

Научная статья
УДК 621.3.084.872:538.9
DOI 10.18101/2306-2363-2024-4-24-32

**Физико-химические аспекты наноматериалов
для литий-ионных аккумуляторов**

© **Болоев Петр Антонович**
доктор технических наук, профессор
pboloev@mail.ru

© **Гергенова Татьяна Петровна**
старший преподаватель
lemex74@mail.ru

© **Бондарчук Елизавета Викторовна**
магистрант
elizaveta.bondarchuk.98@mail.ru

© **Енина Наталья Александровна**
магистрант
natali.enina.01@mail.ru

© **Нечкин Владимир Николаевич**
аспирант
NVofficialpro@mail.ru

Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова
Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

Аннотация. Растущий мировой спрос на энергию, связанный с экономическим прогрессом и стремлением к экологической устойчивости, требует внедрения эффективных и безопасных технологий для накопления и хранения энергии. Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) занимают ведущие позиции среди современных решений в этой области, однако их дальнейшее развитие сдерживается рядом ограничений, таких как недостаточная энергоемкость, ограниченный срок службы и вопросы безопасности эксплуатации. Одним из перспективных направлений решения этих проблем является использование наноматериалов. В данной статье рассматриваются физико-химические аспекты применения наноматериалов в литий-ионных аккумуляторах. Актуальность проведенного исследования объясняется растущей потребностью в эффективных и экологически чистых системах хранения энергии. Особое внимание уделяется влиянию наноструктурированных материалов на ключевые электрохимические характеристики ЛИА, такие как емкость, мощность, циклическая стабильность и безопасность. Описываются различные типы наноматериалов, используемых в качестве анодных и катодных материалов, а также электролитов, с акцентом на связи между их физико-химическими свойствами и производительностью аккумуляторов. Полученные результаты могут способствовать созданию новых высокоэффективных и долговечных литий-ионных аккумуляторов.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, наноматериалы, электрохимические характеристики, емкость, мощность, циклическая стабильность, анод, катод, электролит, наноструктура.

Для цитирования

Физико-химические аспекты наноматериалов для литий-ионных аккумуляторов / П. А. Болоев, Т. П. Гергенова, Е. В. Бондарчук [и др.] // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2024. Вып. 4. С. 24–32.

Введение. Современная цивилизация сталкивается с проблемой огромной потребности в энергии. Энергетическое потребление определяется как экономическими, так и экологическими факторами. В связи с этим актуальной становится задача эффективного аккумулирования энергии и ее использования в удаленных от источников электроэнергии районах. Одним из универсальных решений этой проблемы являются литий-ионные и натрий-ионные аккумуляторы, а также топливные элементы (ТЭ), которые используют энергию окисления водорода или других водородосодержащих веществ кислородом из воздуха, прежде всего для автотранспортных средств.

Разработка «водородной» энергетики может быть реализована через использование различных типов топливных элементов (щелочные, твёрдополимерные, фосфорнокислые, расплавкарбонатные, твердооксидные), которые различаются, помимо типа мобильного иона, интервалами рабочих температур, видами используемого топлива, а также материалами электродов и электрокатализаторов.

Современные исследования в области топливных элементов (ТЭ) фокусируются на разработке низкотемпературных систем, использующих протонообменные мембраны. Хотя водородно-воздушные ТЭ являются наиболее распространенным типом, активно исследуется применение спиртов (метанола, этанола и др.) в качестве топлива. Однако эффективность спиртовых топливных элементов значительно ниже водородных из-за недостаточной активности используемых анодных катализаторов. Это ограничивает широкое распространение спиртовых ТЭ и является ключевой проблемой для дальнейшего развития данного направления.

Многие материалы, используемые в конструкциях топливных элементов, являются наноматериалами. Особенно это касается протонопроводящих мембран, пористая структура которых с размером пор в несколько нанометров способствует интенсивному транспорту протонов. Максимальная эффективность работы катализаторов достигается при использовании наночастиц. Основным типом мембран для низкотемпературных ТЭ являются перфорированные сульфокатионные мембраны типа Нафийон, которые отличаются химической и термической стабильностью, высокой проводимостью протонов и прочностью. Однако они имеют и ряд недостатков, таких как резкое снижение проводимости при низкой влажности, высокая стоимость и проблема отравления платиновых катализаторов примесями оксида углерода в водороде. Мембраны на основе полибензимидазола характеризуются высокой термостойкостью, отличной проводимостью и низкой проницаемостью для метанола. Однако их основными недостатками являются низкая механическая прочность и вымывание фосфорной кислоты из структуры мембраны при взаимодействии с водой. Это приводит к блокированию пор для газов и деградации биполярных пластин. Кроме того, утрата фосфорной кислоты снижает протонную проводимость мембраны, что ограничивает её эффективность в работе. Также разработаны мембраны на основе полимеров — α, β, β -трифторстирола (BAM3G) с характеристиками, сходными с Нафи-

он и Dow при низких плотностях тока и более высокими на плотностях тока более $0,6 \text{ A/cm}$.

Актуальность исследований в области мембранных материалов обусловлена постоянным поиском новых решений с улучшенными характеристиками. В настоящее время ведутся интенсивные работы по созданию гибридных мембран, сочетающих неорганические и полимерные компоненты. Такой подход позволяет получить материалы с уникальными свойствами: повышенной ионной проводимостью, сниженной газопроницаемостью и улучшенной термостойкостью, что расширяет область их применения. Комбинация неорганических и высокомолекулярных компонентов открывает новые перспективы в создании мембран с оптимизированными транспортными и механическими характеристиками.

Перспективным подходом к получению таких гибридных материалов является синтез наночастиц непосредственно в порах мембран. Для модификации сульфокатионических мембран наиболее часто используется оксид кремния, который получают через гидролиз кремнийорганических соединений. Преимущества гибридных мембран с наночастицами SiO_2 включают увеличение проводимости, снижение проницаемости для газов и метанола, а также повышение механической прочности. Модификация мембран с использованием таких наночастиц позволяет повысить протонную проводимость на порядок. Нафион — одностенными углеродными нанотрубками ($0,05 \text{ масс. \%}$), функционализированными сульфогруппами [1; 6]. Такая модификация привела также к улучшению механических свойств и повышению мощности водородно-кислородного ТЭ при увлажнении подходящих газов и 60°C (мощн. 260 против 210 мВт/см^2).

Изменение проводимости гибридных мембран можно объяснить с помощью сопоставления данных ЯМР-релаксации, которая показывает миграцию протонов и молекул воды в широких порах, где сосредоточено большинство протонов и молекул воды.

Для топливных элементов (ТЭ) в качестве окислителя используется воздух или кислород, однако наиболее перспективным топливом является водород. Он обладает высокой скоростью окисления в ТЭ с удовлетворительными значениями КПД. Электровосстановление кислорода на катоде является медленным процессом, который требует активации с использованием катализатора на основе платины (Pt). Для стабилизации платины в высокодисперсном нанокристаллическом состоянии применяют высокодисперсные носители. Так, носитель участвует в каталитическом процессе на трехфазных границах, увеличивает электронную проводимость каталитического слоя и повышает стабильность катализатора.

Использование углеродных носителей в катализаторах топливных элементов (ТЭ) сопряжено с проблемой окисления углерода, вызванного воздействием кислорода, молекул воды или перекиси водорода — побочного продукта электрохимического восстановления кислорода. Это приводит к снижению срока службы катализаторов. Применение платиновых сплавов является перспективным методом для значительного повышения их долговечности и устойчивости к окислению.

Активность катализатора в значительной степени зависит от природы используемого носителя, например наноструктурированных углеродных нанотрубок, волокон, фуллереновой сажи и других. Для формирования катализатора на угле-

родном носителе его поверхность предварительно модифицируют с использованием кислотных окислителей, персульфата калия, диазониевых соединений, фенольных производных или плазменной обработки. Процесс получения катализаторов заключается в осаждении комплексных соединений платины на модифицированную поверхность носителя с последующим восстановлением. В этом случае частицы металла равномерно распределяются по поверхности углеродных нанотрубок размером около 2 нм.

Китайские исследователи продемонстрировали высокую активность платиновых катализаторов, нанесенных на наноструктурированные формы диоксида титана (TiO_2), такие как наностержни, наноленты и нанопроволоки, в реакции восстановления кислорода и окисления метанола. Наноструктура носителя способствует формированию пористой структуры каталитического слоя, облегчающей доступ реагентов к зоне электрохимической реакции, обладает высокой стабильностью, большой удельной поверхностью и электрической проводимостью TiO_2 .

Авторами рассмотрены носители на основе диоксида олова с частицами золота, индия-олова, платино-рутениевого, карбида вольфрама и палладия, полианилина многостенных углеродных нанотрубок, улучшающие активность катализатора и высокую толерантность к угарному газу CO .

Твёрдооксидные топливные элементы

В случае твердооксидных ТЭ (ТОТЭ) протонпроводящая мембрана замедляется на кислородпроводящую, в остальном принципиальная схема ТЭ не изменяется. В соответствии с этим основным транспортным процессом является перенос ионов O^{2-} . В твердооксидных ТЭ используются керамические мембраны: диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия или скандия, галлат лантана и литрованные оксиды церия. Основным принципиальным отличием твердооксидных ТЭ является то, что кислородпроводящие мембраны могут достаточно эффективно переносить кислород лишь при высоких температурах (800 ... 1300 К). Переход к высокотемпературному диапазону снимает ограничения, накладываемые отравлением платиновых катализаторов монооксидом углерода CO .

Это дает возможность беспрепятственно использовать в качестве топлива не только водород, загрязненный CO , но и различные водородосодержащие продукты, например природный газ (CH_4). С другой стороны, запуск такого ТЭ требует начального подвода энергии, необходимой для разогрева, и значительных затрат времени (порядка 1–2 часов). Мембрана становится более толстой и хрупкой, его ТЭ можно использовать для стационарного энергоснабжения удаленных объектов.

Основные потери энергии в топливных элементах (ТЭ) обусловлены внутренним сопротивлением мембраны (твёрдого электролита) и электродов, которые должны быть максимально тонкими. Толщина мембраны, изготавливаемой в виде тонкой пленки, ограничена требованиями к газоплотности и механической прочности. Для обеспечения высокой проводимости и механической стойкости используются материалы, состоящие из наночастиц. В свою очередь, электроды должны иметь высокую пористость, развитую поверхность и достаточный объем для эффективного протекания электрохимических реакций.

Особую роль в процессах электрохимических реакций (ионизация молекул газа и их взаимодействие с потоком ионов) в ТЭ играют трехфазные границы раздела (газ — электрод — электролит). На катоде молекула кислорода адсорбиру-

ется на поверхности частицы электрода и затем переносится с помощью поверхностной или объемной диффузии. Молекулы кислорода преобразуются в ионы, связываясь с электронами, которые поступают на трехфазную границу. На аноде ионы кислорода, передаваемые через электролит, преобразуются в молекулы воды или диоксид углерода, при этом высвобождаются электроны, которые возвращаются на электрод. Скорость всех этих реакций напрямую зависит от состава и наноструктуры электрода.

Аноды изготавливаются из пористых композиционных материалов на основе металлокерамики (например, никель, стабилизированный иттрием, оксидом циркония), которые обладают значительным числом трехфазных границ. Разработанная технология «коллоидной обработки», которая позволяет получать однонаправленные поры цилиндрической формы, изменяющиеся по толщине электрода от нано до микроразмеров. Это обеспечивает высокую проницаемость, ионную проводимость и эффективность электродных реакций.

Нanomатериалы для литий-ионных аккумуляторов

Широкое развитие мобильной связи, цифровых фото- и видеокамер, беспроводного инструмента портативной электроники, электромобилей и гибридных автомобилей произошло благодаря литий-ионным аккумуляторам [2].

Энергоёмкость (удельная энергия) современных литий-ионных аккумуляторов составляет $150\text{--}190 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$, что значительно выше любого химического источника тока.

Во всех современных литий-ионных аккумуляторах отрицательный электрод изготавливают из графита, а положительный электрод — литированный оксид кобальта (LiCoO_2), реже — литированный оксид никеля или марганца (LiNiO_2 , LiMn_2O_4).

Применение в литий-ионных аккумуляторах наноматериалов может привести к увеличению скорости разряда и заряда, что зависит от скорости диффузии ионов лития и электронов в твердой фазе. Минимальное время полного разряда или заряда аккумулятора τ связано с длиной диффузионной зоны частиц (δ) простым соотношением:

$$\tau = \delta^2 / D,$$

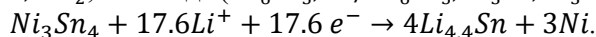
где D — коэффициент диффузии. Для сферических частиц δ равна их радиусу. Таким образом, чем мельче частицы, тем с большей скоростью можно разряжать и заряжать аккумулятор. В материалах нанометровых размеров процессы протекают существенно быстрее, нежели в материалах с характерным размером более нескольких десятков нанометров.

Одним из значительных недостатков углеродных наноматериалов, используемых для отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов, является наличие большой необратимой емкости в первом зарядно-разрядном цикле. Эта необратимая емкость обусловлена восстановлением компонентов электролита, преимущественно растворителя, на поверхности углеродного материала. В процессе восстановления образуются как растворимые, так и нерастворимые продукты. Эти реакции приводят к образованию пассивной пленки, которая обладает свойствами твердого электролита, проводит ионы лития, не препятствует интеркаляции и деинтеркаляции лития, но предотвращает дальнейшее восстановление электролита в последующих циклах.

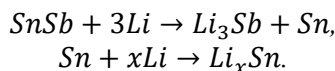
Предложены разнообразные композиты из олова и других углеродных наноматериалов и сплавов с кобальтом, железом, никелем, германием, серебром, сурьмой (например, $Sn - Co - C$), имеющие лучшие характеристики.

Основная цель создания композитов металлов с углеродными наноматериалами — это стабилизация наноструктуры самих металлов, например, олово и алюминий способны внедрять гораздо большее количество лития, чем углерод.

Олово способно образовывать интерметаллические соединения с литием [$Li_{22}Sn_5(Li_{4.4}Sn)$]. Изготовить ультрадисперсные порошки олова не удастся, поэтому используют электроды с тонкими пленками олова, пористых пленок олова, а также нановиксера $Sn - Ae, TiO_2$, наномедь ($Cu_6Sn_5, Sn/Cu_6Sn_5, Ni_3Sn, Ni_3Sn_2, Ni_3Sn_4$):



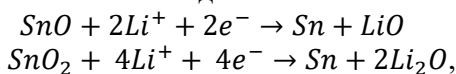
Сплав олова с сурьмой оказывается лучшей матрицей для обратимого внедрения лития, чем чистая сурьма. При внедрении лития в сплав олова с сурьмой происходит распад интерметаллида S и Sb и образование отдельных фаз сплавов лития с сурьмой и оловом:



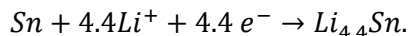
На зарядных и разрядных кривых регистрируются площадки, причем анодная экстракция основного количества лития протекает при потенциалах от 0,6 до 1,0 В, обратимая ёмкость может достигать до 600 мАх/ч.

Наноструктурированные оксиды металлов как электроды литий-ионных аккумуляторов

Существует два возможных механизма функционирования оксидных материалов в качестве отрицательных электродов. В одном случае литий обратимо внедряется в кристаллическую решетку оксида при сравнительно низких положительных потенциалах. В другом случае сначала происходит восстановление оксида с образованием чистого металла (в виде наноразмерных частиц) и оксида лития, после чего литий внедряется в металл. При этом малый размер частиц способствует сохранению их целостности при увеличении удельного объема, что особенно актуально для материалов на основе оксидов олова. Экспериментально подтверждено, что в ходе первой катодной поляризации вся энергия расходуется исключительно на восстановление оксидов олова:



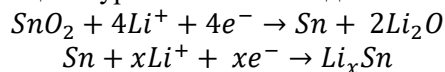
и внедрение лития:



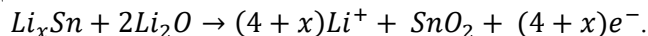
Первые два уравнения соответствуют процессам необратимой ёмкости первого цикла, а третья — определяет обратимую ёмкость.

Тонкие пленки на основе смешанных наноструктурированных оксидов олова и титана (90% SnO_2 + 10% TiO_2) содержат блоки твердого раствора (Sn, Ti) O_2 размером 6–8 нм, погруженных в матрицу аморфного SnO_2 . Именно введение TiO_2 позволило создать наноструктуру и обеспечило удержание кислорода в «рабочем» активном состоянии, т.е. участвующим в реакциях окисления-восстановления олова с помощью промежуточных $Li - Sn - O$ структур. При катодной поляризации такого материала происходит образование металлическо-

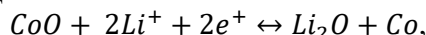
го олова и интерметаллидов Li_xSn , но при последующей анодной поляризации часть олова вновь окисляется, что стехиометрически эквивалентно обратимому внедрению лития в оксидную фазу. Механизм функционирования материала можно выразить следующими уравнениями катодного:



и анодного процессов:

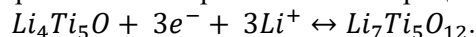


В этом случае оксид лития, образующийся при катодном процессе, регенерируется при анодном процессе:



где Co, Cu, Ni, Fe , нанотрубки из NiO , наноглобулы Cu_2O , наностержни из ZnO .

Гораздо более важным материалом отрицательного электрода, чем диоксид титана, считается титанат лития $Li_4Ti_5O_{12}$, который всегда используется в наноразмерном варианте. Обратимый электрохимический процесс описывается:



В результате длинной реакции исходная структура шпинели переходит в метастабильную фазу с упорядоченной структурой типа $NaCl$.

Анодные наноматериалы на основе кремния

Кремний обладает рекордной ёмкостью по обратимому внедрению лития. Интерметаллид $Li_{4.4}Si$ ($Li_{22}Si_5$) имеет ёмкость 4200 мАч/г на образцах с тонкими пленками аморфного кремния. Наиболее известным методом нанесения тонких пленок аморфного кремния является магнетронное напыление. Реже используются вакуумное напыление, химическое нанесение за счет разложения сплавов (SiH_4 и Si_2H_6), электронно-лучевое осаждение, физическое напыление, импульсное лазерное осаждение.

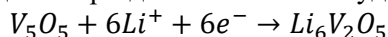
Наноструктурированные катодные материалы положительных электродов на основе феррофосфата лития

Феррофосфат лития ($LiFePO_4$) в качестве активного материала положительных электродов в анодном и катодном процессе заряда изменяется только при соотношении фаз $LiFePO_4$ и $FePO_4$.

Структура $LiFePO_4$ состоит из тетраэдров PO_4 и октаэдров FeO_6 . Она выгодно отличается от традиционных материалов положительных электродов гораздо меньшей стоимостью и нетоксичностью. Добавление 10% никеля, магния и кобальта с углеродными материалами повышает удельную ёмкость, существенно упрощается проблема окислительной деградации электролита и повышается безопасность аккумуляторов.

Наноструктурированные катодные материалы на основе оксидов ванадия

Оксиды ванадия обладают гораздо более высокой удельной ёмкостью



и равна $883,5 \text{ мАч/г}$, которая в 5–6 раз превышает ёмкость коммерческих литий-ионных аккумуляторов.

Заключение

В данной работе были исследованы физико-химические аспекты применения наноматериалов в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА). Проведенный анализ показал, что использование наноструктурированных материалов создает значи-

тельные возможности для улучшения таких электрохимических характеристик ЛИА, как энергоемкость, мощность, циклическая стабильность и безопасность. Рассмотрены различные типы наноматериалов, применяемых в качестве анодных и катодных материалов, а также компонентов электролитов с анализом их физико-химических свойств и влияния на производительность ЛИА. Полученные результаты подтверждают высокую перспективность использования нанотехнологий для разработки нового поколения эффективных и долговечных литий-ионных аккумуляторов. Однако для дальнейшего совершенствования технологий необходимо продолжение исследований в области синтеза и характеристик наноматериалов, а также более глубокое понимание механизмов их воздействия на электрохимические процессы в ЛИА. Особое внимание следует уделить решению вопросов массового производства наноматериалов и обеспечению их экологической безопасности. Перспективные направления будущих исследований включают разработку новых типов наноматериалов с улучшенными характеристиками, изучение факторов, влияющих на стабильность наноструктур в условиях эксплуатации ЛИА, а также разработку методов управления их морфологией и структурой. Успешное решение этих задач приведет к созданию ЛИА со значительно улучшенными параметрами, что способствовало бы развитию электротранспорта, портативной электроники и других областей, где требуются высокоэффективные системы накопления энергии.

Литература

1. Гибридные материалы на основе мембран МФ-4СК, модифицированных карбидом кремния и углеродными нанотрубками / А. И. Перепелкина, Е. Ю. Сафронова, В. Г. Севастьянов [и др.] // Мембраны и мембранные технологии. 2012. Т. 2. С. 27–32. Текст: непосредственный.
2. Скундин А. М., Кулова Т. Л. Наноматериалы в литий-ионных аккумуляторах // Современные проблемы физической химии наноматериалов. Москва: Граница, 2008. С. 431–436. Текст: непосредственный.
3. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов / А. Б. Ярославцев, Ю. А. Добровольский, Н. С. Шаглаева [и др.] // Успехи химии. 2012. Т. 81, № 3. С. 191–220. Текст: непосредственный.
4. Ярославцев А. Б. Взаимосвязь свойств гибридных ионообменных мембран с размерами и природой частиц допанта // Рос. нанотехнологии. 2012. Т. 7. С. 8–18. Текст: непосредственный.
5. Scott D.S., Hafele W. *Int. J. Hydrogen Energy*. 1990; 15: 1539.
6. Kannan R., Kakade B. A., Pillai V. K. Polymer Electrolyte Fuel Cells Using Nafion-Based Composite Membranes with Functionalized Carbon Nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008; 47: 2653–2656.
7. Li L., Wu G., Xu B. O. Electro-catalytic oxidation of CO on Pt catalyst supported on carbon nanotubes pretreated with oxidative acids. *Carbon*. 2006; 44: 2973–2983.
8. Moon J.-W., Hwang H., Awano M. et al. Preparation of Dense Thin-Film Solid Electrolyte on Novel Porous Structure with Parallel Pore Channel. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2002; 110: 479–484.

Статья поступила в редакцию 30.11.2024; одобрена после рецензирования 09.12.2024; принята к публикации 12.12.2024.

Physical and Chemical Profile of Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries

Petr A. Boloev

Dr. Sci. (Engineering), Prof.
pboloev@mail.ru+

Tatyana P. Gergenova

Senior Lecturer
lemex74@mail.ru

Elizaveta V. Bondarchuk

Master's Student
elizaveta.bondarchuk.98@mail.ru

Natalya A. Enina

Master's Student
natali.enina.01@mail.ru

Vladimir N. Nechkin

Research Assistant
nvofficialpro@mail.ru

Dorzhi Banzarov Buryat State University
24a Smolina St., Ulan-Ude 670000, Russia

Abstract. Growing global energy demand driven by economic progress and the pursuit of environmental sustainability requires the introduction of efficient and safe energy storage technologies. Lithium-ion batteries (LIB) occupy a leading position among modern advances, but their further development is constrained by a number of limitations, such as insufficient energy capacity, finite life, and working safety. One of the promising areas for solving these problems is the use of nanomaterials. The article discusses the physical and chemical aspects of using nanomaterials in lithium-ion batteries. The study is relevant due to the growing need for efficient and environmentally friendly energy storage systems. Particular attention is paid to the influence of nanostructured materials on the key electrochemical characteristics of LIB, such as capacity, power, cyclic stability, and safety. We have described various types of nanomaterials used as anodes, cathodes and electrolytes with an emphasis on the correlation between their physical and chemical properties and battery output. The results obtained may contribute to the development of new highly efficient and durable lithium-ion batteries.

Keywords: lithium-ion batteries, nanomaterials, electrochemical characteristics, capacity, power, cyclic stability, anode, cathode, electrolyte, nanostructure.

For citation

Boloev P. A., Gergenova T. P., Bondarchuk E. V. Physical and Chemical Profile of Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries. *Bulletin of Buryat State University. Chemistry. Physics.* 2024; 4: 14–32 (In Russ.).

The article was submitted 30.11.2024; approved after reviewing 09.12.2024; accepted for publication 12.12.2024.