.00	3.0	1.90	1.75	0.93
6	10.00	3.5	2.16	1.96	0.91

**Таблица 3.** Оценка адгезионной способности электролитических осадков по потере массы после испытания на изгиб

Масса осадка, мг/см <sup>2</sup>	Вид подложки	Потеря массы, %		
		Содержание Na <sup>+</sup> в электролите осаждения, г/л		
		0	2.5	10
2–3	Сетка гладкая	2–3	1–1.5	0.8–1
		4–6	2–3	1–2
10–12	Сетка гладкая	5–7	4–5	1.5–2
		12–15	9–10	7–9

ны данные, характеризующие адгезионную способность осадков.

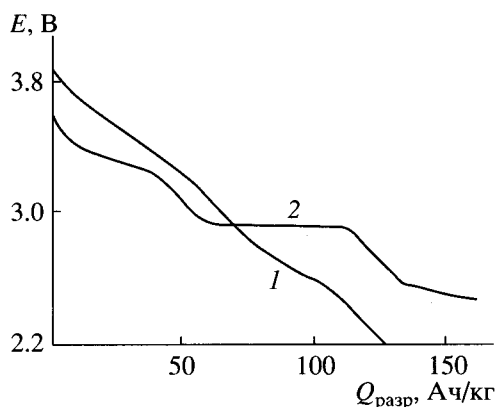
Одновременно с увеличением адгезии происходит уплотнение электролитического осадка. Уплотнение в свою очередь коррелирует со снижением скорости электрохимических превращений в тонкослойных Na-ВОС в апротонной среде. В связи с этим в дальнейших исследованиях необходимо при выборе концентрации Na<sup>+</sup> в электролите осаждения найти компромиссное решение, обеспечивающее оптимальные удельные разрядные характеристики и адгезионную способность Na-ВОС.

Следует отметить, что электролитические мелкодисперсные порошки Na-ВОС в составе композитных катодов для литиевых ХИТ показывают на первых циклах высокую обратимость электрохимических превращений. Так, разрядная емкость Na-ВОС, осажденного из электролита в присутствии 5 г/л Na<sup>+</sup>, во втором–четвертом циклах приближалась к полученной в первом (180–210 Ач/кг, E<sub>разр</sub> = 2.5 В, j<sub>разр</sub> = 100 мкА/см<sup>2</sup>), тогда как разрядная емкость кристаллического с-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> значительно снижалась после первого разряда – по данным работы [13], в два раза. Таким обра-

зом, применение в литиевых аккумуляторах могут найти как тонкослойные компактные осадки Na-ВОС без добавок, так и мелкодисперсный порошок в композитных катодах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Desilvestro J., Haas O.* // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. P. C5.
2. *Sakurai J., Yamaki J.* // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. P. 512.
3. *Baddour R., Pereira-Ramos J.P., Messina R., Perichon J.* // J. Electroanal. Chem. 1991. V. 314. P. 81.
4. *Coustier F., Passerini S., Smyrl W.H.* // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. P. L73.
5. *Leroux F., Goward L.R., Nazar L.F.* // Meet. Abstracts. V. 96-2, San Antonio, Texas, October 6–11, 1996. P. 1047.
6. *Sato I., Asada T., Kobayakawa K.* // 8th Int. Meet. on Li Batteries, June 16–21, 1996, Nagoya. P. 524.
7. *Kumagai N., Yu A.* // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. P. 830.
8. *Бабенко Е.В., Фотиев А.А., Барабошкин А.И., Калиев К.А.* // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. С. 2253.
9. *Pereira-Ramos J.P., Messina R., Perichon J.* // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 218. P. 241.
10. *Гончаренко А.С.* // Журн. прикл. химии. 1961. Т. 32. С. 1515.
11. *Гончаренко А.С., Суворова О.А.* // Журн. прикл. химии. 1962. Т. 33. С. 846.
12. *Burke L.D., O'Sullivan E.J.M.* // J. Electroanal. Chem. 1980. V. 111. P. 383.
13. *Sato Y., Nomura T., Tanaka H., Kobayakawa K.* // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. P. L37.
14. *Andrukaitis E., Jacobs P.W.M., Lorimer J.W.* // Solid State Ionics. 1990. V. 37. P. 157.
15. *Andrukaitis E., Jacobs P.W.M., Lorimer J.W.* // Solid State Ionics. 1988. V. 27. P. 19.
16. *Andrukaitis E., Bishenden E.A., Jacobs P.W.M., Lorimer J.W.* // J. Power Sources. 1989. V. 26. P. 475.
17. *Andrukaitis E.* // J. Power Sources. 1993. V. 43–44. P. 603.
18. *Andrukaitis E., Lorimer J.W., Jacobs P.W.M.* // Canad. J. Chem. 1990. V. 68. P. 1283.



**Рис. 7.** Разрядные кривые Na-ВОС ([Na<sup>+</sup>], 20 г/л) в зависимости от температуры обработки осадка, °С, ч: 1 – 300 (5), 2 – 18 (52). Масса Na-ВОС 4 мг. j<sub>разр</sub> = = 50 мкА/см<sup>2</sup>.

19. *Andrukaitis E.* // 6th Int. Meet. on Li Batteries, May 10–15, 1992. Munster, Germany. P. 356.
20. *Andrukaitis E.* // J. Power Sources. 1995. V. 54. P. 470.
21. *Птицын М.В., Тихонов К.И., Ротинян А.Л.* // Электрохимия. 1981. Т. 17. С. 1558.
22. *Guyomard D., A Le Gal La Salle, Piffard Y., Verbaere A.* // 9th Int. Meet. on Li Batteries. 12–17 July, 1998. Edinburgh, Scotland. oral 5.
23. *Le Gal La Salle A., Potiron E., Sareiaux S., Guyomard D., Piffard Y.* // J. New Materials for Electrochem. Systems. 1998. V. 1. P. 89.
24. *Apostolova R.D., Nagirny V.M., Shembel E.M.* // 190th Society Meet. Abstr. PV-96-2. P. 178. The Electrochem. Society Proceedings Series, N.Y.: Penington, 1996.
25. *Shembel E.M., Apostolova R.D., Nagirny V.M., Aurbach D., Markovsky B.* // 9th Inter. Meet. Li Batteries. Edinburgh, Scotland, July 12–17 1998. Thur 34.
26. *Shembel E.M., Apostolova R.D., Nagirny V.M.* // 194th Meet. of The Electrochem. Soc., V. 98-2. Boston, 1–6 November. 1998. Penington, New Jersey, USA. abstr. № 172.
27. *Willmann P., Pereira-Ramos J.P., Baddour-Hadjean R.* Use of vanadium oxide, iron and/or aluminium bronzes as a cathode material in electrochem. generators // МКИ H01V4/48, 4/58 (A1) (PCT/FP92/01167).
28. *Deltombe E., Zoubov N., Pourbaix M.* // Atlas of Electrochem. Equilibria in Aqueous Solutions / Ed. Pourbaix M. L.: Pergamon Press, 1966. P. 234.
29. *Сырокомский В.С., Клименко Ю.В.* Ванадатометрия. Свердловск: Metallurgizdat, 1950. С. 171.
30. *Abraham K.M.* // J. Power Sources. 1981/82. V. 7. P. 1.
31. *West K., Jacobsen T., Zachau-Christiansen B., Athlung S.* // Electrochim. Acta. 1983. V. 28. P. 97.
32. *Zachau-Christiansen B., West K., Jacobsen T.* // Mater. Res. Bull. 1985. V. 20. P. 485.
33. *Sakurai Y., Yamaki J.* // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. P. 512.
34. *Raistrick L.D., Huggins R.A.* // Mater. Res. Bull. 1983. V. 18. P. 337.
35. *Raistrick L.D.* // Solid State Ionics. 1983. V. 9/10. P. 425.
36. *Raistrick L.D.* // Rev. Chim. Miner. 1984. V. 21. P. 456.
37. *Pereira-Ramos J.P., Messina R., Znaidi L., Baffier N.S.* // Solid State Ionics. 1988. V. 28–30. P. 886.
38. *Фотиев А.А., Волков В.Л., Капустин В.К.* // Оксидные ванадиевые бронзы. М.: Наука, 1978. С. 100.