

УДК 621.355

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АНОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Нигаматдянов М.Г. (Университет ИТМО), Чиркунова Н.В. (Тольяттинский государственный университет)

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук Дорогов М.В. (Университет ИТМО)

В докладе представлены требования к анодам литий-ионных аккумуляторов, и последние достижения в данной области. Было проведено сравнение наноструктур на основе  $\text{CuO}$  и  $\text{TiO}_2$ , а также композитных материалов на их основе.

**Введение.** Аккумуляторы – источники тока, способные накапливать и сохранять энергию. Одним из основных свойств является количество циклов заряд/разряд. Данный параметр обусловлен в большой степени материалами электродов и их структурой. Такие материалы, как  $\text{CuO}$  и  $\text{TiO}_2$ , имеют высокую теоретическую ёмкость (674 мАч/г и 335 мАч/г, соответственно), позволяющую эффективно литировать анод литий-ионного аккумулятора. Также на производительность влияет структура анода, так как кроме большой ёмкости необходимо обеспечить стабильность работы. Существуют различные виды наноструктурирования материалов.

**Основная часть.** Обзор наноструктурированных материалов для анодов. Одномерные поликристаллические нанопровода, состоящие из  $\text{CuO}$ , показали высокую ёмкость, равную около 650 мАч/г после 100 циклов. Большое количество дефектов в кристаллах обеспечивает высокую степень литирования. Так как каждый отдельный провод соединен с токоёмником, такая структура позволяет достичь эффективного переноса электронов по каждому отдельному элементу.

Двумерные нанолиты  $\text{CuO}$ , осажденные на листах из восстановленного оксида графена, показывают ёмкость 623 мАч/г после 200 циклов. Композитная структура также уменьшает изменение объема материала во время заряда/разряда.

Нанолабиринты, состоящие из нанопроводов  $\text{CuO}$ , осажденных на фольге из  $\text{Cu}$ , демонстрируют еще большее количество циклов с умеренным уменьшением ёмкости анода (320 мАч/г после 800 циклов) благодаря увеличенной площади поверхности электрода.

Трёхмерные структуры из наночастиц  $\text{CuO}$ , покрытых серебром, имеют ёмкость 421.9 мАч/г после 200 циклов. Это связано с высокой проводимостью серебра, которая увеличивает ёмкостью анода с 138 мАч/г после такого же количества циклов. Также в последнее время трёхмерные наноструктуры  $\text{TiO}_2$ , состоящие из одномерных нанопроводов, становятся популярными из-за их морфологии. Благодаря их большой удельной поверхности по сравнению с одномерной структурой растёт их износостойкость вдобавок к эффективному переносу электронов нанопроводами.

Методика получения и исследования материалов. Нановискеры оксида меди получались нами методом электроосаждения и последующего термического окисления, нанопорошки оксида титана синтезировались золь-гель методом.

Химический состав исследовали методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (Shimadzu EDX-8000). Анализ структуры проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000. Гранулометрический состав и дисперсность определяли с помощью лазерного анализатора Shimadzu SALD-2300. Морфологию наночастиц изучали на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA-3.

Электрохимические свойства анода на основе диоксида титана и оксида меди для литиевого аккумулятора оценивались методом заряда/разряда ячейки при постоянном токе. На медный коллектор с помощью специального лезвия наносилась паста толщиной 25 мкм из активного материала (наночастицы диоксида титана/нановискеры оксида меди, углеродный порошок и

связующее в соотношении 8:1:1 по массе) и растворителя, которая затем сушилась в вакуумном шкафу в течение 10 ч. при 120° С. Сборка аккумулятора осуществлялась в сухом боксе с инертной атмосферой.

Электрохимические исследования проводили на потенциостате-гальваностате Р-45Х с модулем измерения импеданса FRA-24М фирмы Electrochemical Instruments. Циклирование аккумулятора в интервале напряжений 1-3 В относительно Li<sup>+</sup>/Li проводилось при постоянном токе заряда/разряда 0.1 С.

Образец порошка диоксида титана, полученный при значении водородного показателя равного 4, по данным электронной микроскопии имел частицы размерами от 10 до 60 нм. Форма частиц близка к сферической, огранка отсутствует. Средний размер частиц, определенный с помощью метода лазерной дифракции, – 39 нм. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что порошок находится в структурной модификации диоксида титана – анатаз.

Нановискеры оксида меди представляют собой нитевидные кристаллы диаметром около 100 нм и длиной порядка 5 мкм. Данные электронной микроскопии и рентгеновской дифракции показывают, что они являются поликристаллическими образованиями и имеют структуру CuO.

В работе были исследованы аноды, изготовленные на основе диоксида титана и нановискеров оксида меди с разными связующими. Связующее карбометилцеллюлоза в случае нановискеров оксида меди показало лучшие технические характеристики в процессе циклирования анода: стабильную емкость ~200 мАч/г.

Применение нанопорошка диоксида титана со связующим поливинилдифторид позволяет получать немного более высокую емкость, но только на первых циклах заряд-разряд. При дальнейшем циклировании анодов на основе диоксида титана наблюдается постепенное падение емкости до ~ 80 мАч/г. Для сохранения уровня заряда в процессе циклирования рекомендуется проведение дополнительных исследований по влиянию связующего вещества и получения композитных материалов на основе нитевидных кристаллов диоксида титана.

**Выводы.** Анод, несомненно, является важным компонентом с сильным влиянием на характеристики литий-ионных аккумуляторов, таких как ёмкость и срок службы. Наноструктурирование электродов имеет ряд преимуществ по сравнению с поиском новых материалов из-за возможности обработки популярных решений, например, увеличивая площадь поверхности или изменяя морфологию, возможно увеличивать срок службы, емкость и безопасность аккумуляторов.

Нигаматдянов М.Г.

Чиркунова Н.В.

Дорогов М.В.