

БАЛАХОНОВ СЕРГЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ

**НОВЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ,  
ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ**

Специальность

02.00.21 – Химия твердого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Работа выполнена на Факультете наук о материалах и кафедре Неорганической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Чурагулов Булат Рахметович**

Официальные оппоненты: **Гусаров Виктор Владимирович**  
чл.-корр. РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

**Лысков Николай Викторович**  
кандидат химических наук  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН, руководитель группы электрохимии межфазных процессов комплекса лабораторий Ионики твердого тела

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится «15» ноября 2013 года в 15 часов 00 мин. на заседании Диссертационного совета Д 501.002.05 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские Горы, дом 1, строение 73 (лабораторный корпус Б), факультет наук о материалах МГУ, ауд. 235.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Автореферат разослан «15» октября 2013 года

Ученый секретарь  
Диссертационного совета Д 501.002.05  
кандидат химических наук

Е.А. Еремина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В настоящее время проблемы, связанные с получением, хранением, транспортировкой и потреблением энергии, являются стратегически важными; их решение связано с поиском материалов нового поколения и оптимизацией путей их использования для работы в области традиционной и альтернативной энергетики. В масштабах всеобщей проблемы генерация и хранение энергии — одно из важнейших направлений, над которым в настоящее время активно работают многие исследователи.

Вместе с тем, высокий темп жизни с каждым днем требует все более мощных, быстрых, производительных и в то же время удобных, компактных, легких и эстетически привлекательных электронных новинок. Одной из важнейших составных частей любого цифрового устройства является элемент питания — аккумулятор. В настоящее время практически все производители стали использовать литий-ионные аккумуляторы. Как известно, производительность аккумулятора в целом лимитируется возможностями катода, поэтому основные усилия материаловедов-электрохимиков направлены на поиск новых катодных материалов с высокими электрохимическими показателями (емкость, мощность, плотность энергии).

В качестве таковых, помимо всех прочих, рассматривают наноматериалы на основе оксидов ванадия с различной морфологией. Так, аэрогели на основе оксидов ванадия обладают емкостью, в разы превышающей емкость других материалов-конкурентов. Кроме того, благодаря своему высокопористому строению аэрогели могут циклироваться при очень высоких значениях тока без деградации. Другой материал — нанонити на основе оксидов ванадия — обладает иной особенностью: при сохранении конкурентоспособного значения разрядной емкости он, в силу своей морфологии, способен образовывать бумагоподобное гибкое полотно, которое потенциально может использоваться в гибких химических источниках тока.

Таким образом, **цель настоящей работы** — выявление взаимосвязи между параметрами синтеза, фазовым составом, морфологией и электрохимическими свойствами материалов на основе оксидов ванадия с различной морфологией (нанонитей, аэрогелей и композитов на их основе), полученных гидротермальным (ГТ), гидротермально-микроволновым (ГТ-МВ) методами и методом сверхкритической сушки (СКС) геля в различных растворителях (СК-СО<sub>2</sub>, н-гексан, н-гептан, н-октан, ацетон) для создания новых катодных материалов.

В качестве **объектов исследования** были выбраны наноматериалы на основе оксидов ванадия с различной морфологией — нанонити и аэрогели. Кроме того, в настоящей работе было впервые предложено создание композита «нанонити/аэрогель», все компоненты которого состоят из фаз на основе оксидов ванадия.

Для достижения поставленной цели предстояло решить следующие **задачи**:

1. Исследовать влияние гидротермального и гидротермально-микроволнового методов синтеза на свойства получаемых материалов (морфология, фазовый состав). Выявить отличительные особенности каждого из методов на свойства получаемого продукта.
2. Получить нанонити различного состава на основе оксидов ванадия гидротермальным методом из ксерогеля V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O, а также из литий- и барий-содержащего ксерогеля M<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O (M = Li<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>). Исследовать физико-химические свойства продуктов синтеза.
3. Визуально изучить сверхкритические процессы в СО<sub>2</sub> на установке со смотровыми окнами, отработать методику гарантированного создания сверхкритической среды с необходимыми параметрами (P, T).
4. Получить аэрогели на основе оксидов ванадия методом сверхкритической сушки геля в различных растворителях (СК-СО<sub>2</sub>, а также в жидких органических растворителях: ацетон, н-гексан, н-гептан, н-октан). Выявить влияния параметров синтеза на физико-химические свойства аэрогелей, в том числе на фазовый состав и морфологию.
5. Испытать полученные образцы в лабораторных электрохимических ячейках и установить электрохимические характеристики (разрядная емкость,

электропроводность). Сравнить эти показатели для образцов, синтезированных при различных параметрах, и выявить наиболее перспективных образцы.

6. Получить композит «нанонити / аэрогель» из фаз на основе оксидов ванадия с наиболее высокими электрохимическими показателями. Исследовать физико-химические свойства композита и провести испытание его образцов в лабораторных электрохимических ячейках.

Для диагностики синтезированных образцов были использованы следующие **методы**:

- рентгенофазовый анализ (РФА),
- рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС),
- растровая электронная микроскопия (РЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), электронная дифракция (ЭД),
- локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА),
- термогравиметрический анализ (ТГА),
- спектроскопия комбинационного рассеяния (КР),
- циклическая вольтамперометрия (ЦВА), гальваностатическое циклирование,
- импеданс-спектроскопия,
- капиллярная адсорбция азота (ВЕТ, ВЖН),
- масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП).

**Научная новизна** работы сформулирована в положениях, выносимых на защиту:

- Впервые проведены сравнительные синтезы наноматериалов на основе оксидов ванадия гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработкой ксерогеля ( $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ) и выявлены особенности влияния каждого из методов на физико-химические свойства продуктов синтеза (фазовый состав, морфология).
- Гидротермальным методом получена новая фаза барий-содержащих нанонитей состава  $Ba_{0.15}V_2O_5 \cdot nH_2O$  ( $n \approx 0.2$ ). Нанонити имеют конкурентоспособное значение разрядной емкости ( $\sim 145$  мАч/г) и могут образовывать гибкое бумагоподобное полотно.
- Методом сверхкритической сушки геля в таких растворителях как СК- $CO_2$ , ацетон, н-гексан, н-гептан, н-октан синтезированы аэрогели на основе оксидов ванадия. Установлено, что важнейшую роль в свойствах продуктов СКС синтеза играет полярность растворителя, а также состав первичного и вторичного растворителей. В ряду: н-гексан – н-гептан – н-октан доля фазы  $VO_2$  в аэрогеле уменьшается, а доля фазы  $V_6O_{13}$  - возрастает.
- Установлено, что степень окисления ванадия в аэрогеле может регулироваться до требуемого соотношения  $V^{3+}/V^{4+}$ . С увеличением в первичном растворителе (ацетоне) содержания восстановителя (этанола) доля катионов  $V^{3+}$  в аэрогеле линейно возрастает. Для получения аэрогеля, содержащего только катионы  $V^{5+}$ , необходимо провести окислительный отжиг на воздухе при температуре  $\sim 450^\circ C$ .
- Установлено, что в зависимости от условий синтеза и выбора СК растворителя аэрогели обладают различными электрохимическими свойствами. Наибольшая разрядная емкость наблюдается у аэрогеля, полученного в н-гексане (до 280 мАч/ при токе C/15). Аэрогель, синтезированный в СК- $CO_2$ , обладает меньшей емкостью ( $\sim 100$  мАч/г при токе C/20).
- С учетом электрохимических особенностей полученных материалов впервые предложена и осуществлена на практике концепция создания композитного катодного материала «нанонити / аэрогель», полностью состоящего из фаз на основе оксидов ванадия.

**Практическая значимость работы**

- На базе установки компании ParT® создан экспериментальный комплекс, позволяющий проводить синтез аэрогелей методом сверхкритической сушки с использованием жидких органических растворителей, а также напылять материал на подложку (формовать электроды) с использованием сверхкритической технологии (RESS). Такая методика может использоваться в дальнейшем для производства аккумуляторов.
- Гидротермальным методом получены барий-содержащие нанонити на основе оксида ванадия, которые имеют конкурентоспособное значение разрядной емкости ( $\sim 145$

мАч/г) и способны образовывать гибкое бумагоподобное полотно. Такой материал в дальнейшем может быть использован для создания гибких литий-ионных аккумуляторов.

- Методом сверхкритической сушки с использованием жидких органических растворителей получены аэрогели на основе оксидов ванадия, обладающих разрядной емкостью до ~ 350 – 280 мАч/г (при различных токах). Такие аэрогели в дальнейшем могут найти применение в качестве катодных материалов литий-ионных аккумуляторов высокой емкости.
- Впервые при синтезе аэрогелей на основе оксидов ванадия методом сверхкритической сушки в СК-СО<sub>2</sub> удалось визуально наблюдать процессы, происходящие в реакционной среде, в режиме реального времени. Впервые проведена оценка экспериментальных параметров (давление, температура) для гарантированного создания сверхкритических условий в реакционной среде для получения аэрогеля на основе оксидов ванадия методом сверхкритической сушки в СК-СО<sub>2</sub>.
- С учетом электрохимических особенностей полученных материалов впервые был создан композит «нанонити / аэрогель», все компоненты которого являются фазами на основе оксидов ванадия. Установлено, что разрядная емкость композита довольно низка, что связано со слишком высоким потенциалом деинтеркаляции катионов лития. Окислительный отжиг позволил несколько снизить планку потенциала деинтеркаляции, в результате чего в лабораторных условиях емкость композита стабилизировалась на уровне ~ 80 мАч/г, что в 8 раз выше, чем у неотожженного аэрогеля.
- Полученные в настоящей работе результаты используются в читаемых студентам, магистрантам и аспирантам Факультета наук о материалах МГУ и Химического факультета МГУ лекционных курсах: «Химия функциональных материалов», «Химия наноматериалов», «Физико-химия и технология материалов».

#### **Личный вклад автора**

В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в период 2005 – 2013 гг. в лаборатории Неорганического материаловедения кафедры Неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

Личный вклад автора заключается в синтезе образцов наноматериалов, исследовании их физико-химических свойств (самостоятельная съемка на приборах или съемка совместно с оператором прибора), сборке лабораторных электрохимических ячеек и их испытании, в обработке и обобщении полученных результатов и литературных данных, формулировке выводов, подготовке научных публикаций и докладов на конференциях.

В выполнении отдельных разделов работы принимали непосредственное участие студенты Факультета наук о материалах и Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова: М. Ефремова, Д. Лучинкин, Л. Старостин, у которых автор являлся руководителем курсовых работ по неорганической химии.

Настоящая работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты РФФИ 10-03-00463а, 12-03-336\_мол-а), программы Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (гранты НШ-6143.2010.3 и НШ-2602.2012.3), гранта О.В. Дерипаска талантливым студентам, аспирантам и молодым ученым МГУ имени М.В. Ломоносова (2012), гранта кампании ОПТЭК (2012, 2013 гг.), стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (2012 – 2014 гг.).

#### **Апробация работы**

По материалам настоящей работы были представлены доклады на следующих Российских и Международных научных конференциях:

European 2<sup>nd</sup> Energy Conference (Maastricht, Netherlands, 2012); E-MRS Spring Meeting (Nice, France, 2011); E-MRS Fall Meeting (Warsaw, Poland, 2008); XVII Менделеевская конференция студентов-химиков (2006 – 2007, 2007 – 2008, 2008 – 2009); Международный форум по

нанотехнологиям Rusnanotech (Москва, 2008, 2009, 2010); XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Москва, 2007); Международная конференция молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013); Школа молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения» (Москва, 2006; Звенигород, 2007, 2010, 2012); Всероссийская молодежная научная школа «Химия и технология полимерных и композиционных материалов» (Москва, 2012); VI Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации» (Иркутск, 2011); IV Всероссийская конференция по наноматериалам «Нано-2011» (Москва, 2011); 6 Всероссийская школа-конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)» (Воронеж, 2007); Конференция молодых ученых секции ученого совета ИФХЭ РАН «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем» (Москва, 2008).

Часть данного исследования была удостоена ряда наград за участие и победу в конкурсах молодых ученых на перечисленных выше конференциях.

#### **Публикации по теме диссертации**

Содержание работы опубликовано в 8 статьях в рецензируемых зарубежных и российских научных журналах из списка ВАК, а также в тезисах 35 докладов Всероссийских и Международных научных конференций.

#### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение) выводов, списка литературы (176 наименований) и приложения, в котором приведены основы «Методов напыления материалов с использованием сверхкритических растворов». Работа изложена на 173 страницах (включая 7 страниц приложения), содержит 123 рисунка и 13 таблиц.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **1. Введение**

Во введении обоснована актуальность темы, цель и задачи исследований, приведены основные методы диагностики синтезированных образцов, показана научная новизна и практическая значимость работы.

### **2. Обзор литературы**

Обзор литературы начинается с большого раздела 2.1, в котором рассматриваются кристаллические структуры фаз оксидов ванадия в различных степенях окисления, их взаимосвязи, переходы друг в друга и вытекающие из этих явлений свойства. Значительное внимание уделено фазовым диаграммам ванадий-кислород, фазам Магнелли, гомологическому ряду оксидов ванадия  $V_nO_{2n+1}$ . Рассмотрены также протяженные структуры (нанонити, вискеры) на основе оксидов ванадия. Существенно большее внимание уделено аэрогелям на основе оксида ванадия: определению понятия «аэрогель», их физико-химическим свойствам, основам таких методов, применяемых для синтеза аэрогелей, как золь-гель метод и метод сверхкритической сушки (СКС) гелей, в том числе и СКС в сверхкритическом  $CO_2$ . Показана возможность изменения свойств аэрогеля, синтезируемого методом СКС, вариацией параметров сверхкритического синтеза (Р, Т, продолжительность, состав растворителя и др.). Важный раздел посвящен электрохимическим свойствам аэрогелей, их роли в электрохимических реакциях, а также требованиям, которым должен отвечать материал аэрогеля, для применения в качестве электрода; в чем заключаются основные преимущества таких электродов. Завершающая часть данного раздела посвящена свойствам композитов из аэрогеля оксида ванадия  $V_2O_5$  и различных материалов на основе углерода.

Значительно меньшая по объему часть обзора литературы (раздел 2.2) посвящена возможным сферам применения синтезируемых в данной работе материалов аэрогелей и нанонитей на основе оксидов ванадия – источникам тока (суперконденсаторам, псевдоконденсаторам, аккумуляторам, а также оксидным материалам, используемым в качестве катодов и анодов).

Завершается обзор литературы постановкой задачи (раздел 2.3), в котором кратко изложены основы концепции создания композитного наноматериала «нанонити-аэрогель» на основе оксидов ванадия (более подробно концепция описана в разделе 2.1.4.4), обоснован выбор объектов, целей и задач исследования.

### 3. Экспериментальная часть

Общая структура настоящей работы представлена на Рис. 1.

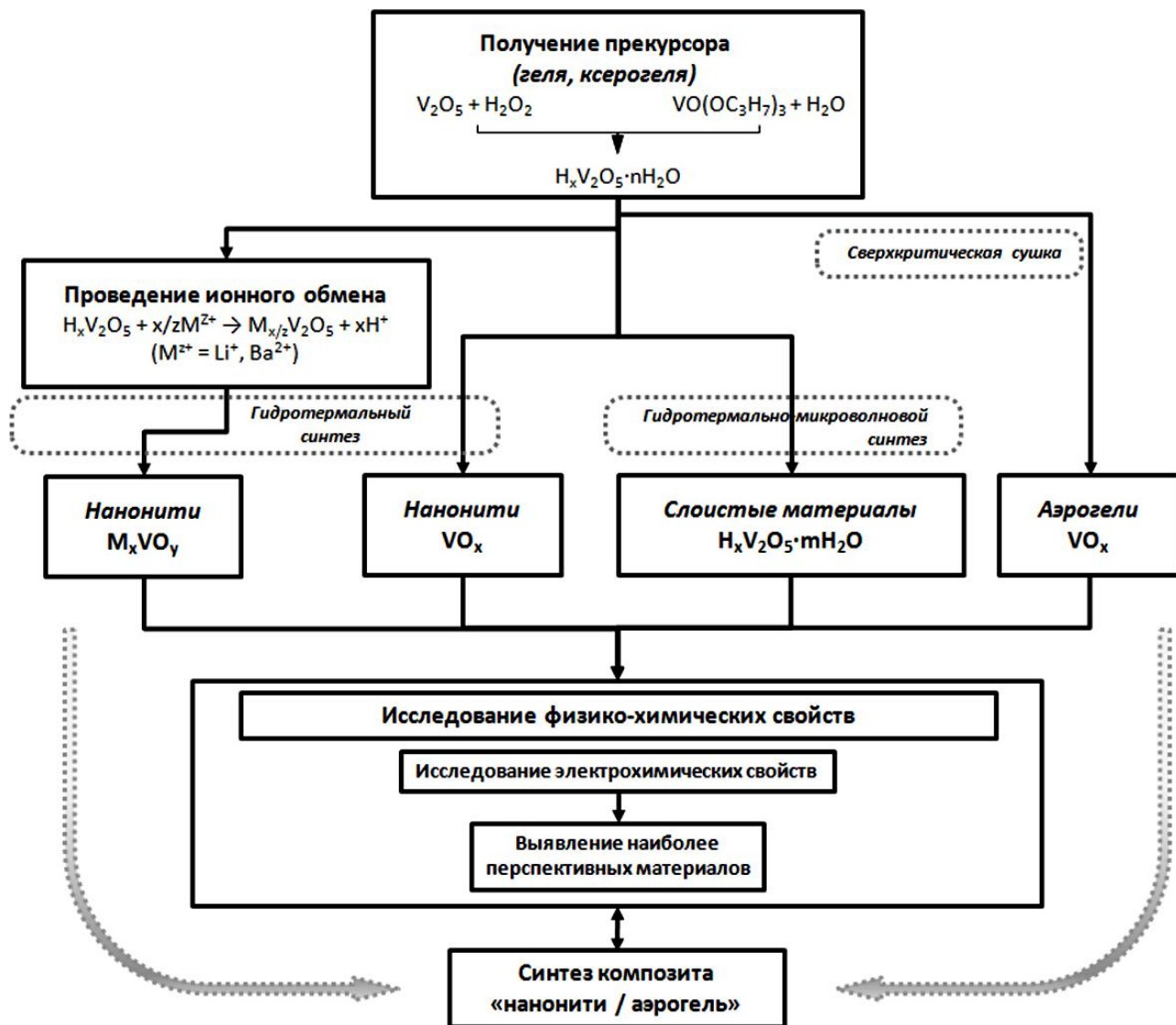


Рис. 1. Общая схема работы.

Экспериментальная часть (раздел 3) начинается с описания способов синтеза исходных реагентов (прекурсоров – раздел 3.1): приготовления (ксеро)геля  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , литий-содержащего ксерогеля  $Li_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ , барий-содержащего ксерогеля  $Ba_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ , а также краткого изложения основных методов синтеза наноматериалов: гидротермального (ГТ), гидротермально-микроволнового (ГТМВ), метода сверхкритической сушки (СКС) геля, синтеза композитов «нанонити / аэрогель», проведения окислительного отжига образцов. Раздел 3.2 посвящен описанию экспериментальных установок и аппаратуры для гидротермального (3.2.1), гидротермально-микроволнового (3.2.2) синтеза и двух установок для проведения сверхкритической сушки гелей (3.2.3): со СК- $CO_2$ <sup>1</sup> и с жидкими органическими растворителями.

<sup>1</sup> Синтезы аэрогелей методом СКС в СК- $CO_2$  выполняли на установке, принадлежащей НОЦ СКФ (Химический факультет МГУ. Директор – акад. РАН, проф. В.В. Лунин; ученый секретарь – д.х.н., проф. С.З. Вацадзе).

В разделе 3.3 перечислены приборы и кратко описаны методы диагностики образцов полученных материалов (все они, включая методики для электрохимических измерений, также перечислены на с. 2 автореферата).

Всего в работе было выполнено 96 экспериментов (из них совместно со студентами - 32): 46 ГТ и ГТ-МВ синтеза, 50 СК синтеза.

## 4. Результаты и их обсуждение

### 4.1. Гидротермальная обработка (ГТО)

#### 4.1.1. Сравнение гидротермального и гидротермально-микроволнового синтеза

Для получения материалов на основе оксидов ванадия с новыми свойствами часто применяют методы «мягкой химии», поскольку они просты в реализации и дают возможность синтезировать новые структуры. Одним из таких методов является ГТО. В настоящей работе гидротермальная обработка ксерогеля  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  приводит к образованию протяженных структур (Рис. 2б) со средним диаметром  $143 \pm 17$  нм и длиной  $\sim 5 - 5000$  мкм. С точки зрения фазового состава образец состоит из оксидов  $V_3O_7$  (карточка JCPDS #27-940) и  $V_6O_{13}$  (#78-983) (Рис. 2а), т.е. часть образованных нанонитей имеют состав  $V_3O_7$ , а другая часть –  $V_6O_{13}$ .

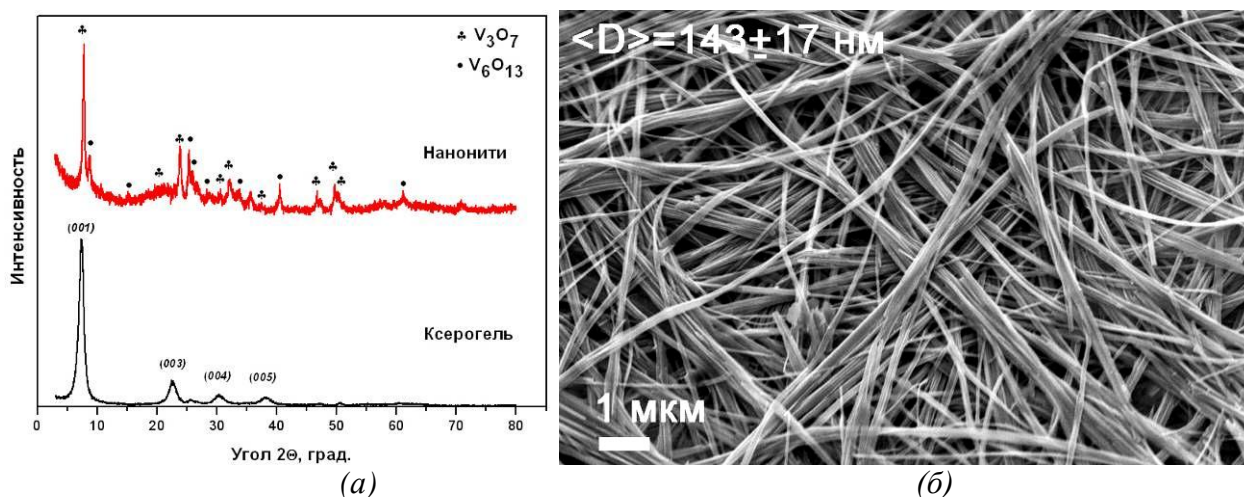


Рис. 2. (а) Типичные рентгенограммы ксерогеля  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  и нанонитей, полученных из ксерогеля  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  в результате гидротермальной обработки. (б) РЭМ-микрофотография нанонитей, полученных гидротермальным методом из ксерогеля  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ .

Гидротермально-микроволновой метод (ГТ-МВ) является разновидностью традиционного гидротермального метода синтеза, в котором нагрев системы осуществляется посредством микроволнового излучения. В связи с этим, свойства продукта ГТ-МВ синтеза сильно отличаются от свойств материалов, синтезированных ГТО. Так, на Рис. 3а приведены рентгенограммы ксерогелей до и после ГТ-МВ синтеза (образцы промаркированы обозначениями *ПР* и *ГТМВ*, соответственно).

В образце *ПР* наиболее интенсивный пик (001) фазы  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  соответствует межплоскостному расстоянию, равному  $11.794(23)$  Å (Рис. 3а, врезка). Образец *ГТМВ* характеризуется аналогичной дифракционной картиной с серией рефлексов (001), за тем исключением, что рефлекс (001) наблюдается при значительно меньших углах (около  $3.8^\circ$   $2\theta$ ), вследствие чего межплоскостное расстояние для данного образца составляет  $22.840(16)$  Å.

Удвоение параметра кристаллической решетки может происходить из-за возможного появления сверхструктуры, которая способна образоваться в результате процесса деформации кристаллической структуры ксерогеля при ГТ-МВ обработке. В целом, на основании данных РФА (Рис. 3а) можно заключить, что образец *ГТМВ*, также как и *ПР*, представляет собой ксерогель  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ .



Данные термического анализа подтверждают наличие большого количества воды в структуре ксерогеля (Рис. 4). На термограмме ксерогеля, полученного ГТ-МВ методом, наблюдается двухступенчатая потеря массы на ~ 14% при температурах ~180 – 230°C и ~300 – 360°C, что соответствует формуле полученного образца  $V_2O_5 \cdot 1.74H_2O$  (т.е.  $m=1.74$ ). Прекурсор *ПР* соответствует составу  $V_2O_5 \cdot 0.31H_2O$  (т.е.  $n=0.31$ ), т.к. его термограмма имеет стадию потери массы на ~2.5% при температуре ~280 – 310°C.

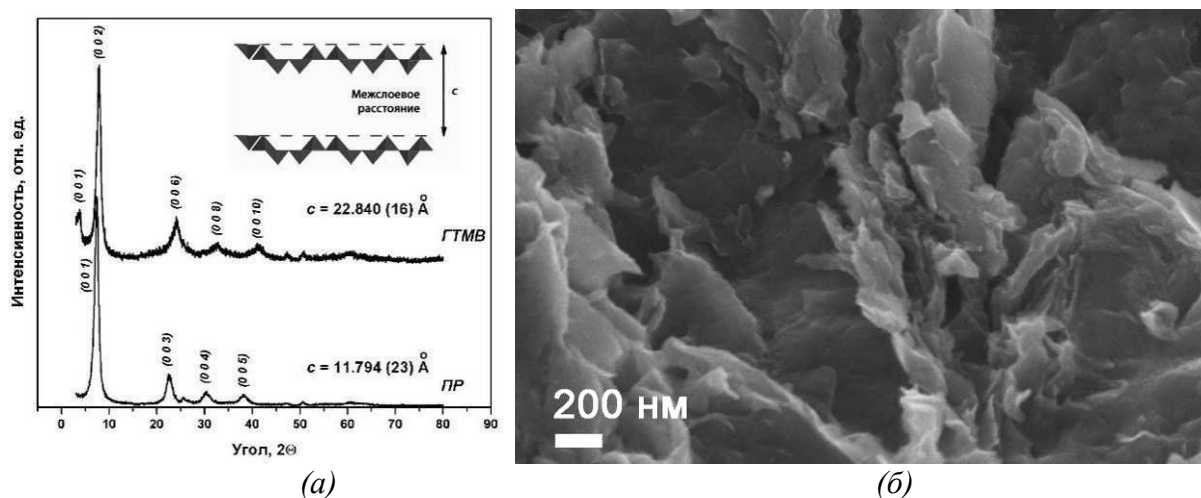


Рис. 3. (а) Типичные рентгенограммы прекурсора-ксерогеля (*ПР*), и продукта гидротермально-микроволнового синтеза (*ГТМВ*). Пики отмечены индексами Миллера. На вставке указана схематичная структура соединения и изменяемый параметр «с». (б) РЭМ-микрофотография ксерогеля, полученного в результате ГТ-МВ обработки.

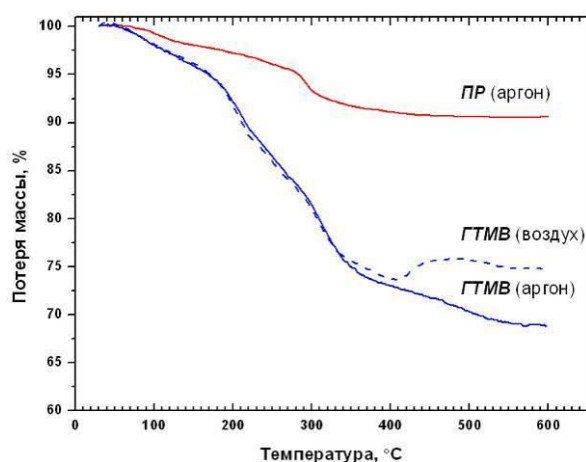


Рис. 4. Термограммы ксерогелей *ПР* и *ГТМВ*, полученные в атмосферах воздуха и аргона.

Эти результаты показывают, что при ГТ-МВ синтезе происходит существенное поглощение воды и встраивание ее в межслоевые пространства структуры, что приводит к образованию сверхструктуры. Интересно также отметить, что на термограмме образца *ГТМВ*, полученной при съемке на воздухе в интервале температур ~ 420 – 470°C наблюдается набор массы. Это связано с поглощением кислорода при окислении катионов  $V^{4+}$ . Увеличение массы происходит на 2%, что соответствует изначальному составу ксерогеля *ГТМВ* –  $V^{4+}_{0.25}V^{5+}_{1.75}O_{4.875} \cdot 1.74H_2O$ , т.е. соотношение  $V^{4+}/V^{5+}$  в этом соединении составляет 1/7.

Согласно данным РЭМ (Рис. 3б), образец *ГТМВ* состоит из агрегированных слоистых чешуек. Для ксерогелей на основе оксида ванадия такая морфология является характерной [1, 2]. Таким образом, данные РЭМ и ТГА подтверждают сделанный на основании данных РФА вывод о том, что ГТ-МВ обработка не приводит к образованию каких-либо новых

ванадий содержащих фаз; а, по всей вероятности, способствует всего лишь искажению структуры ксерогеля и внедрению в кристаллическую решетку дополнительных молекул воды с образованием сверхструктуры и удвоением соответствующего параметра кристаллической решетки (Рис. 3).

На наш взгляд, наблюдаемые особенности в фазовом составе и морфологии продукта ГТ-МВ синтеза (и их отличие от продуктов ГТ синтеза) можно объяснить влиянием способа нагрева на физико-химические свойства образующихся веществ. Так, в случае обычной ГТ обработки, нагрев автоклава происходит неравномерно, при этом температура среды у стенок автоклава выше, чем в объеме. Образующиеся из-за градиентов температуры конвекционные потоки жидкости способствуют кристаллизации анизотропных частиц оксидов ванадия (Рис. 2б) в более холодной части автоклава. В ГТ-МВ методе термические градиенты и конвекционные потоки минимальны, поэтому образования анизотропных структур не наблюдается (Рис. 3б).

Поскольку ксерогели на основе оксидов ванадия в литературе уже подробно изучены, далее в настоящей работе ГТ-МВ метод для получения слоистых наноматериалов не применяли.

#### 4.1.2. Получение металл-содержащих нанонитей

Как известно, в литий-ионных аккумуляторах «рабочими» частицами являются катионы лития  $\text{Li}^+$  ( $r = 0.59 \text{ \AA}$ ), поэтому при разработке катодных материалов целесообразно максимально «насыщать» их этими катионами до стадии сборки электрохимической ячейки. Вследствие этого, в настоящей работе была предпринята попытка получения литий-содержащих нанонитей путем ГТО литий-содержащего ксерогеля  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Полученные литий-содержащие нанонити обладали нестабильными в процессе циклирования электрохимическими характеристиками (значение разрядной емкости существенно падало).

Одной из причин такого поведения могла стать деградация кристаллической структуры материала – ее аморфизация и утрата позиций катионов лития. Для того, чтобы этого не происходило, имело смысл внедрить в структуру ксерогеля катион большого радиуса, который позволил бы создать некий каркас, препятствующий разрушению структуры. Для этой цели был выбран катион бария  $\text{Ba}^{2+}$  ( $r = 1.35 \text{ \AA}$ ).

Гидротермальная обработка барий-содержащего ксерогеля приводит к фазовому превращению (Рис. 5а), в результате чего образуется новая фаза, состав которой в настоящей работе был установлен набором физико-химических методов –  $\text{Ba}_{0.15}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ .

Длина барий-содержащих нанонитей достигала 5 мм. Следует отметить, что многие волокна состояли из сросшихся единичных нанонитей, средний диаметр которых (Рис. 5б) составил  $171 \pm 17$  нм. Данные электронной дифракции говорят о том, что полученные нанонити являются монокристаллами (Рис. 5б, вставка). Нами предложена модель образования таких протяженных структур (Рис. 6), которая подробно описана в тексте диссертации.

Согласно данным ЛРСА, барий-содержащие нанонити обладали соотношением  $\text{Ba} / \text{V}$  равным  $0.13 \pm 0.02$ .

Для исследования поведения материала при высоких температурах был применен метод термического анализа совместно с методом РФА. На Рис. 7а изображена термограмма барий-содержащих нанонитей.

При температуре  $\sim 100^\circ\text{C}$  происходит удаление поверхностно сорбированной воды. Далее, в интервале температур  $\sim 120 - 450^\circ\text{C}$  происходит многоступенчатое удаление кристаллизационной воды, которая, по всей видимости, появилась в структуре в результате гидротермальной обработки. Это подтверждается сдвигом малоуглового рефлекса  $001$  (при углах  $\sim 9 - 10^\circ 2\theta$ ), соответствующего межплоскостному расстоянию в область больших углов  $2\theta$  (Рис. 7б).

В интервалах температур  $\sim 460 - 600^\circ\text{C}$  наблюдается набор массы, который, очевидно, происходит из-за поглощения кислорода из воздуха для окисления присутствующего в структуре катионов  $\text{V}^{4+}$  до  $\text{V}^{5+}$ . Из этих данных было установлено

соотношение ванадия в различных степенях окисления в составе нанонитей  $V^{4+}/V^{5+} \sim 1/5.7$ . Согласно данным РФА (Рис. 7б), после стадии окисления при температуре  $600^\circ\text{C}$  образуются фазы  $V_2O_5$  и  $BaV_2O_6$ .

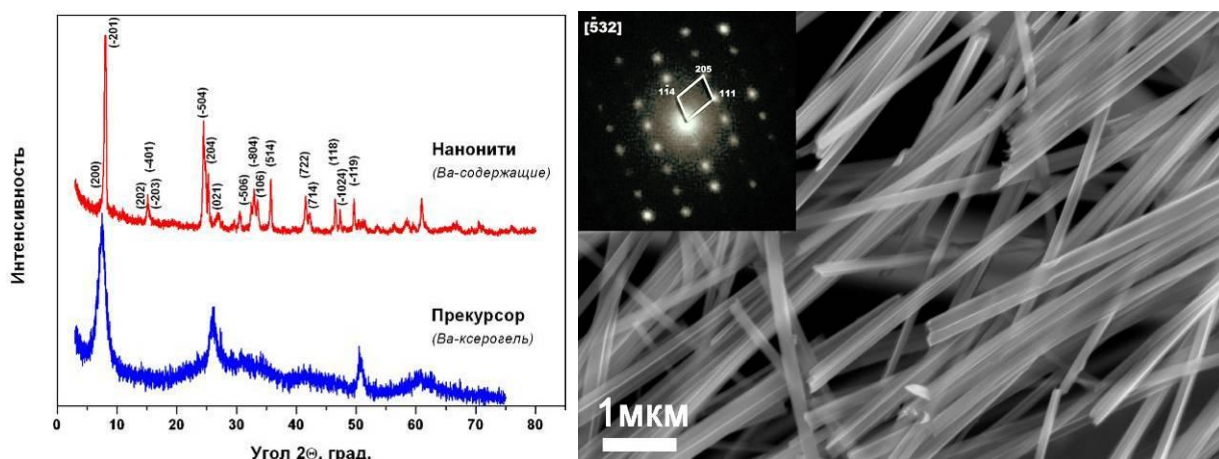


Рис. 5. (а) Рентгенограммы барий-содержащего ксерогеля  $Ba_xV_2O_5 \cdot nH_2O$  и нанонитей, полученных из этого ксерогеля гидротермальным методом. (б) РЭМ-микротография барий-содержащих нанонитей и изображение электронной дифракции.

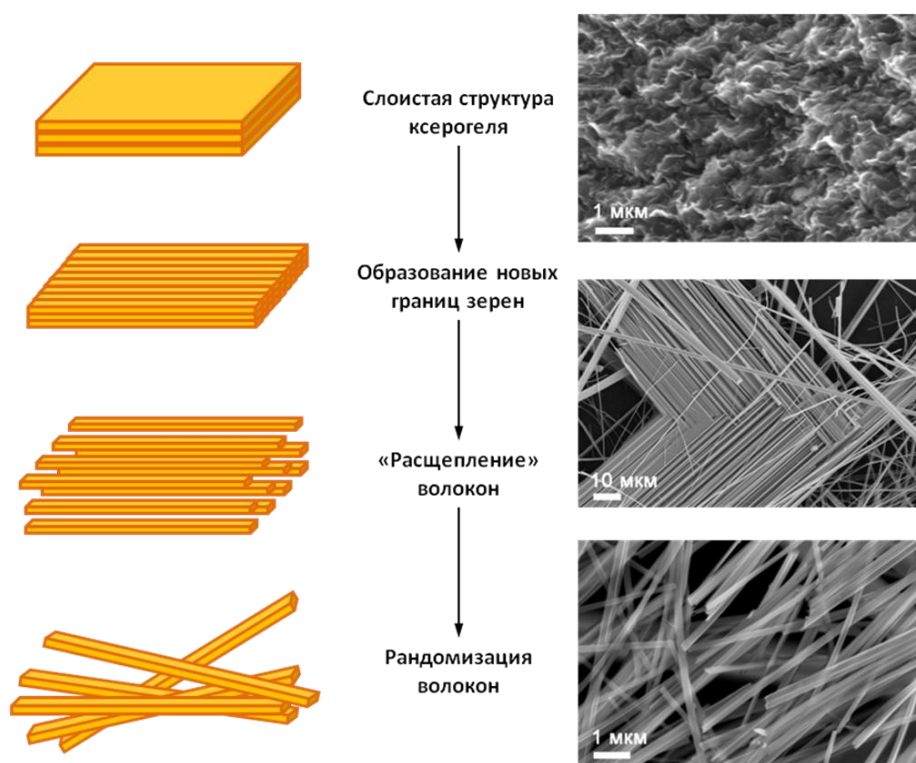
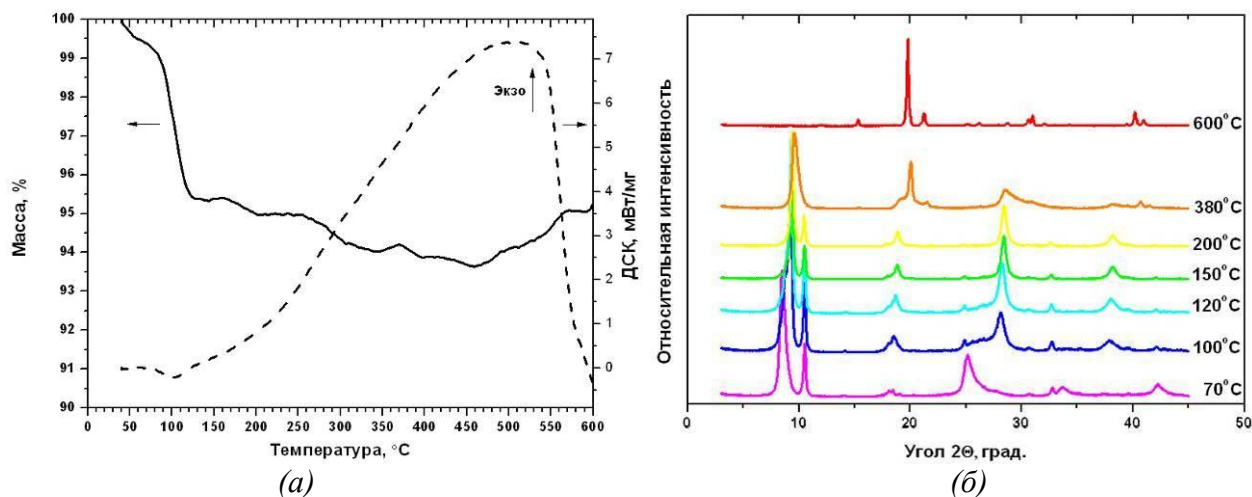


Рис. 6. Схема образования барий-содержащих нанонитей из слоистой структуры ксерогеля  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  в процессе ГТО.

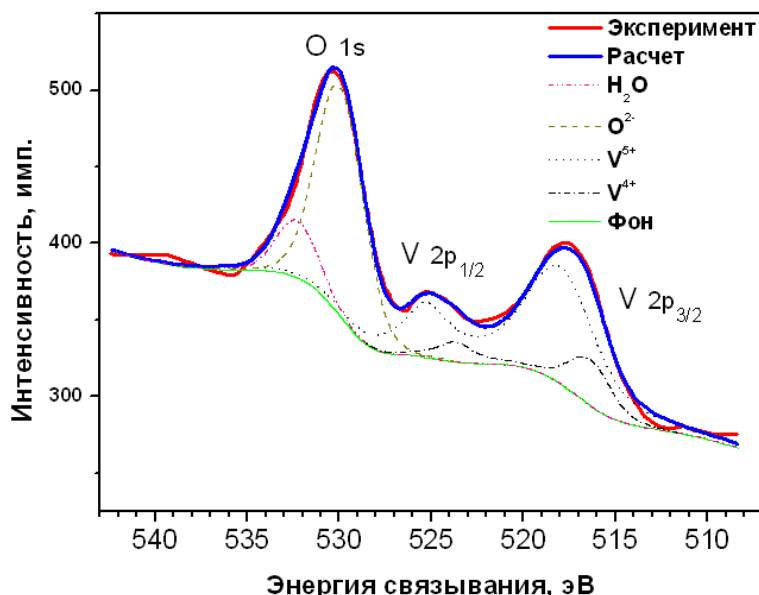
Для подтверждения наличия в структуре катионов  $V^{4+}$  был применен метод РФЭС (Рис. 8). При уточнении наша модель описала как пик кислорода  $O1s$ , так и дуплет ванадия  $V2p_{3/2}$  и  $V2p_{1/2}$ . Причем эти пики, в свою очередь, состояли из пар пиков, относящихся к  $V^{5+}$  и  $V^{4+}$ .

В результате проведения такого комплекса исследований была установлена брутто-формула барий-содержащих нанонитей:  $Ba_{0.15}V^{4+}_{0.3}V^{5+}_{1.7}O_5 \cdot 0.2H_2O$ .

Импеданс-спектр (Рис. 9а) в используемом диапазоне частот содержал только одну полуокружность. Данные, полученные в результате уточнения позволяют оценить значение электропроводности, которое в итоге составило  $9.1 \pm 0.9$  мСм/см.



**Рис. 7. (а) Термограмма и кривая ДСК барий-содержащих нанонитей. (б) Рентгенограммы барий-содержащих нанонитей, отожженных при различных температурах.**



**Рис. 8 РФЭС-спектр барий-содержащих нанонитей.**

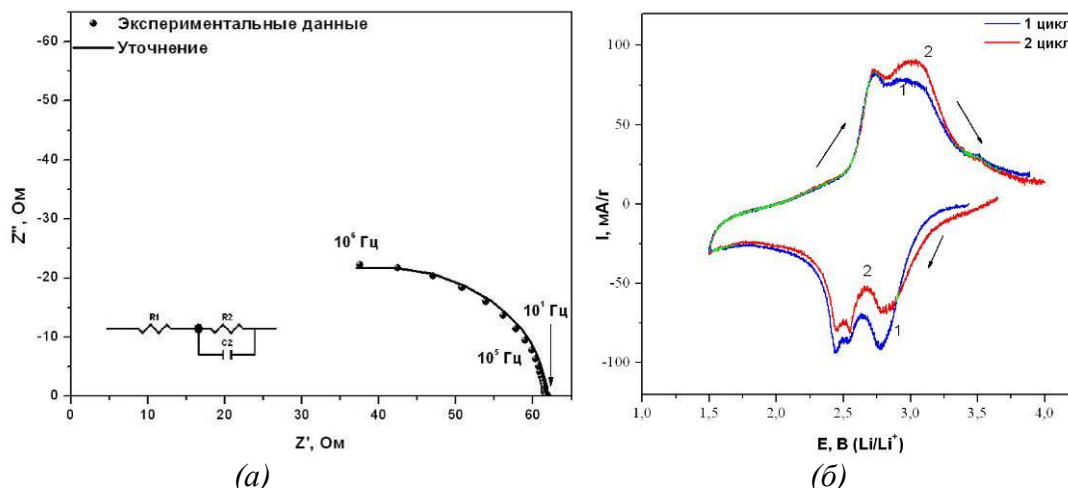
На Рис. 9б приведена циклическая вольтамперограмма. На катодной части кривой присутствуют 3 пика (2.78 В, 2.53 В и 2.44 В), 2 из которых едва разрешаются. Анодная часть кривых содержит 2 ответных пика, последний из которых, вероятно, состоит из двух неразрешенных, т.к. его полуширина больше полуширины первого пика.

На втором цикле общий вид вольтамперограммы повторяется относительно первого цикла, однако интенсивности пиков несколько ниже, что свидетельствует о частичной потере емкости из-за необратимых процессов на поверхности катода. Следует отметить, что общий вид вольтамперограммы характерен для большинства материалов на основе оксидов ванадия, исследованных как в настоящей работе, так и описанных в литературе.

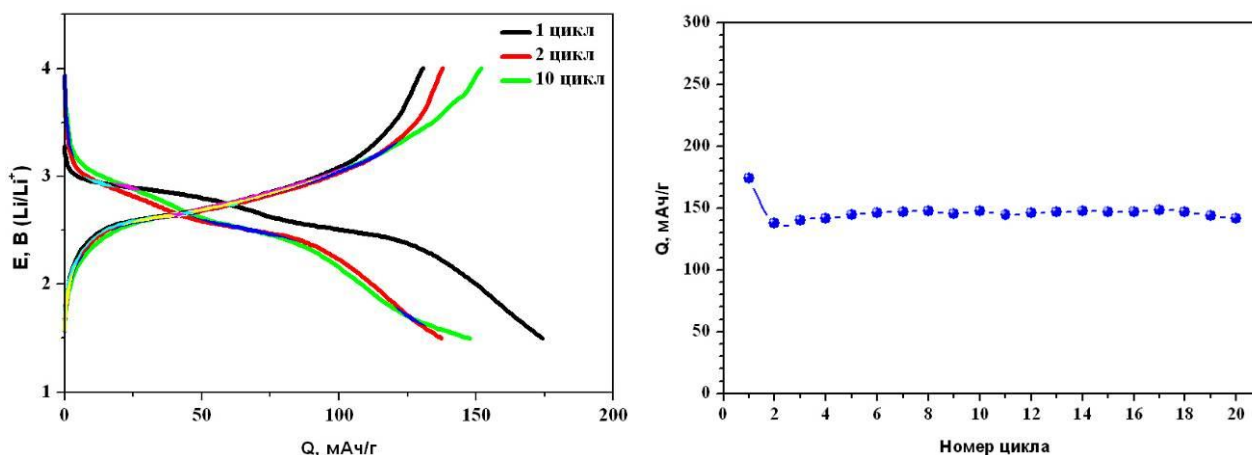
Катодная часть кривой заряда / разряда, полученной методом гальваностатического циклирования (Рис. 10а), содержит 2 слабо разделенных плато (3.0 – 2.4 В). Анодная часть содержит одно ответное плато (2.5 – 3.2 В). Потенциалы этих плато соответствуют пикам на циклической вольтамперограмме (Рис. 9б).

Зависимость разрядной емкости барий-содержащих нанонитей от номера цикла в процессе испытания ячейки показана на Рис. 10б. Можно отметить, что от первого ко второму циклу емкость материала несколько уменьшается, а со 2 по 20 цикл емкость

остаётся стабильной и удерживается на уровне 145 – 150 мАч/г. Стабильность работы катодного материала чрезвычайно важна для практического применения.

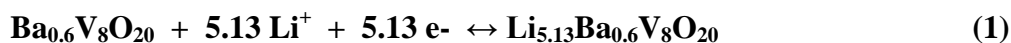


**Рис. 9. (а) Импеданс-спектр барий-содержащих нанонитей. Измерения проводились двухконтактным методом на прессованной таблетке. (б) Циклическая вольтамперограмма барий-содержащих нанонитей. Скорость развертки потенциала: 0.13 мВ/с. Электролит: 1М LiClO<sub>4</sub> + ПК-ДМЕ (7:3).**



**Рис. 10. (а) Кривые гальваностатического циклирования барий-содержащих нанонитей. Плотность тока: C/10. Электролит: 1М LiClO<sub>4</sub> + ПК-ДМЕ (7:3). (б) Зависимость разрядной емкости барий-содержащих нанонитей от номера цикла, полученная из данных гальваностатического циклирования.**

Такой разрядной емкости соответствует обратимая интеркаляция 5.13 катионов Li<sup>+</sup>, т.е. общее уравнение интеркаляции / деинтеркаляции в барий-содержащих нанонитях может быть записано как:



## 4.2. Сверхкритическая сушка гелей (СКС)

### 4.2.1. Растворители

Единственным способом синтеза «аэрогелей» (высокопористых структур) по определению является метод сверхкритической сушки (СКС). Для получения аэрогелей на основе оксидов ванадия нами был применен метод СКС в растворителях, приведенных ниже (Таблица 1).

Эти растворители были выбраны из тех соображений, чтобы в наших условиях (максимально возможная температура 250°C) были созданы как сверхкритические условия, так и «субкритические» (условия, близкие к критической точке, но не достигающие ее).



#### 4.2.2. Визуальное исследование сверхкритических процессов

Для того, чтобы удостовериться в том, что реакционная система действительно находится в сверхкритическом состоянии, нами была использована установка, которая позволяла визуально наблюдать за процессами, происходящими в камере в режиме реального времени. На Рис. 11 приведены некоторые кадры, полученные в процессе синтезов.

Выполнение СКС с визуальным наблюдением обеспечивало нам уверенное попадание в сверхкритическую область.

Таблица 1. Используемые растворители и параметры их критической точки.

Используемый растворитель	Диэлектрическая проницаемость	$T_c$ , °C	$P_c$ , МПа	$T_{эксп}$ , °C	$P_{эксп}$ , МПа
СК- $CO_2$		31.0	7.35	50-85	8.0-12.0
Ацетон	20.900	235.5	4.80		
Н-Гексан	1.890	234.0	3.02	240-250	5.0-11.0
Н-Гептан	1.924	257.0	2.72		
Н-Октан	1.948	332.2	2.49		

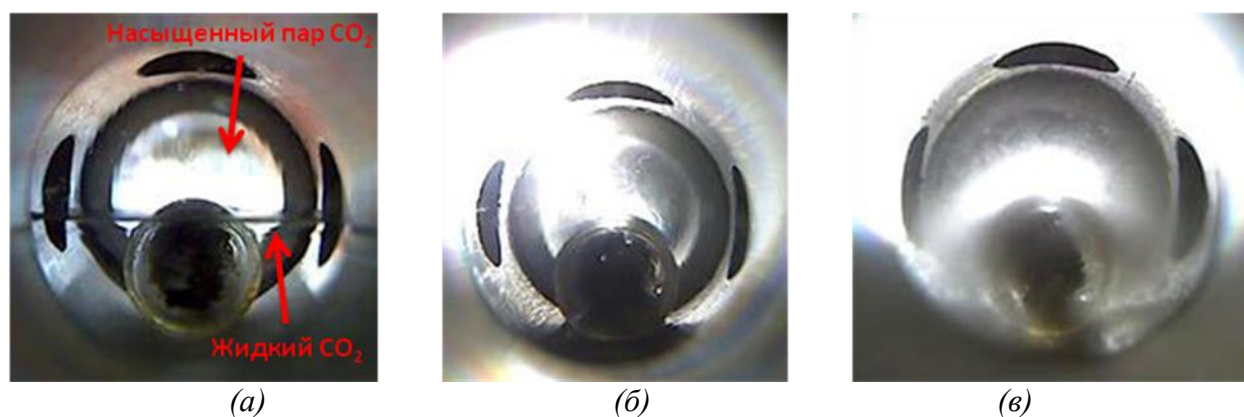


Рис. 11 Кадры наиболее ярких событий, полученных во время визуального наблюдения за процессами, происходящими в сверхкритической камере: нагнетание жидкого  $CO_2$  (а), нахождение системы в сверхкритическом состоянии (б), явление «кавитации» в процессе сброса давления (в).

#### 4.2.3. Аэрогель, полученный в СК- $CO_2$

При проведении сверхкритической сушки геля  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  его структура изменялась несущественно. На Рис. 12а приведены рентгенограммы ксерогеля-прекурсора  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , аэрогеля, полученного методом СКС в СК- $CO_2$  в результате одного цикла нагнетание / стравливание, и аэрогеля, полученного в тех же условиях после пяти циклов нагнетание / стравливание.

Как следует из этих данных, фазовых превращений с прекурсором не происходило, однако, при детальном рассмотрении наблюдается смещение рефлекса  $001$  в область меньших углов (Рис. 12б). Данное явление говорит о том, что в процессе проведения СКС межплоскостное расстояние  $001$  увеличивается от значения  $\sim 12.3 \text{ \AA}$  до  $\sim 14.5 \text{ \AA}$ .

Морфология геля в процессе СКС в СК- $CO_2$  практически не изменяется. На Рис. 13а приведена РЭМ-микрофотография исходного геля-прекурсора. Поверхность материала состоит из чешуйчатых образований складчатой формы. Диаметры закрытых пор, находящихся на поверхности материала (Рис. 13а), имеют широкое распределение по размеру (единицы нанометров – микрометры) с максимумом при значении  $183 \pm 13 \text{ нм}$ .

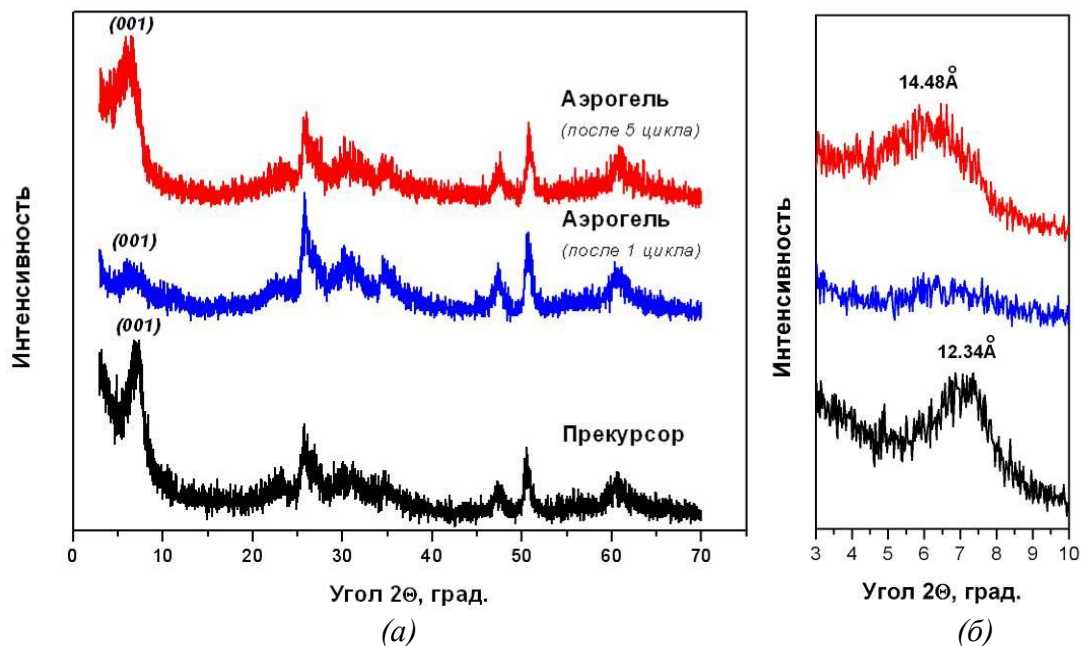


Рис. 12. (а) Рентгенограммы ксерогеля  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , и аэрогелей, полученных методом сверхкритической сушки из ксерогеля в результате одного и пяти циклов нагнетание / стравливание. (б) Изменение положения рефлекса 001 на этих рентгенограммах.

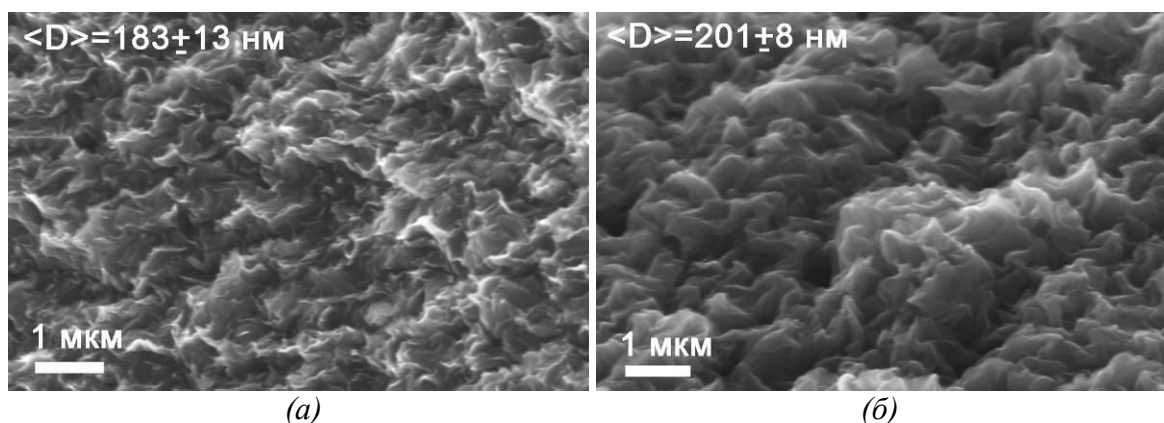


Рис. 13. Микрофотографии РЭМ ксерогеля-прекурсора  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  (а) и аэрогеля, полученного методом сверхкритической сушки из геля  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  после пяти циклов нагнетание / стравливание в СК- $CO_2$  (б).

Практически такую же морфологию имеет и аэрогель, полученный в результате пяти циклов нагнетание / стравливание (Рис. 13б). Материал состоит из частиц сложной формы со складчатой поверхностью. Края частиц несколько более сглажены, чем в прекурсор. Распределение диаметра закрытых пор на поверхности аэрогеля – от нанометров до нескольких микрон с максимумом при  $201 \pm 8 \text{ нм}$  (Рис. 13б). Согласно данным ВЕТ, площадь поверхности аэрогеля составила  $6 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$ .

#### 4.2.4. Аэрогель, полученный методом сверхкритической сушки в жидких органических растворителях

##### 4.2.4.1. Влияние типа растворителя

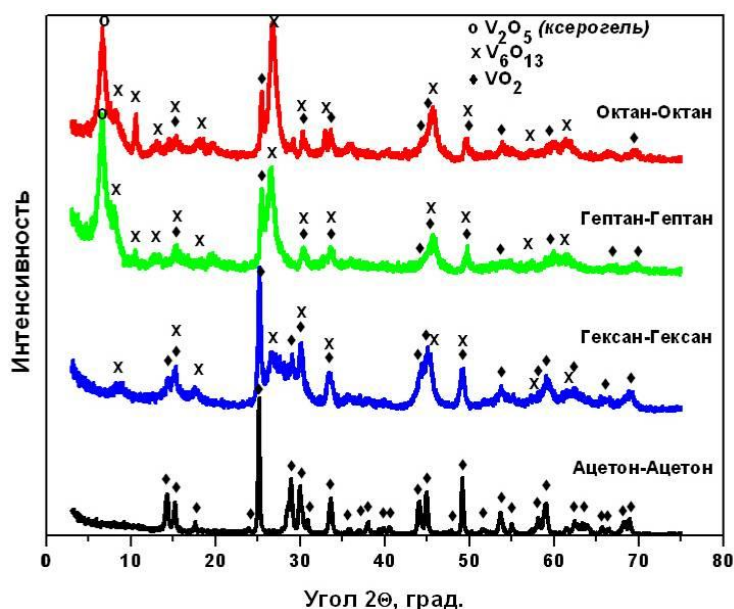
В процессе выполнения СКС у нас была возможность использовать различные растворители (Таблица 2). Наличие того или иного растворителя ведет к образованию фаз, существенно отличающихся друг от друга.

При использовании ацетона в качестве растворителя образуется хорошо закристаллизованная фаза  $VO_2$  (#81-2392) (Рис. 14). А при синтезе аэрогеля в гексане, гептане и октане при тех же условиях, помимо фазы  $VO_2$ , появляется дополнительная фаза

$V_6O_{13}$  (#78-983). Причем, интересно отметить, что в ряду н-гексан – н-гептан – н-октан доля фазы  $VO_2$ , уменьшается, а доля фазы  $V_6O_{13}$  возрастает, соответственно (если судить по наиболее интенсивным пикам для каждой из фаз в диапазоне  $25 - 27^\circ 2\theta$ ).

**Таблица 2. Образцы аэрогелей, полученные в различных первичных растворителях.**

Образец	Прекурсор	I р-ль	II р-ль	V прокачанного р-ля, мл.
GS-3		Ацетон	Ацетон	
LS-2	Гель	н-Гексан	н-Гексан	200
LS-6		н-Гептан	н-Гептан	
LS-8		н-Октан	н-Октан	



**Рис. 14. Рентгенограммы аэрогелей, полученных в различных растворителях.**

Кроме того, есть еще одна немаловажная деталь: рентгенограммы образцов аэрогелей, полученных в гептане и октане содержат по интенсивному пику на углах  $\sim 6 - 7^\circ 2\theta$ , который характерен для фазы ксерогеля  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ . Этот факт можно объяснить следующим образом: как было сказано выше, в наших условиях сверхкритического состояния удалось достичь только в случае использования ацетона и гексана; в случае гептана и октана система находилась в так называемых субкритических условиях. Возможно, прекурсор (ксерогель  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ) полностью вступил в реакцию образования  $VO_2$  и  $V_6O_{13}$  только в сверхкритических условиях, в то время как в субкритических условиях данная фаза прореагировала не полностью.

Морфология данных аэрогелей представлена на Рис. 15. Аэрогель, полученный в ацетоне состоит из наностержней с толщиной  $\sim 50 - 150$  нм и длиной  $\sim 200 - 500$  нм (площадь поверхности, по данным BET, составила  $30 \pm 5$  м<sup>2</sup>/г). Аэрогели, полученные в гексане и гептане состоят из объемных частиц со складчатой поверхностью, а аэрогель, синтезированный в октане, состоит из наностержней и нанопластинок.

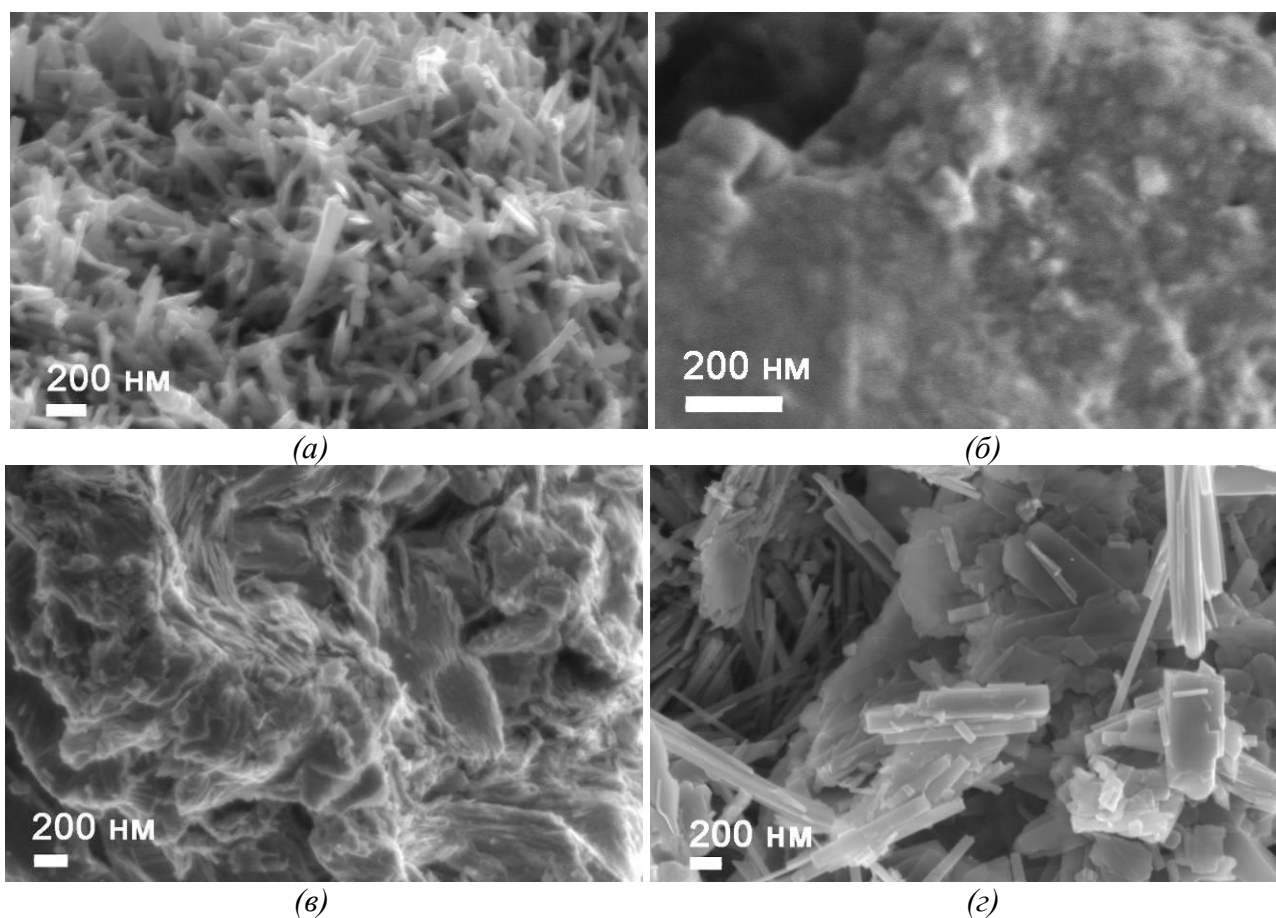
На основании полученных данных можно сделать следующее заключение: в присутствии в системе более полярного растворителя (ацетона, для которого диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 20.9$  [3]) гель оксида ванадия в СК растворителе растворяется значительно сильнее, после чего происходит перекристаллизация с



образованием наностержней  $\text{VO}_2$ . В случае неполярных гексана ( $\epsilon = 1.89$  [3]) и гептана ( $\epsilon = 1.924$  [3]) растворимость геля оксида ванадия в СК растворителе во много раз меньше, следовательно перекристаллизация происходит в гораздо меньшей степени, и образуется объемный материал, состоящий из смеси оксидов  $\text{VO}_2$  и  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ . В случае октана, когда система была в субкритическом состоянии, перекристаллизация протекала в еще меньшей степени, в результате чего слоистая структура ксерогеля просто «рушилась» с образованием нанопластинок.

#### 4.2.4.2. Синтез в смешанных растворителях

Интересно отметить, что в процессе синтеза аэрогелей у нас была возможность синтезировать образцы не только в одном растворителе, но и использовать их смесь. На Рис. 16 представлены рентгенограммы аэрогелей, полученных в гексане, ацетоне, а также в смеси гексан + ацетон (25 об.%) с последующей прокачкой вторичного растворителя (гексана).



**Рис. 15. Микрофотографии РЭМ аэрогелей, полученных в ацетоне (а), гексане (б), гептане (в), октане (г) (табл. 2).**

Результаты синтеза в ацетоне и гексане (когда первичный и вторичный растворитель одинаковы) обсуждались выше. Аэрогель, полученный в смеси растворителей (замещенной затем на гексан) был аналогичен образцу, синтезированному в ацетоне – он представлял собой наностержни, состоящие из хорошо закристаллизованной фазы  $\text{VO}_2$  (Рис. 16).

По-видимому, морфология и фазовый состав аэрогеля формируется еще на начальной стадии синтеза, когда в системе уже создано СК состояние, но вторичный растворитель еще не прокачан, т.к. наностержни  $\text{VO}_2$  образовывались даже при синтезе в смешанном растворителе ацетон+гексан (который ведет себя практически как чистый ацетон) с последующей заменой растворителя на гексан. В чистом гексане образуется аэрогель, состоящий из объемных частиц смешанного состава  $\text{VO}_2$  и  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  (Рис. 14, Рис. 16).

#### 4.2.4.3. Влияние типа прекурсора

Одним из параметров, позволяющих влиять на свойства аэрогелей в настоящей работе, стал выбор прекурсора. Так аэрогели можно получать из свежеприготовленного геля или из высушенного ксерогеля (Таблица 3).

Согласно данным РФА (Рис. 17), аэрогель, полученный в ацетоне из ксерогеля, является слабо закристаллизованной фазой (низкое соотношение сигнал / шум). Слабоинтенсивные пики можно отнести к образующемуся оксиду  $\text{VO}_2$ . Аэрогель же, полученный из геля  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , является хорошо закристаллизованной фазой  $\text{VO}_2$  (Рис. 17).

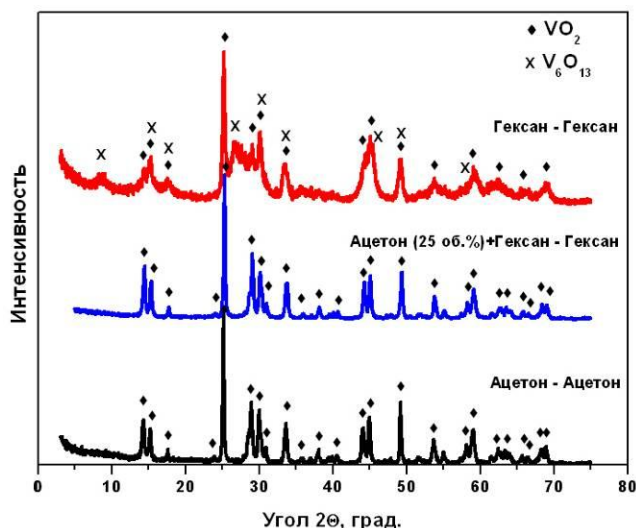


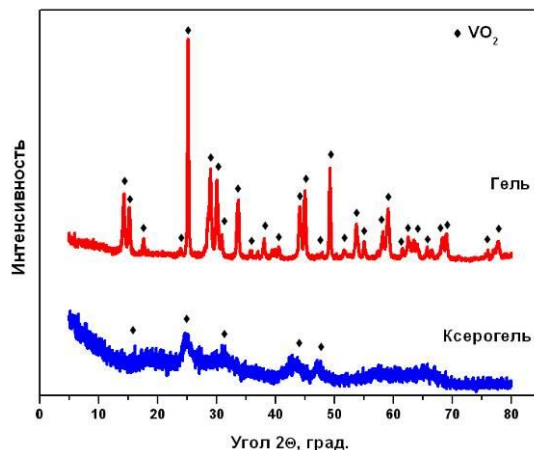
Рис. 16. Рентгенограммы аэрогелей, полученных в ацетоне, гексане, и в смеси этих растворителей.

Таблица 3. Образцы аэрогелей, полученных из различных прекурсоров.

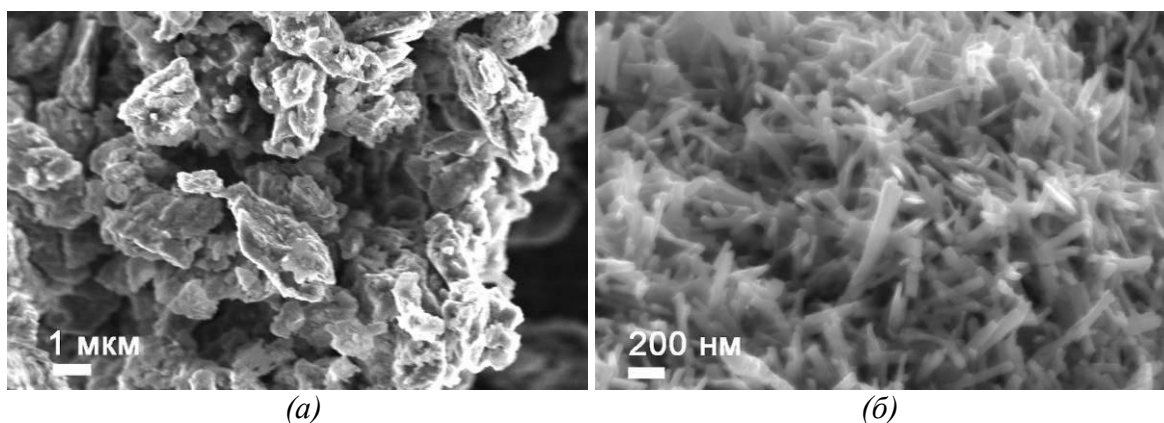
Образец	Прекурсор	Г р-ль	П р-ль
GS-3	Гель	Ацетон	Ацетон
GS-18	Ксерогель		

Морфология аэрогелей также существенно зависит от типа прекурсора: из ксерогеля формируется образец, состоящий из объемных частиц (Рис. 18а) с диаметром  $\sim 1 - 5$  мкм (площадь поверхности, по данным ВЕТ, составляет  $38 \pm 5$  м<sup>2</sup>/г); из геля образуются наностержни (Рис. 18б) длиной  $\sim 1 - 5$  нм и диаметром  $\sim 50 - 150$  нм (площадь поверхности по ВЕТ  $30 \pm 5$  м<sup>2</sup>/г).

Данные различия в свойствах аэрогелей можно объяснить следующим образом: гель на основе оксидов ванадия состоит из тетрагональных пирамид  $\text{VO}_5$ , образующих протяженные структурные ламели. В процессе сушки формируется ксерогель с плотной слоистой упаковкой этих ламелей. В СК условиях одномерные ламели, по-видимому, больше предрасположены к растворению в полярном ацетоне и к последующей перекристаллизации с образованием протяженных структур  $\text{VO}_2$ , чем слоистая структура ксерогеля. Поэтому, в полярном ацетоне из геля образуются наностержни хорошо закристаллизованного  $\text{VO}_2$ , а из ксерогеля – объемные частицы слабо закристаллизованного оксида ванадия (IV).



**Рис. 17. Рентгенограммы аэрогелей, полученных в ацетоне из разных прекурсоров (геля и ксерогеля на основе оксидов ванадия.)**



**Рис. 18. РЭМ-микрофотографии аэрогелей, полученных в ацетоне из ксерогеля (а) и геля (б).**

#### 4.2.4.4. «Управление степенью» окисления

Аэрогели на основе оксидов ванадия являются перспективными материалами, которые могут использоваться в различных областях науки и техники. Так, например, для исследования магнитных свойств необходимо получать аэрогели с большим содержанием катионов  $V^{4+}$ . Напротив, для применения в электрохимии целесообразно использовать аэрогели с максимальным содержанием  $V^{5+}$ . Таким образом, получение аэрогелей на основе оксидов ванадия с заданным соотношением катионов в различных степенях окисления является актуальной задачей. Выше были описаны аэрогели с составом  $V_6O_{13}$  и  $VO_2$ . Однако, для более глубокого восстановления ванадия требуется дополнительное количество восстановителя. В качестве такового был выбран этанол. Проведенные синтезы (Таблица 4) показали, что при добавлении определенного количества этанола к первичному растворителю (ацетону) и последующей СКС образуются аэрогели с различным соотношением  $V^{4+}/V^{3+}$ .

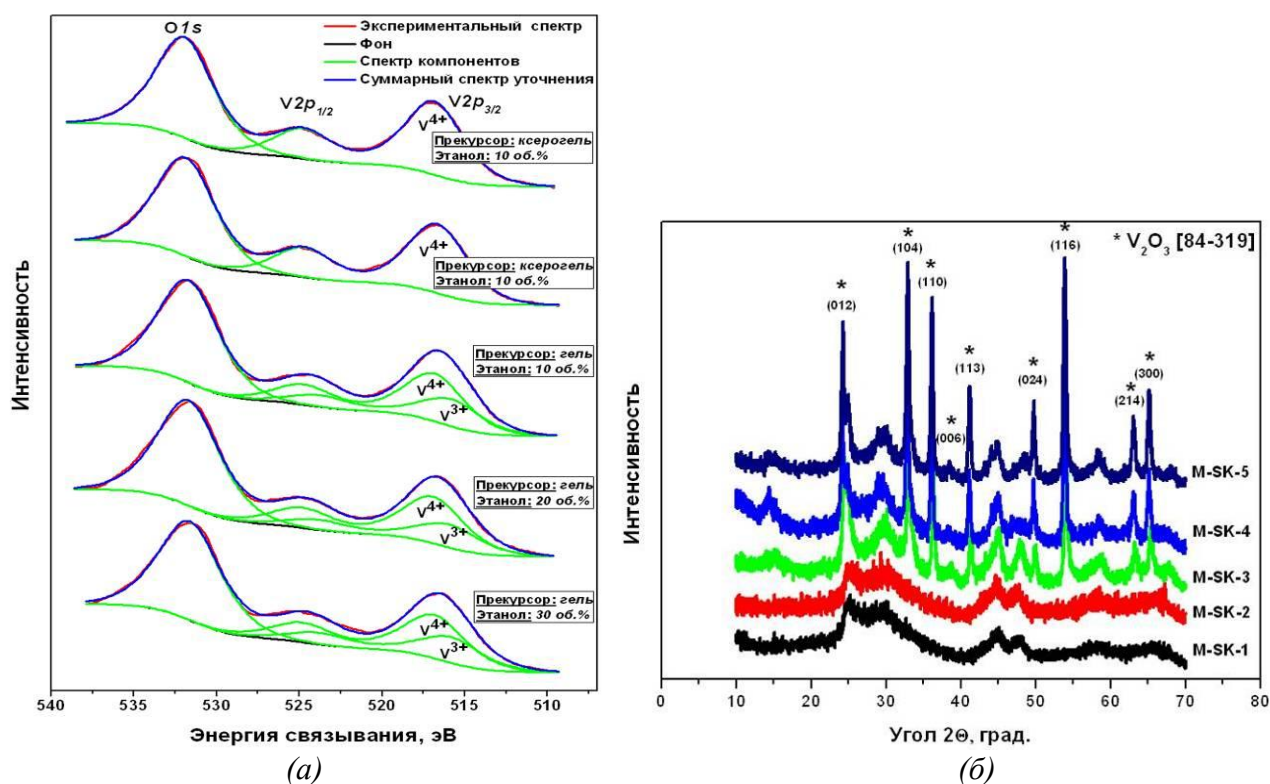
Контроль за содержанием катионов ванадия в различных степенях окисления проводили методом РФЭС (Рис. 19а). Спектры РФЭС содержали пики, относящиеся к кислороду ( $O1s$ ) и ванадию ( $V2p_{3/2}$  и  $V2p_{1/2}$ ). При этом, дуплет, относящийся к ванадию, на некоторых спектрах состоял в свою очередь из двух дуплетов, характерных для  $V^{3+}$  и  $V^{4+}$ . Результат уточнения спектров РФЭС приведен в виде содержания катионов  $V^{4+}$  и  $V^{3+}$  в аэрогеле (Таблица 4).

На соотношение  $V^{4+}/V^{3+}$  существенное влияние оказывает тип прекурсора. При синтезе образцов из ксерогеля получались аэрогели, состоящие из слабо закристаллизованной фазы  $VO_2$  (Рис. 19б), что согласуется с вышеописанными данными. Однако, если в качестве прекурсора взять свежеполученный гель, то образующийся из него аэрогель будет содержать в своем составе катионы  $V^{3+}$ , причем их содержание линейно

зависит от количества этанола. Согласно данным РФА (Рис. 19б), эти катионы образуются в составе фазы  $V_2O_3$ .

**Таблица 4. Образцы аэрогелей, полученных в первичном растворителе (ацетоне) с различным содержанием этанола. Замещение растворителя производили на гептан.**

Маркировка	Прекурсор	Содержание этанола, об.%	Содержание $V^{4+}$ , %	Содержание $V^{3+}$ , %
M-SK-1	Ксерогель	10	100	0
M-SK-2		10	100	0
M-SK-3		10	57±11	43±8
M-SK-4	Гель	20	50±10	50±10
M-SK-5		30	41±8	59±12



**Рис. 19. (а) РФЭС-спектры аэрогелей, полученных в присутствии различного количества этанола в первичном растворителе. (б) Рентгенограммы аэрогелей, полученных в присутствии различного количества этанола в первичном растворителе.**

Из этих данных можно сделать два вывода:

- Во-первых, при использовании различных прекурсоров (гель или ксерогель  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ), содержание ванадия в степенях окисления 3+ и 4+ различно. Аэрогели, полученные из ксерогеля (образцы M-SK-1 и M-SK-2) содержат ванадий только в степени окисления 4+, а из геля – 3+ и 4+. Факт присутствия катионов  $V^{3+}$  подтвержден и данными РФА – образцы содержат хорошо закристаллизованную фазу  $V_2O_3$  (#84-319).
- Во-вторых, в аэрогелях, полученных из геля  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  (образцы M-SK-3, M-SK-4 и M-SK-5), содержание  $V^{3+}$  линейно зависит от количества восстановителя.

Как было упомянуто выше, зачастую необходимо синтезировать образцы только с ванадием в степени окисления 5+. Для выполнения данной задачи хорошо подходит метод окислительного отжига. Действительно, данные термического анализа (в атмосфере воздуха) показывают, что до температуры  $\sim 400^\circ C$  с аэрогелем практически ничего не происходит.

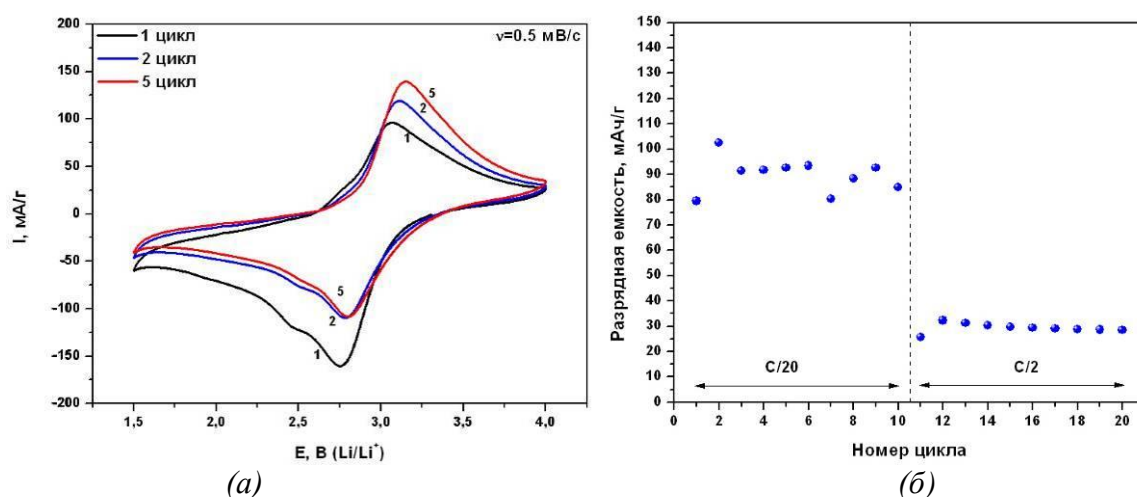


Выше этой температуры на термограмме наблюдается набор массы, вызванный поглощением кислорода воздуха для окисления  $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$ . Таким образом, если провести окислительный отжиг аэрогеля, изначально полученного методом СКС, на воздухе при температуре 450°C, то образуется аэрогель с чистой фазой  $V_2O_5$  (#77-2418).

При этом такой окислительный отжиг практически не влияет на морфологию самого материала. Если взять аэрогель, состоящий из одномерных наночастиц, то после проведения отжига такого аэрогеля характер и размер его частиц практически не меняется.

#### 4.2.5. Электрохимические свойства аэрогелей

Кривые ЦВА для аэрогеля GSCO-9 (Рис. 20а), полученного в СК- $CO_2$ , содержат по одному пику на катодной (~ 2.8 В) и анодной (~ 3.1 В) частях. При продолжительном циклировании в течение нескольких циклов интенсивность пиков незначительно снижалась, что говорит о небольшой деградации электрода.



**Рис. 20. (а) Кривые ЦВА аэрогеля GSCO-9, полученного в СК- $CO_2$ . Скорость развертки потенциала: 0.5 мВ/с. Электролит: 1М  $LiClO_4$  + ПК-ДМЕ (7:3). (б) Зависимость разрядной емкости от номера цикла при различных токах циклирования для аэрогеля GSCO-9, полученного в СК- $CO_2$ .**

Кривые гальваностатического циклирования для данного образца содержат по одному плато на катодной и анодной частях, что согласуется с данными ЦВА. По результатам гальваностатического циклирования при различных значениях тока ( $C/20$  и  $C/2$ ) были построены зависимости разрядной емкости от номера цикла (Рис. 20б). При постоянной величине тока разрядная емкость изменяется незначительно, однако она сильно изменяется при изменении тока. Так, при токе  $C/20$  разрядная емкость составляла 80 – 105 мАч/г, в то время как при токе  $C/2$  емкость снизилась до 30 – 40 мАч/г.

Кривые ЦВА аэрогеля GS-17 (Рис. 21а), полученного в гексане, содержат по одному пику на катодной (~2.4 В) и анодной (~3.2 В) частях кривых. При этом на катодной части кривой можно выделить еще один слабозаметный пик при ~2.5 В. Характер данных кривых схож с кривыми ЦВА аэрогеля, полученного в СК- $CO_2$  (Рис. 20а); значения потенциалов пиков близки.

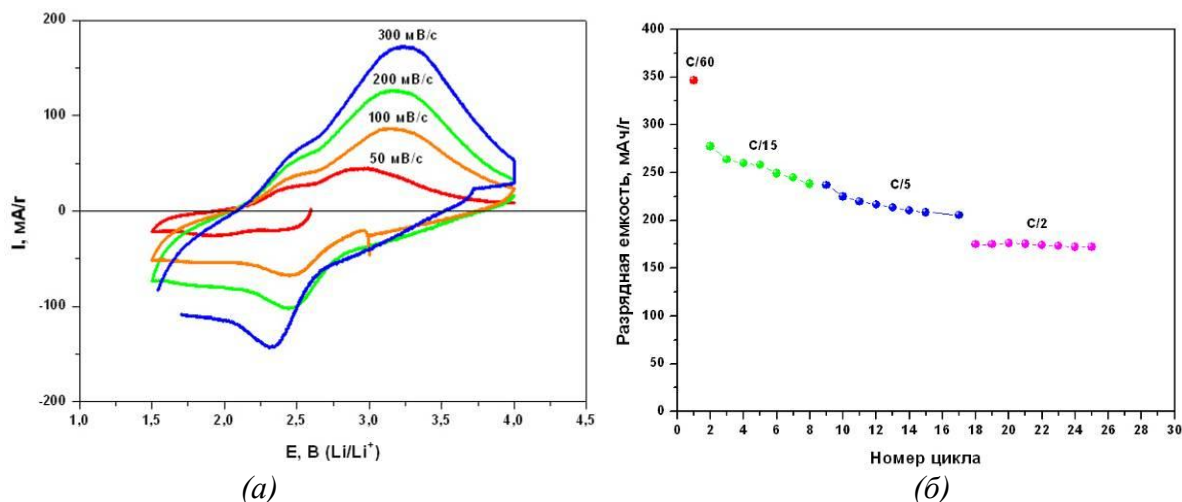
Кривые гальваностатического циклирования данного аэрогеля содержат по два слабовыраженных плато на катодной и анодной частях. Зависимость разрядной емкости от номера цикла при различных токах циклирования, полученная из данных гальваностатического циклирования, представлена на Рис. 21б. При наименьшей скорости циклирования (ток  $C/60$ ) емкость аэрогеля достигает значения 350 мАч/г. При токе  $C/2$  емкость достигает 170 мАч/г. Следует заметить, что эти показатели весьма велики и редко встречаются у других материалов-конкурентов.

Электропроводность аэрогелей исследовалась методом импеданс-спектроскопии. Спектр содержал две дуги, которые могут соответствовать как проводимости по поверхности

частиц, так и в объеме. Из результата уточнения можно оценить величину электропроводности, которая составила  $\sim 0.36$  мСм/см.

### 4.3. Композит «нанонити / аэрогель»

В рамках настоящей работы, нами было предложено создание композита «нанонити / аэрогель», все компоненты которого являются фазами на основе оксидов ванадия. Необходимость создания такого композита была обусловлена следующими соображениями: поскольку аэрогель обладал невысоким значением электропроводности, для практического применения необходимо вводить в катодную пасту электропроводящий компонент. Однако углеродная сажа, которая чаще всего для этого используется, неспособна интеркалировать / деинтеркалировать катионы  $\text{Li}^+$  при выбранном диапазоне потенциалов и забивает поры аэрогеля, уменьшая тем самым площадь интерфейса. Мы предложили в качестве электропроводящего компонента ввести барий-содержащие нанонити, поскольку их электропроводность была выше, и они способны интеркалировать литий при выбранных потенциалах.



**Рис. 21. (а) Кривые ЦВА аэрогеля GS-17, полученного в гексане. Скорости развертки потенциала указаны на рисунке. Электролит: 1М  $\text{LiClO}_4$  + ПК-ДМЕ (7:3). (б) Зависимость разрядной емкости от номера цикла при различных токах циклирования для аэрогеля GS-17, полученного в гексане.**

В настоящей работе методом СКС в ацетоне такой композит был получен. С точки зрения фазового состава (Рис. 22а) он полностью соответствовал аэрогелю (матрице композита) – рентгенограммы обоих материалов содержали рефлексы на одинаковых углах  $2\theta$  и с одинаковой относительной интенсивностью, рефлексы могут быть отнесены к слабо закристаллизованной фазе  $\text{VO}_2$ , что соответствует вышеописанным данным.

Морфология матрицы композита (Рис. 22б) также полностью идентична морфологии аэрогеля, что неудивительно. Она представляет собой агломераты, состоящие, в свою очередь, из наностержней. Волокна нанонитей выполняют в композите роль армирующих волокон и связывают крупные агломераты между собой.

Как показали результаты гальваностатического циклирования, полный отказ от добавления углеродной сажи при изготовлении катодной пасты не позволил достигнуть высоких электрохимических показателей. Кривые заряда и разряда (Рис. 23а) содержали по одному размытому плато. На первом цикле была достигнута емкость около 100 мАч/г, однако, уже начиная со второго цикла, емкость материала резко упала до  $\sim 20$  мАч/г и осталась на таком низком уровне в процессе дальнейшего циклирования (Рис. 23б). По-видимому, выбранного потенциала заряда (4.3 В) не хватало для того, чтобы весь литий деинтеркалировался – начиная со второго цикла плато появлялось только выше потенциала 4.3 В. Увеличить потенциал заряда нам не позволил используемый электролит в связи с возможностью протекания побочных процессов.

Для повышения разрядной емкости целесообразно реконструировать структуру материала и получить оксид, содержащий только катионы  $V^{5+}$ . Для этой цели, по аналогии с аэрогелем, был проведен окислительный отжиг при температуре  $300^{\circ}\text{C}$  (для композита, согласно данным ТГА, этой температуры было достаточно). В результате такого отжига действительно была получена фаза  $V_2O_5$ . При этом морфология аэрогеля практически не изменилась. По данным ВЕТ, площадь поверхности отожженного композита составила  $34 \pm 4 \text{ м}^2/\text{г}$ . Проведенный окислительный отжиг привел к тому, что потенциал заряда материала несколько снизился (Рис. 23а). Кривые заряда и разряда содержали по одному плато ( $\sim 3.0 \text{ В}$  и  $\sim 4.3 \text{ В}$ , соответственно).

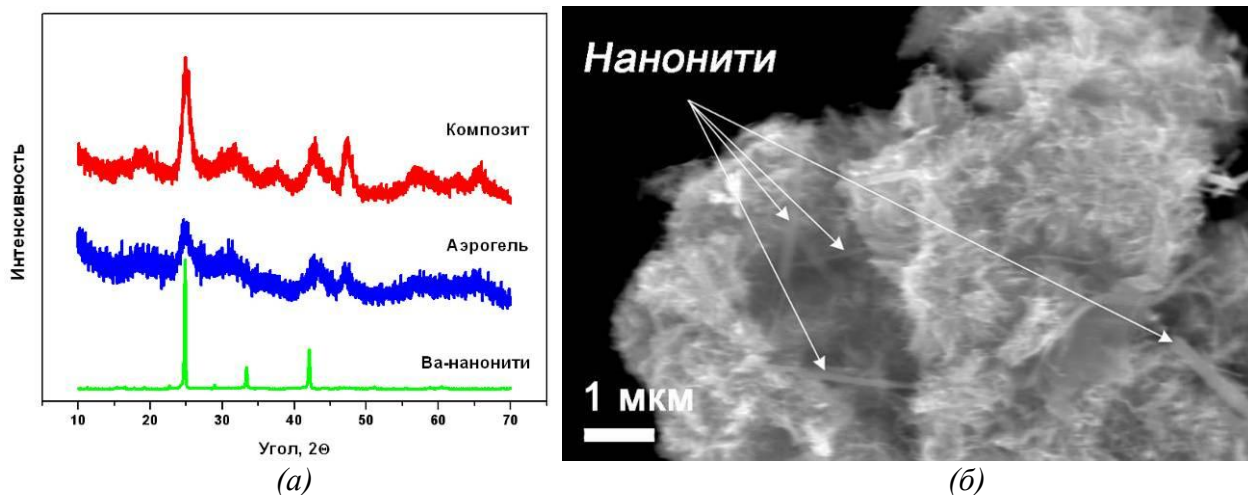


Рис. 22. (а) Рентгенограммы барий-содержащих нанонитей, аэрогеля, и композита «нанонити / аэрогель». (б) РЭМ-микрофотография композита «нанонити / аэрогель». В центре кадра видны волокна нанонитей.

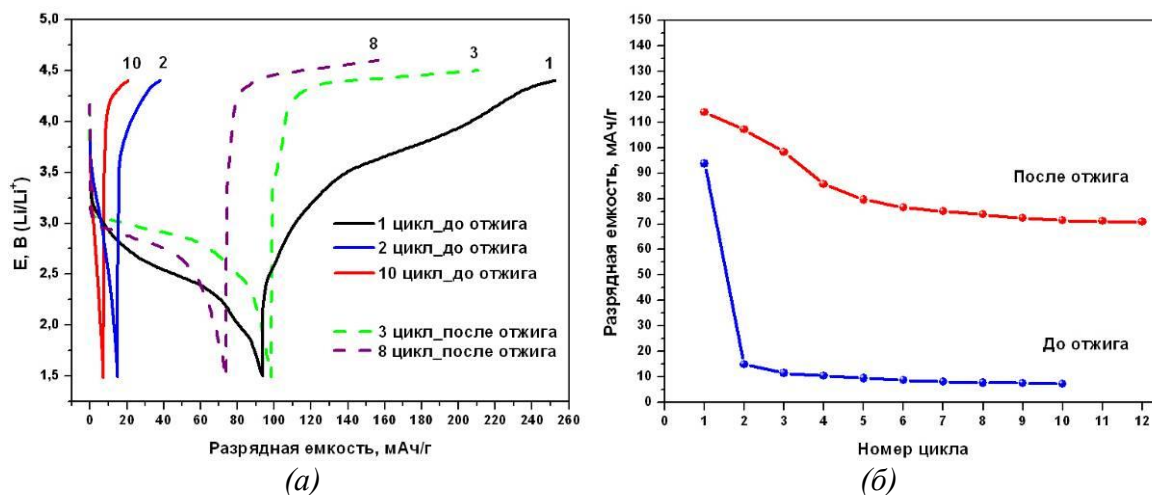


Рис. 23. (а) Кривые гальваностатического циклирования композита «нанонити / аэрогель» до и после отжига. Диапазон потенциалов: до отжига  $1.5 \div 4.3 \text{ В}$ , после отжига  $1.5 \div 4.5 \text{ В}$ . Плотность тока:  $C/20$ . Электролит:  $1\text{M LiClO}_4 + \text{ПК-ДМЕ (7:3)}$ . (б) Зависимость разрядной емкости от номера цикла для композита «нанонити / аэрогель» до и после отжига.

Варьирование верхней границы потенциала заряда позволило определить положение плато (Рис. 23а): при заряде до  $4.0 \text{ В}$  емкость отожженного композита резко снижалась практически до нулевых значений, т.к. потенциал плато заряда достигнут не был; повышение потенциала заряда до  $4.4 \text{ В}$  позволило немного увеличить емкость, однако она так же стала снижаться; и лишь заряд до  $4.5 \text{ В}$  позволил катионам лития в полной степени деинтеркалироваться из структуры активного матриала – разрядная емкость

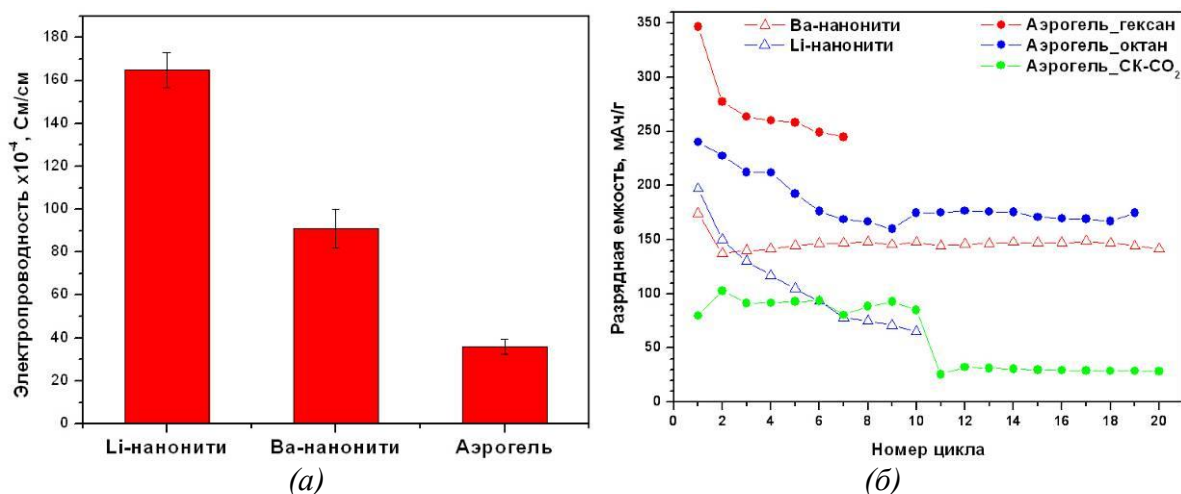
стабилизировалась на уровне  $\sim 80$  мАч/г (Рис. 23), что в 8 раз выше, чем у такого же неотожженного композита.

#### 4.4. Сравнение электрохимических показателей исследованных материалов

На Рис. 24 проведено сопоставление полученных результатов электрохимических испытаний всех материалов, полученных в настоящей работе. На гистогрэмме (Рис. 24а) отражены значения электропроводностей.

Так, литий-содержащие нанонити имеют самую большую электропроводность, а барий-содержащие нанонити – практически в 2 раза меньшую.

Аэрогель имеет самое низкое значение электропроводности из всех полученных в настоящей работе материалов. Разумеется, для успешного использования материала в литий-ионной ячейке, желательно, чтобы он обладал высокой электропроводностью. Однако, следует отметить, что низкое значение электропроводности аэрогеля не должно помешать его практическому применению ввиду высокой дисперсности.



**Рис. 24. (а) Сопоставление электропроводности исследованных наноматериалов на основе оксидов ванадия с различной морфологией, полученных в настоящей работе. (б) Сопоставление разрядной емкости исследованных наноматериалов на основе оксидов ванадия с различной морфологией, полученных в настоящей работе.**

На Рис. 24б сведены зависимости разрядной емкости от номера цикла для всех изученных материалов. Можно отметить, что среди материалов с одномерной морфологией существенно выделяются барий-содержащие нанонити, т.к. их емкость стабильна на протяжении всего циклирования и удерживается на уровне  $\sim 145$  мАч/г, что является вполне конкурентоспособным значением.

Среди аэрогелей по показателям разрядной емкости можно выделить материал, полученный в гексане – его емкость составляет 350 – 250 мАч/г на протяжении первых семи циклов. Аэрогель же, полученный в октане, имеет несколько меньшую емкость (250 – 180 мАч/г). Наиболее изучаемый в литературе аэрогель, который был синтезирован в СК-СО<sub>2</sub>, в настоящей работе имел наименьшую емкость из всех полученных материалов с такой морфологией.

## 5. Выводы

1. Впервые проведены сравнительные синтезы наноматериалов на основе оксидов ванадия гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработкой ксерогеля ( $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ) и выявлены особенности влияния каждого из методов на физико-химические свойства продуктов синтеза (фазовый состав, морфология).



2. Гидротермальным методом получена новая фаза барий-содержащих нанонитей состава  $\text{Ba}_{0.15}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = \sim 0.2$ ). Нанонити имеют конкурентоспособное значение разрядной емкости ( $\sim 145$  мАч/г) и могут образовывать гибкое бумагоподобное полотно.
3. Методом сверхкритической сушки геля в таких растворителях как СК- $\text{CO}_2$ , ацетон, н-гексан, н-гептан, н-октан синтезированы аэрогели на основе оксидов ванадия. Установлено, что важнейшую роль в свойствах продуктов СКС синтеза играет полярность растворителя, а также состав первичного и вторичного растворителей. В ряду: н-гексан – н-гептан – н-октан доля фазы  $\text{VO}_2$  в аэрогеле уменьшается, а доля фазы  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  - возрастает.
4. Установлено, что степень окисления ванадия в аэрогеле может регулироваться до требуемого соотношения  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ . С увеличением в первичном растворителе (ацетоне) содержания восстановителя (этанола) доля катионов  $\text{V}^{3+}$  в аэрогеле линейно возрастает. Для получения аэрогеля, содержащего только катионы  $\text{V}^{5+}$ , необходимо провести окислительный отжиг на воздухе при температуре  $\sim 450^\circ\text{C}$ .
5. Установлено, что в зависимости от условий синтеза и выбора СК растворителя аэрогели обладают различными электрохимическими свойствами. Наибольшая разрядная емкость наблюдается у аэрогеля, полученного в н-гексане (до 280 мАч/ при токе С/15). Аэрогель, синтезированный в СК- $\text{CO}_2$ , обладает меньшей емкостью ( $\sim 100$  мАч/г при токе С/20).
6. С учетом электрохимических особенностей полученных материалов впервые предложена и осуществлена на практике концепция создания композитного катодного материала «нанонити / аэрогель», полностью состоящего из фаз на основе оксидов ванадия.

#### 6. Список цитируемой литературы:

1. Giorgetti M., Berrettoni M., Smyrl W. H. Doped  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Based cathode materials: Where does the doping metal go? an x-ray absorption Spectroscopy study // Chemistry of Materials. – 2007. – V. 19, № 24. – P. 5991-6000.
2. Petkov V., Trikalitis P. N., Bozin E. S., Billinge S. J. L., Vogt T., Kanatzidis M. G. Structure of  $\text{V}_2\text{O}_5$  center dot  $n\text{H}_2\text{O}$  xerogel solved by the atomic pair distribution function technique // Journal of the American Chemical Society. – 2002. – V. 124, № 34. – P. 10157-10162.
3. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. 3-е изд., перераб. и доп. Ленинград: Издательство "Химия", 1991. 432 с.

#### 7. Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

1. Balakhonov S.V., Goodilin E.A., Gavrilov A.I., Gavrilova D.Y., Churagulov B.R. An inorganic puzzle. Aerogel gives rise to nano-boomerangs with a high return // Materials Today. – 2012 – V. 15, № 4. – P. 175-175.
2. Балахонов С. В., Иванов В. К., Баранчиков А. Е., Чурагулов Б. Р. Сравнительный анализ физико-химических свойств наноматериалов на основе оксидов ванадия, получаемых гидротермальными и гидротермально-микроволновым методами // Наносистемы: Физика, Химия, Математика. – 2012. – Т. 3, № 4. – С. 66-74.
3. Balakhonov S.V., Astaf'eva K.I., Efremova M.V., Kulova T.L., Skundin A.M., Churagulov B.R., Tretyakov Yu.D. Completely functional composite cathode material based on vanadium oxides aerogel // Mendeleev Communications. – 2011. – V. 21. – P. 360-364.
4. Балахонов С.В., Лучинкин Д.С., Ефремова М.В., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д. Синтез и физико-химические свойства литированных вискероов на основе оксидов ванадия // Наносистемы: Физика, химия, математика. – 2011. – Т. 2, № 3. – С. 1-10.
5. Balakhonov S.V., Tymbarenko D.M., Meskin P.E., Churagulov B.R., Goodilin E.A., Tretyakov Yu.D. Hydrothermal synthesis of a novel phase of vanadia-based nanowhiskers // Mendeleev Communications. – 2010. – V. 20. – P. 153-155.
6. Гудилин Е.А., Померанцева Е.А., Семененко Д.А., Кочергинская П.Б., Иткис Д.М., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Леонова Л.С., Добровольский Ю.А., Румянцева М.Н., Гаськов А.М., Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю. Д. Физико-химические и функциональные особенности металлооксидных нитевидных кристаллов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2008. – Т. 5. – С. 1023-1034.

7. Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р. Гидротермальный синтез и исследование физико-химических свойств ионных сит на примере  $MnO_2$  со структурой тодорокита и вискеро́в на основе  $V_2O_5$  // Альтернативная энергетика и экология. – 2008. – Т. 57, № 1. – С. 65-71.
8. Кулова Т.Л., Скундин А.М., Балахонов С.В., Семенов Д.А., Померанцева Е.А., Вересов А.Г., Гудилин Е.А., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д. Исследование электрохимического внедрения лития в структуру вискеро́в на основе барий-ванадиевой бронзы  $BaV_8O_{21-x}$  // Защита металлов. – 2008. – Т. 44, № 1. – С. 45-48.

Кроме того, содержание работы изложено в 35 тезисах Всероссийских и Международных научных конференций, которые перечислены в разделе «Апробация работы» на стр. 3-4.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает глубокую признательность своему учителю — научному руководителю д.х.н., проф. **Б.Р. Чурагулову**, а также чл.-корр. РАН **Е.А. Гудилину** за многочисленные полезные советы и помощь при обсуждении результатов. Автор благодарен д.х.н., проф. **С.З. Вацадзе** за предоставление установки для сверхкритической сушки (НОЦ СКФ, Химический факультет МГУ) и помощь в интерпретации результатов. Автор признателен основателю ФНМ МГУ – акад. **Ю.Д. Третьякову** и всему коллективу ФНМ МГУ за знания, полученные за годы учебы, а также сотрудникам лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ.

Особая благодарность выражается к.х.н. **Т.В. Филипповой** за проведение РФА, к.ф.-м.н. **С.С. Абрамчуку** и **В. Лебедеву** за проведение ПЭМ, к.т.н. **Т.Б. Шаталовой** за исследование образцов методом термического анализа, д.х.н. **А.М. Скундину**, д.х.н. **Т.Л. Куловой** и к.х.н. **Д.М. Иткису** за помощь в исследовании электрохимических свойств образцов, к.х.н. **Р.Б. Васильеву** за проведение измерений методом импеданс-спектроскопии, асп. **Шляхтину А.** за помощь в проведении теоретического расчета, к.х.н. **Маркелову А.** за предоставление программы SizeOf9, студентам **М. Ефремовой**, **Д. Лучинкину** и **Л. Старостину** за помощь в проведении ряда экспериментов.

Кроме того, хочу поблагодарить моих родителей и брата Алексея за моральную поддержку за все время обучения.