

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00665

(22) Data de depozit: 20/10/2022

(41) Data publicării cererii:
30/04/2024 BOPI nr. 4/2024

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR,
STR.ATOMIȘTILOR NR.405 A, MĂGURELE,
IF, RO;
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE,
STR.UZINEI NR.4, RÂMNICU-VÂLCEA, VL,
RO

(72) Inventatori:
• TITE TEDDY, STR. ABATAJULUI, NR.18,
ET.1, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;

• STAVARACHE IONEL,
STR.FIZICIENILOR, NR.16, BL.L3, SC.1,
ET.2, AP.18, MĂGURELE, IF, RO;
• GALATANU ANDREI, BD. GHENCEA,
NR.2, BL.A12, SC.1, AP.15, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;
• LAZĂR MARIAN, STR.SERGEANT NIȚU
VASILE, NR.60, BL.11, SC.2, ET.2, AP.30,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• NEGRILĂ CĂTĂLIN, ALEEA GĂRII, BL.1,
AP.6, BUMBEȘTI JIU, GJ, RO;
• BUGA MIHAELA RAMONA, CALEA LUI
TRAIAN NR. 56, BL. S33/2, SC. A, AP. 5,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• UNGUREANU COSMIN GIORGIAN,
STR.GIB MIHAESCU, NR.8C, BL.2, SC.A,
AP.76, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• SPÎNU-ZĂULEȚ ADNANA ALINA, STR. IC
BRĂȚIANU, NR.10, BL.A66, SC.A, AP.15,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(54) FILME SUBȚIRI DE DIOXID DE VANADIU VO₂(B) FĂRĂ
LIANT, OBȚINUTE DIRECT PE FOLIE DE ALUMINIU
PRIN DEPUNERE LASER PULSATĂ CA ȘI CATOD DE
BATERIE ȘI METODĂ DE PREPARARE A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de fabricare a unui film subțire de oxid de vanadiu pe folie metalică, destinat a fi utilizat în domeniul stocării energiei. Metoda, conform invenției, constă în obținere unei ținte din pulbere de V₂O₅, care să aibă o stoichiometrie de control și să fie suficient de rezistentă mecanic, ablația ținte cu un laser cu impulsuri, pentru a crea o coloană de material ejectat pe baza exploziei rapide a zonei de suprafață a ținte datorită supraîncălzirii, depunerea pe o folie metalică, recoacerea termică rapidă în atmosferă de azot a probei rezultate și utilizarea acesteia ca electrod pentru aplicații electrochimice și testarea bateriilor.

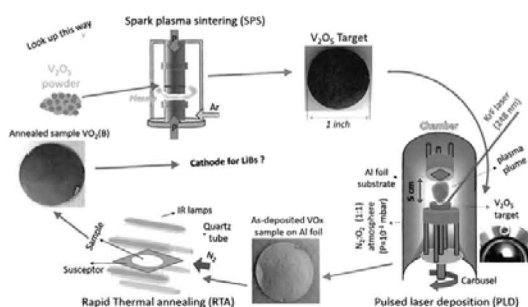


Fig. 1

Revendicări: 24

Figuri: 15

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



Descrierea invenției

Domeniul de aplicare al invenției

Invenția se referă la dezvoltarea unui nou catod pe bază de oxid de vanadiu fără liant pentru baterii, având ca domeniu direct de aplicare soluțiile avansate stocare a energiei.

Contextul invenției și problema tehnică pe care o rezolvă invenția

Bateriile litiu-ion (LiB) sunt dispozitive de stocare a energiei care stochează și furnizează energie electrică pe baza unor reacții electrochimice între electrozi și electrolitul care conține sare de litiu. Bateriile LiB sunt compuse din patru componente principale, și anume catodul (electrodul pozitiv), anodul (electrodul negativ), electrolitul și separatorul. În timpul descărcării, ionii de litiu se deplasează de la anod la catod prin trecerea prin electrolit. La catod, ionii se recombina cu electronii pentru a deveni neutri din punct de vedere electric (proces de reducere), în timp ce, în timpul încărcării, ionii de litiu se deplasează în sens invers fiind reduși la anod. Catodul este una dintre cele mai importante componente ale LiB, deoarece determină densitatea de energie a unei celule prin tensiunea celulei, capacitate și potențialul acesteia.

În ultimii ani, au crescut îngrijorările legate de (i) performanța limitată a catozilor comerciali și (ii) durabilitatea cobaltului utilizat în majoritatea catozilor comerciali pentru LiB din cauza resurselor limitate (de exemplu, ~70% din producția de cobalt provine din Congo). În acest context, oxizii metalelor de tranziție (TMO), cum ar fi oxizii de vanadiu (VO_x), au fost propuși ca alternative pentru bateriile LiB datorită sustenabilității lor, structurilor stratificate și capacității teoretice mai bune decât catozii LiB actuali. Dintre toate fazele de oxizi de vanadiu, se consideră ca $VO_2(B)$ este una dintre cele mai promițătoare. $VO_2(B)$ poate atinge o capacitate teoretică pentru intercalarea unui ion de litiu de ~322 mAh/g, mai mare decât V_2O_5 ~294 mAh/g și decât valorile pentru materialele cunoscute pentru catozii de litiu din comerț, cum ar fi $LiCoO_2$ (~140 mAh/g), $LiFePO_4$ (~170 mAh/g) și $LiMn_2O_4$ (~148 mAh/g) [1].

Procesul de fabricare a electrozilor se bazează pe amestecarea materialului activ cu un liant (de exemplu, fluorură de poliviniliden (Pvdf)) care este dizolvat în solvent, și un material conductiv (de exemplu, cărbune); acest amestec este depus pe colectorul de curent prin diferite metode de depunere [2]. Este necesar să se utilizeze un solvent organic, deoarece TMO utilizat în general ca material activ pentru electrodul pozitiv poate fi hidrolizat în apă. Cu toate acestea, o astfel de metodă de procesare prezintă mai multe dezavantaje, cum ar fi inactivitatea electrochimică a lianților, interacțiunea interfacială slabă între liant și materialul activ, conductivitatea scăzută a ionilor/electronilor, aderența slabă pe colectorul de curent, agregarea materialelor active în timpul proceselor de încărcare/descărcare, utilizarea de solvenți toxici, cum ar fi N-metil-2-pirrolidona (NMP), reducerea performanțelor materialelor active [2]. Aceste probleme pot împiedica dezvoltarea viitoare a bateriilor. În acest context, catozii fără liant sunt astăzi priviți ca o arhitectură promițătoare pentru o nouă generație de LiB.

Electrozii de oxizi de vanadiu au fost preparați prin diverse abordări, inclusiv prin sinteza sol-gel, hidrotermală. Cu toate acestea, aceste tehnici au implicat fabricarea materialelor active sub formă de pulbere, necesitând astfel asistența suplimentară prin metode chimice pentru a fi acoperite pe colectorul de curent, cu dezavantajele menționate anterior. Tehnologiile de depunere fizică din fază de vapori (PVD), din care face parte metoda de depunere cu laser pulsată (PLD), au fost utilizate și pentru realizarea de filme subțiri de oxid de vanadiu, inclusiv a fazei termocromice pentru aplicații inteligente. Cu toate acestea, studiile bibliografice privind utilizarea tehnicilor PVD pentru dispozitivele de stocare a energiei sunt foarte puține.

În acest caz, utilizarea metodei de depunere PLD a fost propusă ca strategie eficientă pentru a depune direct materialul activ de oxid de vanadiu pe cel mai utilizat colector de curent pentru catod, și anume aluminiul. PLD reprezintă nu doar o tehnică promițătoare pentru integrarea eficientă a dispozitivelor electronice microinteligente (de exemplu, implanturi medicale, laboratoare pe cipuri, carduri) și a micro-surselor de energie, dar ar putea reprezenta și o soluție viabilă pentru dezvoltarea de filme subțiri fără liant pentru dispozitive ESD avansate, cum ar fi LiB. PLD prezintă și avantajul aderenței ridicate a filmelor depuse (care ar putea garanta durabilitatea electrochimică pe termen lung a electrodului); în plus, proprietățile fizico-chimice (morfologie, structură, stoichiometrie, control precis al grosimii de strat) ale filmelor depuse se pot modula facil prin reglarea parametrilor de depunere PLD.

Prin urmare, prezenta invenție propune o nouă metodă de preparare a dioxidului de vanadiu, în special a fazei $VO_2(B)$ în strat subțire pe folie de aluminiu, bazată pe metoda de depunere cu laser pulsată (PLD), punând în evidență performanțele electrochimice în dispozitive LiB. Literatura de specialitate a raportat pe larg sinteza oxidului de vanadiu prin PLD [3,4]. Cu toate acestea, doar câteva studii au demonstrat aplicabilitatea sa pentru baterii [3,4]. Petnikota și al. au sintetizat filme de VO_x prin PLD cu o grosime de aproximativ 650 nm pe un substrat gros de oțel inoxidabil și au obținut o capacitate de 300 mAh/g la o rată de curent de 0.1 C [4]. Nu există însă încă studii privind depunerea de oxizi de vanadiu pe folii flexibile, în special pe folia de aluminiu, care este principalul colector de curent de catod pentru baterii.

Prezentarea soluției tehnice a invenției

Primul obiectiv al prezentei invenții este de a furniza un catod de oxid de vanadiu fără liant prin utilizarea metodei de depunere cu laser pulsată (PLD) pentru realizarea oxidului de vanadiu amorf sub formă de film subțire, obținut direct pe folia de aluminiu, care este cel mai utilizat colector de curent catodic metallic. Se propune utilizarea unui laser KrF (248 nm) pentru ablația unei ținte de V_2O_5 în atmosferă de azot și oxigen, speciile ablate fiind depuse la temperatura camerei direct pe folie de aluminiu.

Aspectului inovator al propunerii emerge din utilizarea ca material sursă (țintă pentru ablație laser) a unei pulberi de V_2O_5 , ieftină și abundentă, pentru realizate de filme subțiri de $VO_2(B)$, care este un material scump și dificil de produs în cantități mari (suficiente fabricării de ținte pentru ablație laser). Una dintre provocări o reprezintă reducerea filmului depus pentru a obține filmul cu stoichiometria dorită pentru LiB, și anume $VO_2(B)$.

Un alt aspect inovator este reprezentat de metoda de realizare a țintelor pentru ablație laser de V_2O_5 , bine densificate, prin sinterizare în plasmă cu scânteie (SPS), neraportată până în prezent. În plus, prezenta invenție utilizează tratamente termice rapide (RTA), în locul celor convenționale.

Prezenta invenție utilizează tratamentul termic de recoacere rapidă (RTA) – viteză de încălzire de 250 °C/s, vid 10^{-3} Torr – 10^{-6} Torr. RTA asigură cristalizarea rapidă a materialului amorf, încălzire rapidă care evită fazele stabile intermediare, nucleerea, precum și oxidarea termică. Acest proces a fost găsit foarte potrivit pentru materialele din oxizi de vanadiu care posedă mai multe stări și valente de oxizi. RTA a făcut posibilă reducerea termică pe un substrat cu o rampă mai scurtă decât cuptorul rezistiv; procesul fiind astfel bine adaptat pentru aplicații industriale.

Plecând de la aceste premise, prezenta invenție prezintă o metodă de fabricare la temperatură scăzută a fazei de dioxid de vanadiu $VO_2(B)$ prin recoacerea termică rapidă în atmosfera de azot. A fost investigat un set de intervale de

MS

MS

temperatură și s-a constatat că o temperatură < 450 °C pentru un timp de recoacere de aproximativ 10 minute a fost favorabilă pentru fabricarea acestei faze polimorfe de dioxid de vanadiu.

Un alt obiect al prezentei invenții este constituit de probarea comportamentului electrochimic al filmelor subțiri de oxizi de vanadiu cu sistem în trei electrozi. În acest scop, pentru a compara electrozi cu arie geometrică similară și a studia proprietățile electrochimice cu fiabilitate, a fost proiectat și fabricat un electrod de lucru în laborator.

Astfel, prezenta invenție nu doar prezintă o metodă de realizare eficientă și puțin costisitoare a filmelor subțiri de VO₂(B), dar și demonstrează aplicabilitatea industrială reală a acestor structuri pentru fabricarea de catozi în celule de tip coin pentru LiB. În acest scop, pentru fiecare electrod, a fost evaluată greutatea materialului activ pentru a estima capacitatea gravimetrică specifică. Au fost efectuate măsurători de voltametrie ciclică (CV), spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) și teste de încărcare / descărcare galvanostatică (GCD). În plus, cererea de brevet vizează și studierea proprietăților electrochimice ale filmelor subțiri de oxid de vanadiu depuse pe două folii diferite de Al, furnizate de doi producători diferiți.

Invenția este prezentată pe larg în continuare, cu referire și la fig. 1 ... 15, care reprezintă:

- **Figura 1:** Prezentare ilustrativă a protocolului aplicat pentru proiectarea catodului pe bază de oxid de vanadiu din stadiu de laborator la producție.
- **Figura 2:** Imagini de microscopie electronică de baleiaj (SEM) a două folii de aluminiu la mărimi diferite: (a-c) folie de aluminiu de la compania MTI (Al I); (d-f) folie de aluminiu de la ALL FOILS (Al II).
- **Figura 3:** Imagini de microscopie de forță atomică (AFM) ale Al MTI (Al I) (a,b) și ale Al ALL FOILS (Al II) (c,d).
- **Figura 4:** Imagini SEM ale filmelor subțiri de oxid de vanadiu tratate termic care oferă o estimare a grosimii acestora: (a) depuse pe Al MTI (Al I); (b) depuse pe Al ALL FOILS (Al II).
- **Figura 5:** Imagini SEM ale filmelor subțiri de oxid de vanadiu depuse (a-c) și după recoacere termică (d-e) pe Al MTI (Al I).
- **Figura 6:** Imagini SEM ale filmelor subțiri de oxid de vanadiu depuse (a-c) și după recoacere termică (d-e) pe FOILS Al ALL. (Al II).
- **Figura 7:** Spectre de raze X după dispersie de energie (EDX) a filmelor subțiri de oxizi de vanadiu depuse pe Al MTI (Al I) și Al ALL FOILS (Al II) după recoacere termică.
- **Figura 8:** Diagrame reprezentative de difracție de raze X (XRD) ale oxidului de vanadiu depus ca atare pe Al ALL FOILS (Al II) și ale filmelor subțiri de oxid de vanadiu depuse pe Al MTI (Al I) și Al ALL FOILS după recoacere termică rapidă.
- **Figura 9:** Spectre Raman tipice ale oxidului de vanadiu depus și ale filmelor subțiri de oxid de vanadiu depuse pe Al MTI (Al I) și Al ALL FOILS (Al II) după recoacere termică rapidă.
- **Figura 10:** Spectre de fotoelectroni cu raze X (XPS) a filmelor subțiri de oxid de vanadiu depuse pe Al MTI (Al I) și Al ALL FOILS (Al II), după depunere și tratamentul recoacere termică.
- **Figura 11:** Schema de proiectare a suportului pentru electrodul de lucru (WE) realizat în laborator.
- **Figura 12:** Evaluarea performanțelor electrochimice ale VO₂(B)/Al MTI (Al I) și VO₂(B)/Al ALL FOILS (Al II) în 1.0 M Na₂SO₄ în configurație cu trei electrozi, utilizând WE proiectat în figura 11. Răspunsuri de voltametrie ciclică (CV) la diferite viteze de scanare (a, b); estimarea capacității pe suprafața a celor două materiale (c) și a capacității specifice (d). Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) a ambilor electrozi, care arată în interior elementele de circuit echivalent pentru estimarea rezistenței de transfer de sarcină.
- **Figura 13:** Imagini reprezentative ale celulelor de tip coin CR 2032 asamblate în Glove Box controlat cu Ar, folosind VO₂(B)/G/Al I sau VO₂(B)/G/Al II ca și catod, folie metalică de litiu pentru anod, soluție 1M de hexafluorofosfat de litiu (LiPF₆) în carbonat de etilenă/carbonat de dimetil ca electrolit (1:1 volum) și filtre din microfibre de sticlă ca separator.
- **Figura 14:** Performanța electrochimică a celulelor de tip coin descrise în figura 13. Voltamograme ciclice ale VO₂(B)/G/Al I (a) și VO₂(B)/G/Al II (b) la o viteză de scanare de 0.1 mV/s x trei cicluri; suprapunerea curentului gravimetric al celor doi electrozi (c). Măsurătorile de impedanță (EIS) prezentate sub forma de diagrame Nyquist în intervalul de frecvență de la 100 KHz la 0.01 Hz înainte și după testare.
- **Figura 15:** Teste de încărcare / descărcare galvanostatică (GCD) care arată performanța de ciclare a VO₂(B)/G/Al I și VO₂(B)/G/Al II la diferite C-rate (a) și la 1C pentru 200 de cicluri (b).

În cele ce urmează, vor fi prezentate unor exemple specifice care sunt menite să illustreze invenția, și anume creșterea directă a filmelor subțiri de dioxid de vanadiu cu o fază polimorfă B pe un colector de curent din aluminiu prin PLD. Cu toate acestea, domeniul de aplicare al invenției nu este limitat de aceste exemple.

Exemplul 1:

Sinteza și caracterizarea dioxidului de vanadiu pe aluminiu

Figura 1 urmărește să ofere o ilustrare schematică generală a procesului de preparare adoptat pentru a proiecta catodul pe bază de vanadiu pentru aplicațiile LiBs. Prima etapă a vizat pregătirea unei ținte V₂O₅ de laborator din pulbere de V₂O₅ (UCB, Belgia). Ca material sursă, V₂O₅ a fost considerat ca fiind extrem de ieftin, abundent și netoxic. Procesul SPS a fost realizat cu ajutorul unui aparat (FCT System GmbH, Germania).

Ținta de fabricare: Pulberea a fost plasată în interiorul unei matrițe de grafit cu diametrul de 30 mm și acoperită cu un strat subțire V (75 μm). S-a aplicat o presiune fixă de 2 kN înainte de a executa procesul de tratare SPS în mai multe etape, mai exact, presarea la rece până la aproximativ 11.3 MPa la temperatura camerei, apoi creșterea temperaturii la 450 °C cu o viteză de încălzire de aproximativ 150 °C/min, mai întâi, și apoi creșterea ulterioară atât a temperaturii la 500 °C, cât și a presiunii la 45.2 MPa, respectiv, cu o viteză mai mică de 10 °C/min. S-a efectuat o nouă creștere a temperaturii la presiune constantă până la 540 °C cu o viteză de 13.5 °C/min. Temperatura maximă a SPS a fost astfel stabilită la 540 °C (aceasta este temperatura înregistrată pe partea superioară a pistonului de grafit care se află la 5.5 mm deasupra materialului din matrița și corespunde la aproximativ 580-590 °C la nivelul materialului sinterizat). Timpul de așteptare (adică menținerea la cea mai ridicată temperatură) a fost de 10 minute. Presiunea maximă în timpul acestui timp de așteptare a fost de aproximativ 45 MPa (1 MPa = 10 atm.). La finalul procesului, s-a obținut o țintă cu diametrul de aproximativ 30 mm, care a fost apoi redusă la 25.4 mm prin prelucrare mecanică pentru a se potrivi în interiorul sistemului PLD.

Sintetizarea cu PLD: Filmele subțiri de oxid de vanadiu au fost sintetizate prin depunere cu laser pulsant (PLD) folosind un laser excimer KrF (COMPexPro, λ = 248 nm) la o rată de repetiție de 10 Hz. Ținta V₂O₅ a fost ablată la o fluentă de ~1

MS

PO

J/cm² într-un amestec de gaze de azot:oxigen (1:1) la o presiune de lucru de aproximativ 10⁻¹ mbar. Distanța dintre ținta și substrat a fost stabilită la 50 mm. Speciile ablate au fost depuse la temperatura camerei pe două folii de aluminiu de calitate: (i) Al de la MTI KJ corporation (grosime 16 μm, puritate 99.3%, rezistivitate: 2.7 x 10⁻⁸ Ω.m, rezistența la tracțiune: ≥150N/m²); (ii) Al de la ALL FOILS corporation (folie UHV, grosime 38 μm). Grosimea filmelor depuse a fost evaluată la ~200 nm pe baza măsurătorilor de elipsometrie, reflexivitate și SEM.

Tratamentul de recoacere termică rapidă: Filmele au fost plasate într-un sistem de recoacere termică rapidă (RTA) (As-Micro, Annealsys). Sistemul a fost pompat la 10⁻¹ mbar, iar filmul a fost tratat în N₂ pentru a obține fază finală de oxid de vanadiu. S-a putut observa schimbarea culorii probei după tratament, de la gălbui la albăstrui.

După tratamentul RTA, filmele fabricate au fost supuse unei serii de investigații pentru a verifica morfologiile, proprietățile fizico-chimice (de exemplu, structurale). Ca martori au fost utilizate folii de Al goale și filme de oxid de vanadiu depuse.

Exemplul 2:

Analizele morfologice a foliilor de Al, a filmelor de oxid de vanadiu depuse și recoapte termic

Imaginile SEM din figura 2 au ca scop compararea morfologiei foliei de aluminiu goale/neacoperite din MTI (Al I) (Fig. 2 (a-c)) și a tuturor foliilor (Al II) (Fig. 2 (d-f)). Imaginile sunt prezentate la diferite mărimi. S-a putut observa că ambele au o morfologie diferită, Al I având o suprafață mai granulară și cu mai multe asperități decât Al II. Imaginile AFM susțin, de asemenea, rezultatele SEM, Al II prezentând unele regiuni plane, în timp ce suprafața lui Al I este mai ondulată la scara nanometrică (Fig. 3). Al II s-a dovedit mai rugoasă decât Al I. Pentru imaginile la scară de 10 și 20 μm, Al I prezintă o rugozitate de aproximativ 30 și, respectiv, 90 nm, în timp ce pe Al II, rugozitatea a fost de aproximativ 60 și, respectiv, 105 nm.

În figurile (4 – 6) sunt prezentate imaginile SEM ale probelor acoperite cu folie de aluminiu. După recoacere, imaginile SEM și secțiunile transversale indică o grosime de aproximativ 100 nm pe ambele folii Al I [Fig. 4(a)] și Al II [Fig. 4(b)]. Imaginile au fost realizate la diferite mărimi pentru VOx pe Al I (Fig. 5) și Al II (Fig. 6). Probele depuse ca atare [Fig. 5(a-c) și Fig. 6(a-c)] prezintă o suprafață mai grosieră și mai compactă decât probele după tratamentul de recoacere [Fig. 5(d-f) și Fig. 6(d-f)]. Există diferențe clare între oxidul de vanadiu (VOx) acoperit pe Al(I) (Fig. 5) și Al(II) (Fig. 6), primul prezentând în mod clar mai multe porozități, iar cel din urmă având o suprafață mai netedă. Măsurătorile de spectroscopie cu raze X cu dispersie de energie (EDX) indică o distribuție omogenă a vanadiului în interiorul filmelor de oxizi de vanadiu depuse, fie înainte, fie după recoacerea termică. În figura 7 sunt prezentate hărți reprezentative.

Exemplul 3:

Investigarea fizico-chimică a filmelor subțiri de dioxid de vanadiu depuse prin PLD pe folie de aluminiu

Proprietățile fizico-chimice ale probelor au fost investigate cu ajutorul unei serii de instrumente. Analizele de difracție de raze X (Rigaku Corporation, Tokyo, Japonia) au fost efectuate în geometrie 2θ-θ cu radiație CuK_α de 1.5418 Å. Măsurătorile micro-Raman au fost efectuate cu un spectrometru confocal LabRAM HR Evolution (Horiba Jobin-Yvon, Franta) echipat cu un laser He-Ne care funcționează la 633 nm, în geometrie de backscattering cu un obiectiv Olympus 100x. Puterea laserului a fost de ~2.5 mW (~8.6mW/μm²). Experimentele de spectroscopie fotoelectronică cu raze X au fost efectuate cu aparatul Specs (GmbH, Germania) în condiții de vid înalt (~10⁻⁷ Pa). Măsurătorile au fost efectuate folosind o sursă monocromatică de raze X XR 50 M, testată la 300 W, cu o energie a radiației Al K_α de 1486.7 eV și o dimensiune a spotului de aproximativ 0.5 mm x 3 mm.

Diagramele XRD ale filmelor subțiri tipice de oxid de vanadiu depuse pe folia de aluminiu de la MTI (Al I) și ALL FOILS (Al II), așa cum au fost depuse (AD) și recoapte, sunt prezentate în figura 8. În afara de semnalul XRD de la substrat între 21.3-24.5°, nu există niciun pic evident pe proba VOx ca - depus. În schimb, mai multe picuri de difracție apar după tratamentul termic în N₂ la 430 °C, fie pe filmul VOx depus pe Al I, fie pe Al II. Pentru ambele probe, picurile sunt observate la o valoare de 2θ în jurul valorii de 14.2, 15.11, 25.16, 28.75 și 29.95° care a fost atribuit planurilor de difracție (001), (200), (100), (-202)/(002) și respectiv (-401)/(400), ale structurii monoclinice a dioxidului de vanadiu VO₂ (ICDD-PDF: 00-031-1438) cu grupul spațial C2/m și celula unitară a = 12.03 Å, b = 3.693 Å și c = 6.42 Å, β = 106.6°. Astfel, acest VO₂ monoclinic corespunde formei polimorfe VO₂(B) [5].

Figura 9 prezintă spectrele Raman tipice ale probelor AD și ale probelor recoapte. Eșantionul depus prezintă un varf larg centrat în jurul valorii de 905 cm⁻¹, ceea ce indică o structură amorfă. Spectrele Raman ale probelor de VOx depuse pe Al I și Al II, care au fost recoapte prin recoacere termică rapidă la 430 °C în N₂, prezintă caracteristici vibraționale similare. Benzile situate în jurul valorii de 193, 290, 406, 495 și 685 cm⁻¹ sunt atribuite fără ambiguitate modurilor vibraționale A_g, B_g, A_g, B_g și B_g ale fotonilor într-o rețea VO₂(B) [6]. Rezultatele sunt în concordanță excelentă cu analiza XRD. Probele recoapte la o temperatură mai mare de 480 °C prezintă o altă fază de dioxid de vanadiu, cel mai probabil din faza VO₂(M) sau VO₂(T). De fapt, rezultatele raportate asupra fazei VO₂(B) au o altă importanță, deoarece majoritatea rapoartelor din literatura de specialitate privind spectrele Raman ale VO₂(B) realizate, printre altele, prin metoda chimică, sunt confundate cu un spectru Raman asemănător cu faza V₂O₅ din cauza sensibilității la încălzire a puterii laserului.

În plus, starea chimică a componentelor elementare ale filmelor subțiri de oxid de vanadiu a fost evaluată prin XPS. Spectrele XPS ale datelor brute și după ajustarea curbei filmelor subțiri de oxid de vanadiu așa cum au fost depuse și recoapte termic pe Al I și Al II sunt prezentate în figura X. Ajustarea spectrelor a fost realizată cu software-ul Spectral Data Processor v.2.3 (SDP) folosind funcțiile Voigt, factorii de sensibilitate Scofield tabelari și metoda Shirley. Vârful nivelurilor electronilor de nucleu V 2p_{3/2} și V 2p_{1/2} ale probelor depuse pot fi bine deconvoluționate și indexate în concordanță cu literatura de specialitate la V⁵⁺ (517.1 și 524.7 eV) și V⁴⁺ (516.1 și 523.3 eV). Pentru ambele eșantioane depuse pe Al I și Al II, proporția de V⁵⁺ a fost mai mare decât cea de V⁴⁺ (Fig. 10). După recoacerea termică, există o schimbare evidentă în proporția acestor benzi de valență, așa cum se indică în figură, cu o proporție acum mai mare de elemente V⁴⁺. Aceste rezultate indică fezabilitatea reducerii probelor depuse ca atare, bogate în V⁵⁺, în atmosfera de N₂, ceea ce susține analiza XRD și Raman.

Exemplul 4:

Caracterizarea electrochimică în sistem cu trei electrozi. Proiectarea unui suport de electrozi de lucru realizat în laborator

VO₂(B) preparat în exemplul 1 de mai sus și caracterizat din punct de vedere morfologic (exemplul 2) și al proprietăților fizico-chimice (exemplul 3), a fost în continuare investigat electrochimic. Unul dintre avantajele metodei noastre este acela de a putea utiliza direct proba fabricată, fără etape suplimentare.

Măsurătorile electrochimice au fost efectuate cu un potențostat-galvanostat PGSTAT 204 (Metrohm) într-un sistem convențional cu trei electrozi format dintr-un electrod de lucru (WE), care a fost VO₂(B) depus pe o folie de aluminiu, o plasă de platină ca și contra electrod și Ag/AgCl ca electrod de referință.

Un alt aspect inovator în propunere constă în proiectarea unui suport WE fabricat în laborator (Fig. 11). Una dintre problemele pe care le ridică un strat de acoperire pe o parte a unei folii metalice este imposibilitatea de a disocia contribuția electrochimică de pe partea care a fost acoperită și de pe partea care nu este acoperită și care este, de asemenea, conducătoare. Acest lucru împiedică, de asemenea, reacțiile secundare de pe partea din spate. Suportul WE proiectat ne-a permis să ocolim aceste dificultăți și, în plus, să investigăm proprietățile electrochimice ale diferitelor probe cu o suprafață bine controlată. Suportul WE descris în figura 10 are următoarele componente: ① suport izolant al contactului metalic din poliamică ("suport piesă contact"); ② contact metalic de 20 cm (piesă contact de 20 cm); ③ probă (probă); ④ garnitură din cauciuc (șaiță cauciuc); ⑤ garnitură din poliamică (șaiță duramid), ⑥ (piuliță); ⑦ suportul de electrod. Suprafața ar putea fi ajustată pentru a fi de 0.5 sau 1.8 cm² prin adaptarea diametrului garniturii din cauciuc.

În figura 12 sunt prezentate curbele de voltametrie ciclică (CV) la diferite viteze de scanare ale VO₂(B) depus pe Al I (a) și Al II (b). Am constatat că Na₂SO₄ a fost cel mai bun electrolit care poate fi utilizat în comparație cu o soluție de clorură (de exemplu, KCl și LiCl) sau o soluție alcalină (KOH), care a deteriorat prin coroziune folia de Al, chiar dacă aceasta a fost acoperită cu oxid de vanadiu. Corodarea aluminiului în soluție alcalină sau clorurată a fost, de asemenea, deja raportată în literatura de specialitate. Testele electrochimice au fost realizate în 1.0 M Na₂SO₄, iar curbele CV sunt prezentate cu aceeași scală pentru o comparație clară. Curbele CV realizate la diferite viteze de scanare nu prezintă modificări semnificative ale formei lor de la 10mV/s la 300mV/s, ceea ce indică o stabilitate și o reversibilitate destul de bună a ambilor electrozi. Cu toate acestea, s-a putut observa o suprafață mai mare pentru curbele CV ale electrozilor preparați cu Al I. Aria voltamogramelor ciclice CV arată încărcătura totală stocată, inițiată de procesul EDLC și faradaic. Capacitatea pe suprafață și capacitatea specifică a fost calculată pe baza ecuației generale prezentate în referința [7] și este prezentată în Fig. 12 (c) și (d). Rezultatele indică o capacitate mai bună pentru proba crescută pe Al(I). Curbele de impedanță ale ambelor probe sunt suprapuse în figura 12 (e). Pe baza elementelor de circuit echivalent din interiorul figurei 12 (e), măsurătorile de spectroscopie de impedanță indică o rezistență de transfer de sarcină mai mică pentru VO₂(B) crescut pe Al (I) (R_{ct}~246 Ω) decât cel crescut pe Al (II) (R_{ct}~2.15 kΩ).

Exemplul 5:

Către aplicații practice: fabricarea de celule de tip coin (CR2032) pentru aplicații în baterii LiBs - investigarea activităților electrochimice

Celule de tip coin CR 2032 au fost asamblate în Glove Box controlat cu Ar pentru a testa performanța electrochimică a probelor sintetizate. Figura 13 prezintă câteva imagini de asamblare a celulelor. VO₂(B)/Al I sau VO₂(B)/Al II au fost utilizate ca și catod, folia metalică de litiu (diametru 11 mm, grosime 1 mm) ca anod, iar filtrele din microfibre de sticlă GF/D 150 mm / Whatman (Ø = 19 mm) ca separator. Testele electrochimice au fost evaluate în soluție 1 M de hexafluorofosfat de litiu (LiPF₆) în carbonat de etilenă/carbonat de dimetil ca electrolit (1:1 volum).

Curbele de voltametrie ciclică (CV) au fost înregistrate la temperatura camerei cu ajutorul unui sistem Origaflex-OGF05A, la o rată de scanare de 0.1 mV/s⁻¹ pentru trei cicluri în fereastra de potențial de 2.0-4.0 V. Măsurătorile EIS au fost efectuate înainte și după testarea galvanostatică folosind un sistem Solartron 1470 E Multi-Channel Potențostat pe o gamă de frecvențe de la 100 KHz la 10 mHz la o amplitudine a curentului de 1mA.

Curbele CV la diferite cicluri arată un comportament similar pentru filmul depus pe Al I, indicând o bună reversibilitate a proceselor electrochimice (Fig. 14). Unele instabilități au fost observate pentru probele depuse pe Al II. Ambele probe prezintă picuri catodice și de reducere evidente, indicând inserția în mai multe etape a ionilor Li⁺. Curentul gravimetric (Fig. 14 (c)) a fost mai mare pe proba depusă pe Al I. Diferența dintre picurile de oxidare și reducere a fost de aproximativ 63 și 88 mV pentru proba depusă pe Al I și, respectiv, Al II. Curbele EIS sunt prezentate sub forma unor diagrame Nyquist (Fig. 14 (d)). Rezultatele indică o scădere a rezistenței de transfer de sarcină după testele GCD, ceea ce indică faptul că nu există o deteriorare semnificativă a celulelor legată de formarea interfeței solid – electrolit (SEI) în timpul primului ciclu.

Măsurătorile de încărcare / descărcare au fost efectuate cu un sistem de testare Neware (Neware, China) în intervalul de potențial 2.0 V – 4.0 V. Aceste teste au fost efectuate pentru a studia capacitatea electrozilor la diferite rate C, adică la diferiți curenți de încărcare/descărcare, precum și pentru a investiga stabilitatea ciclurilor acestora. Protocolul de testare a capacității de viteză a fost de 5 cicluri x (C/20, C/10, C/5, C/2, 1C, 2C, C/20), iar protocolul de testare a duratei ciclurilor: 1C x 200 de cicluri.

Figura 15(a) prezintă performanța electrochimică GCD a catozilor VO₂(B)/Al I și VO₂(B)/Al II la diferite C-rate, 35 de cicluri de încărcare / descărcare. Capacitatea inițială de descărcare a VO₂(B)/Al I, cu o valoare de aproximativ 161 mAhg⁻¹, s-a dovedit a fi mai mare decât cea a VO₂(B) crescut pe Al II, atingând o capacitate moderată de ~62 mAhg⁻¹. Cu toate acestea, s-a observat o scădere importantă a capacității pentru ambele probe pentru un ciclu mai lung la diferite valori ale ratei de curent C. Mai exact, la 1C și revenind la C/20, capacitatea a fost pentru VO₂(B)/Al I de aproximativ 48 mAhg⁻¹ și, respectiv, 91 mAhg⁻¹, în timp ce pentru VO₂(B)/Al II, valorile au fost de aproximativ 10 mAhg⁻¹ și, respectiv, 56 mAhg⁻¹. O astfel de diminuare a capacității este, de asemenea, observată în literatura de specialitate și ar putea fi atribuită (i) degradării structurale a stratului de oxizi de vanadiu după reacții electrochimice repetate, ceea ce conduce la dizolvarea și inactivarea fazei active; și (ii) descompunerii electrolitului. Stabilitatea ciclică a fost studiată la 1 C pentru 200 de cicluri de încărcare / descărcare [Fig. 15(b)]. Capacitatea a fost destul de stabilă pentru ambele probe până la 200 de cicluri, fără pierderi de capacitate pentru VO₂(B)/Al I (creștere de +0.065% / cicluri) și cu ușoare pierderi de capacitate pentru VO₂(B)/Al II (scădere de 0.22%/cicluri). După 200 de cicluri, capacitatea a fost de 42 mAhg⁻¹ și 2 mAhg⁻¹, pentru VO₂(B)/Al I și, respectiv, VO₂(B)/Al II. Rezultatele pot sugera că performanțele electrochimice ale filmului subțire de VO₂(B) depind de aluminiul utilizat, cu o eficiență mai bună a capacității pentru filmele depuse pe Al de la MTI (Al I). Rezultatele susțin, de asemenea, performanțele electrochimice obținute cu sistemul în trei electrozi (Fig. 12).

Deși prezenta invenție a fost descrisă în legătură cu ceea ce se consideră în prezent a fi realizări practice, trebuie înțeles că invenția este destinată să acopere un domeniu de aplicare mai larg și că se pot face diverse modificări fără a se abate de la domeniul de aplicare reală a invenției.

Bibliografie:

- [1] X. Zhang, X. Sun, X. Li, X. Hu, S. Cai, C. Zheng, Recent progress in rate and cycling performance modifications of vanadium oxides cathode for lithium-ion batteries, *J. Energy Chem.* 59 (2021) 343–363. doi:10.1016/j.jechem.2020.11.022.
- [2] Y. Kang, C. Deng, Y. Chen, X. Liu, Z. Liang, T. Li, Q. Hu, Y. Zhao, Binder-Free Electrodes and Their Application for Li-Ion Batteries, *Nanoscale Res. Lett.* 2020 151. 15 (2020) 1–19. doi:10.1186/S11671-020-03325-W.
- [3] C.M. Julien, A. Mauger, Pulsed Laser Deposited Films for Microbatteries, *Coatings.* 9 (2019) 386. doi:10.3390/coatings9060386.
- [4] S. Petnikota, R. Chua, Y. Zhou, E. Edison, M. Srinivasan, Amorphous Vanadium Oxide Thin Films as Stable Performing Cathodes of Lithium and Sodium-Ion Batteries, *Nanoscale Res. Lett.* 13 (2018) 363. doi:10.1186/s11671-018-2766-0.
- [5] A. Srivastava, H. Rotella, S. Saha, B. Pal, G. Kalon, S. Mathew, M. Motapothula, M. Dykas, P. Yang, E. Okunishi, D.D. Sarma, T. Venkatesan, Selective growth of single phase VO₂(A, B, and M) polymorph thin films, *APL Mater.* 3 (2015) 026101. doi:10.1063/1.4906880.
- [6] P. Shvets, O. Dikaya, K. Maksimova, A. Goikhman, A review of Raman spectroscopy of vanadium oxides, *J. Raman Spectrosc.* 50 (2019) 1226–1244. doi:10.1002/JRS.5616.
- [7] R. Palanisamy, D. Karuppiah, S. Venkatesan, S. Mani, M. Kuppusamy, S. Marimuthu, A. Karuppanan, R. Govindaraju, S. Marimuthu, S. Rengapillai, M. Abdollahifar, A.K. Anbalagan, R. Perumalsamy, High-performance asymmetric supercapacitor fabricated with a novel MoS₂/Fe₂O₃/Graphene composite electrode, *Colloid Interface Sci. Commun.* 46 (2022) 100573. doi:10.1016/j.colcom.2021.100573.



Revendicări

- [1] Metoda de fabricare a unui film subțire de oxid de vanadiu pe o folie metalică pentru un dispozitiv electrochimic, caracterizată prin aceea că conține din următoarele etape:
- O țintă fabricată în laborator dintr-un oxid de vanadiu. Ținta ar trebui să aibă o stoichiometrie de control și să fie suficient de rezistentă din punct de vedere mecanic pentru a nu se sparge sub vid și iradiere laser.
 - Ablația țintei cu un laser cu impulsuri pentru a crea o coloană de material ejectat pe bază exploziei rapide a zonei de suprafață a țintei datorită supraîncălzirii. Ablația se efectuează în condiții controlate pentru a depune cu succes speciile ablate pe un substrat care este o folie metalică.
 - Recoacerea termică rapidă a probei în condiții precise pentru a obține stoichiometria corectă a materialului.
 - Utilizarea probei direct ca electrod pentru aplicații electrochimice și testarea bateriilor.
- [2] Ținta, conform revendicării 1, este V_2O_5 , adică un oxid de vanadiu (VO_x) care are în majoritate elementul de valență V^{5+} .
- [3] Conform revendicării 2, ținta V_2O_5 este realizată prin sinterizare cu plasma cu scânteie (SPS). Temperatura maximă a fost de $540\text{ }^\circ\text{C}$, în timp ce timpul de așteptare a fost de 10 minute.
- [4] Presiunea maximă în revendicarea 3 a fost de aproximativ 45 MPa. O țintă compactă (rezistentă mecanic) de V_2O_5 a fost fabricată prin SPS.
- [5] Conform afirmației 1, folia a fost selectată din aluminiu, nichel sau cupru.
- [6] Conform afirmației 5, a fost aleasă o folie de aluminiu pentru a fi integrată ca și catod pentru dispozitive de stocare a energiei.
- [7] Conform revendicării 1, filmul subțire de oxid de vanadiu a fost crescută cu un laser excimer în mod pulsant (KrF), cu o lungime de undă de 248 nm, la o frecvență de 10 Hz și o durată a impulsului de 20 ns.
- [8] În urma revendicării 1 și 7, a fost selectată o densitate de energie laser de 1 J/cm^2 .
- [9] Conform revendicării 1, înainte de depunere, camera de depunere cu laser pulsant (PLD) a fost evacuată la o presiune de până la 10^{-6} mbar, iar un amestec de N_2 și O_2 a fost introdus ca un raport de proporții în sccm de 1:1.
- [10] Conform revendicării 9, presiunea atmosferei gazoase introduse a fost de 10^{-1} mbar.
- [11] Numărul de impulsuri sau timpul de depunere a fost stabilit în conformitate cu revendicarea 1, astfel încât pelicula de VO_x depusă pe folia metalică să atingă o grosime de aproximativ 200 nm.
- [12] În revendicării 1, depunerea a fost efectuată la temperatura camerei.
- [13] În revendicarea 11, filmul VO_x depus este în stare amorfă, în care x are o valoare de $2 < x < 2.5$, cu toate acestea o proporție mai mare de elemente cu valența V^{5+} .
- [14] Conform revendicării 1, filmul VO_x depus a fost introdus într-un sistem RTA echipat cu 6 lămpi IR, iar sistemul a fost pompat de 3 ori la o presiune de 10^{-1} Pa.
- [15] În revendicării 14, filmul de VO_x depus ca atare a fost recopt în atmosferă de N_2 la o temperatură cuprinsă între 400 și $580\text{ }^\circ\text{C}$ cu o temperatură de creștere de $5\text{ }^\circ\text{C/s}$.
- [16] Conform revendicării 15, între 400 și $580\text{ }^\circ\text{C}$, se poate obține VO_x cu o stoichiometrie x în apropierea sau de 2.
- [17] Conform revendicării 16, culoarea probei a fost schimbată de la gălbui la albăstrui.
- [18] În revendicarea 16, proporția de valență V^{4+} a crescut ca urmare a tratamentului termic.
- [19] Conform revendicarea 16, dioxidul de vanadiu VO_2 în stare polimorfă B poate fi obținut la $430\text{ }^\circ\text{C}$ pentru o durată de recoacere termică de 10 minute la o viteză de $5\text{ }^\circ\text{C/s}$.
- [20] Conform revendicării 19, $VO_2(B)$, care posedă una dintre cele mai bune capacități teoretice, a fost utilizat ca electrod de lucru pentru măsurători electrochimice.
- [21] Un electrod de lucru fabricat în laborator, conform revendicarea 20, a fost fabricat, adaptat pentru o singură față acoperită de oxid de vanadiu pe o folie de Al și o zonă geometrică bine controlată.
- [22] Conform revendicarea 20, o celulă de tip coin CR2032 a fost asamblată în Glove Box controlat cu Ar pentru aplicații în baterii litiu ion.
- [23] Celula de tip coin din revendicarea 22 a fost constituită dintr-un film subțire de $VO_2(B)$ depus pe folie de aluminiu ca și catod, o folie metalică de litiu ca anod, un filtru din microfibre de sticlă GF/D 150 mm /Whatman ca separator și o soluție 1M de hexafluorofosfat de litiu ($LiPF_6$) în carbonat de etilenă/carbonat de dimetil ca electrolit (1:1 volum), ca electrolit.
- [24] În legătură cu revendicarea 1, masa filmului activ de VO_x a fost evaluat înainte și după tratamentul de recoacere termică prin scăderea masei probei cu masa foliei goale de Al. Masa activă de $VO_2(B)$ a servit la evaluarea capacității specifice în mAhg^{-1} în conformitate cu măsurătorile electrochimice efectuate în conformitate cu revendicarea 23.

Desene

Figura 1:

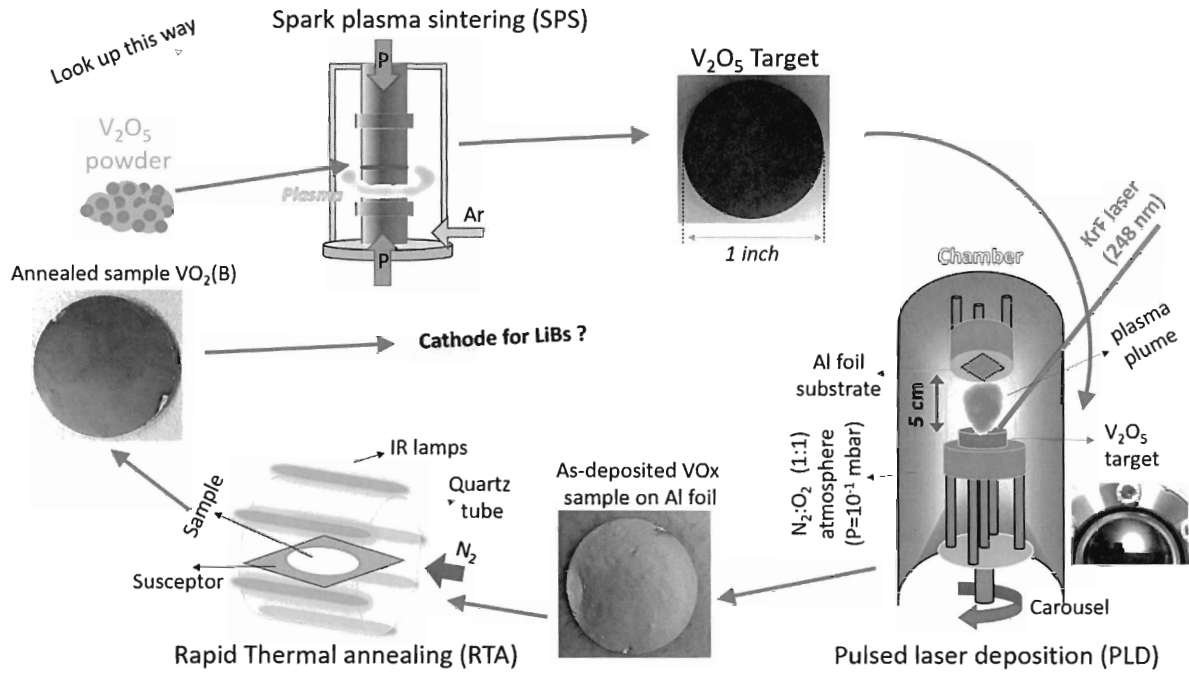


Figura 1: Prezentare ilustrativă a protocolului aplicat pentru design-ul catodului pe bază de oxid de vanadiu din stadiu de laborator la producție.

Figura 2:

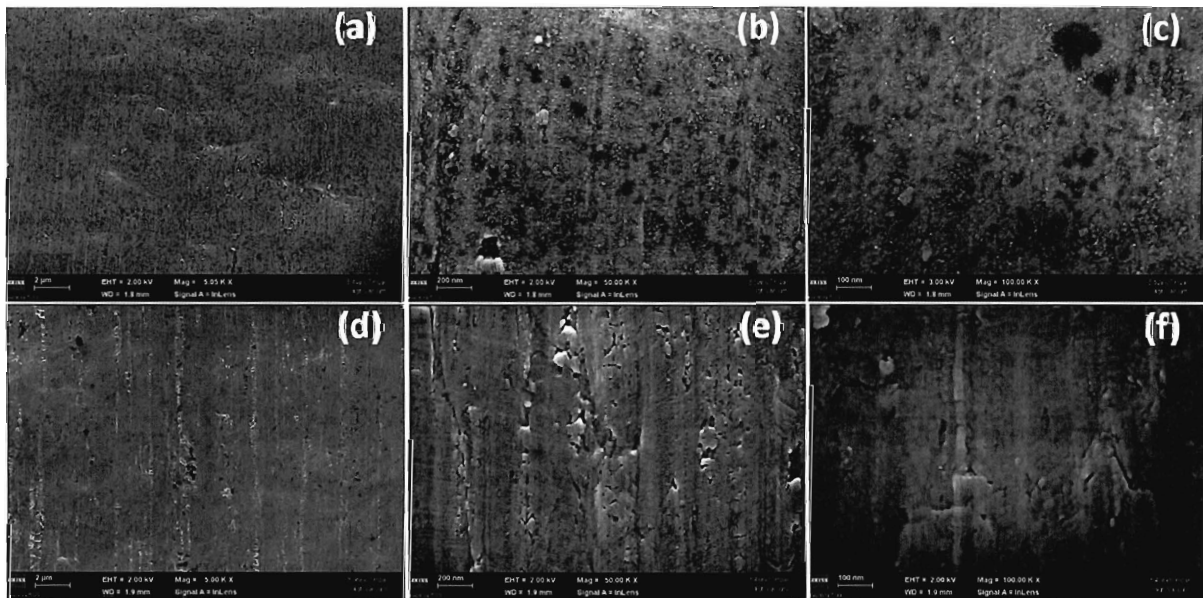


Figura 2: Imagini de microscopie electronică de baleiaj (SEM) a două folii de aluminiu la măriti diferite: (a-c) folie de aluminiu de la compania MTI (AI I); (d-f) folie de aluminiu de la ALL FOILS (AI II).

Handwritten signature or initials.

Handwritten signature or initials.

Figura 3:

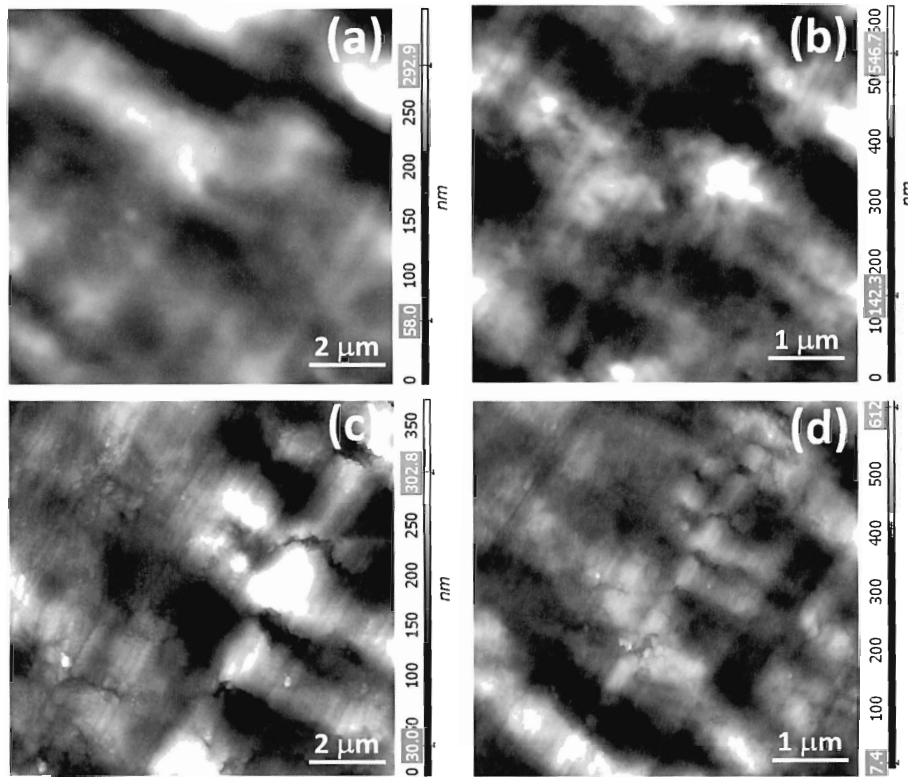


Figura 3: Imagini de microscopie de forță atomică (AFM) ale Al MTI (AI I) (a,b) și ale Al ALL FOILS (AI II) (c,d).

Figura 4:

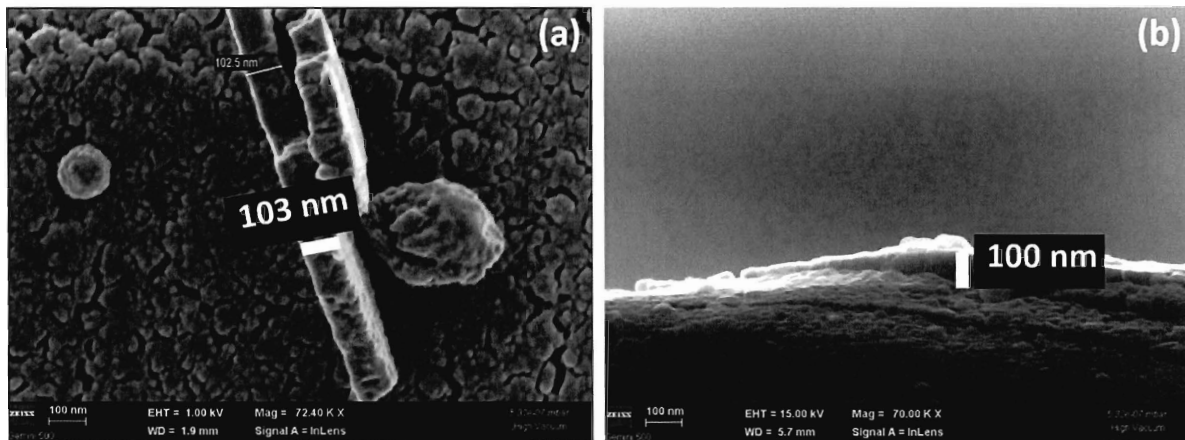


Figura 4: Imagini SEM ale filmelor subțiri de oxid de vanadiu tratate termic care oferă o estimare a grosimii acestora: (a) depuse pe Al MTI (AI I); (b) depuse pe Al ALL FOILS (AI II).

My

Ca

Figura 5:

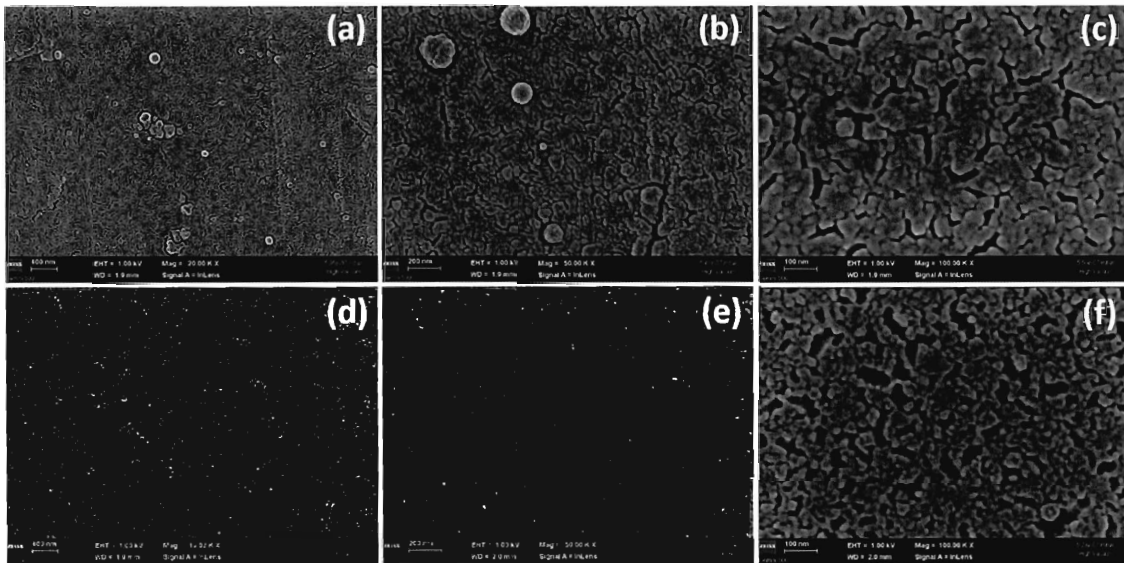


Figura 5: Imagini SEM ale filmelor subțiri de oxid de vanadiu depuse (a-c) și după recoacere termică (d-e) pe Al MTI (Al I).

Figura 6:

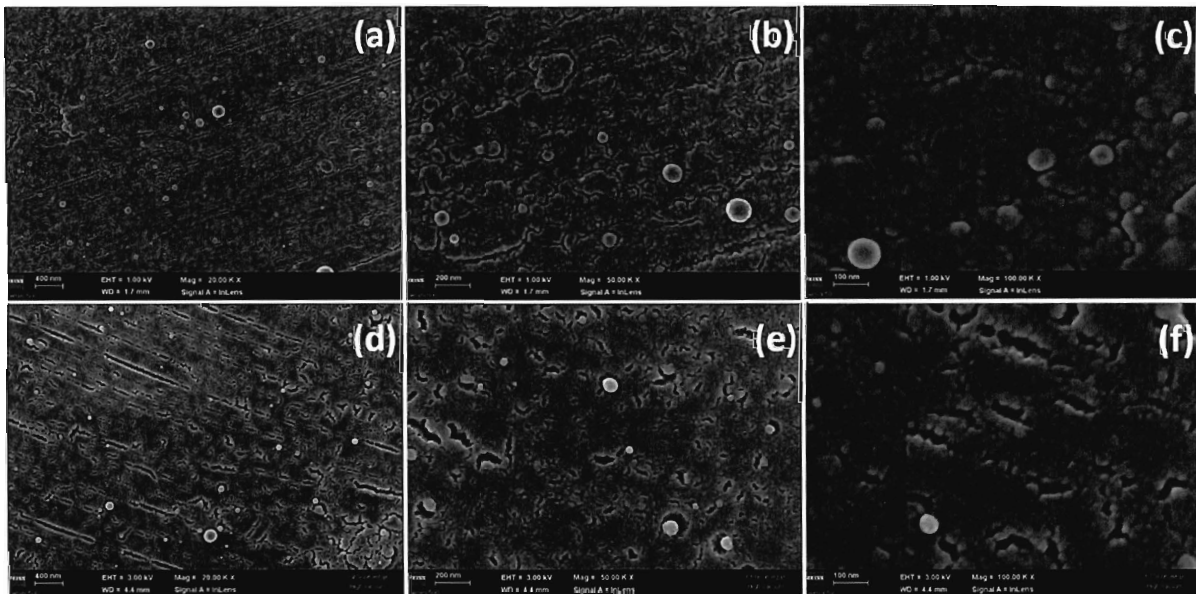
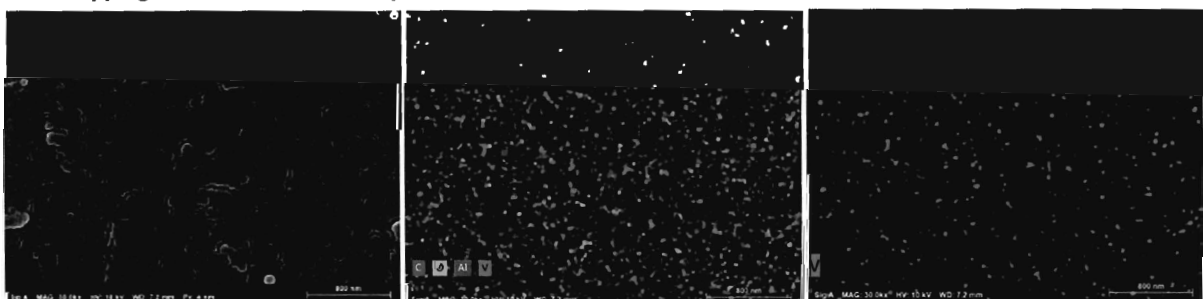


Figura 6: Imagini SEM ale filmelor subțiri de oxid de vanadiu depuse (a-c) și după recoacere termică (d-e) pe FOILS Al ALL. (Al II).

Figura 7:

EDX mapping of vanadium oxides deposited on Al foil from MTI



Handwritten signature

Handwritten signature

EDX mapping of vanadium oxides deposited on Al foil from ALL FOILS

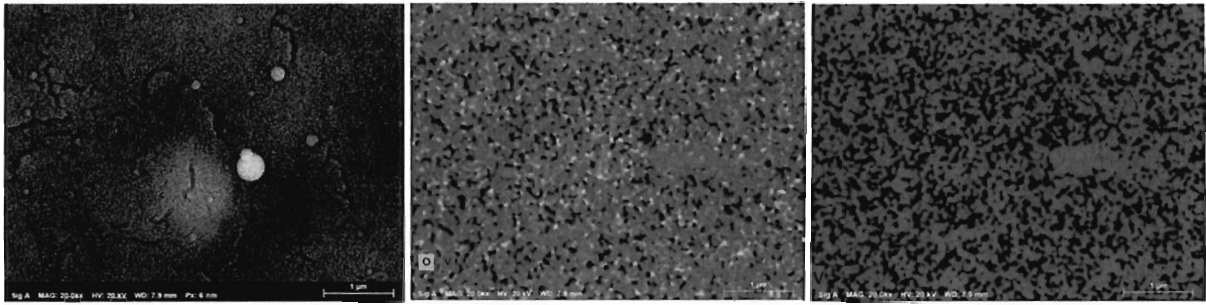


Figura 7: Spectroscopia cu raze X cu dispersie de energie (EDX) a filmelor subțiri de oxizi de vanadiu depuse pe Al MTI (Al I) și Al ALL FOILS (Al II) după recoacere termică.

Figura 8:

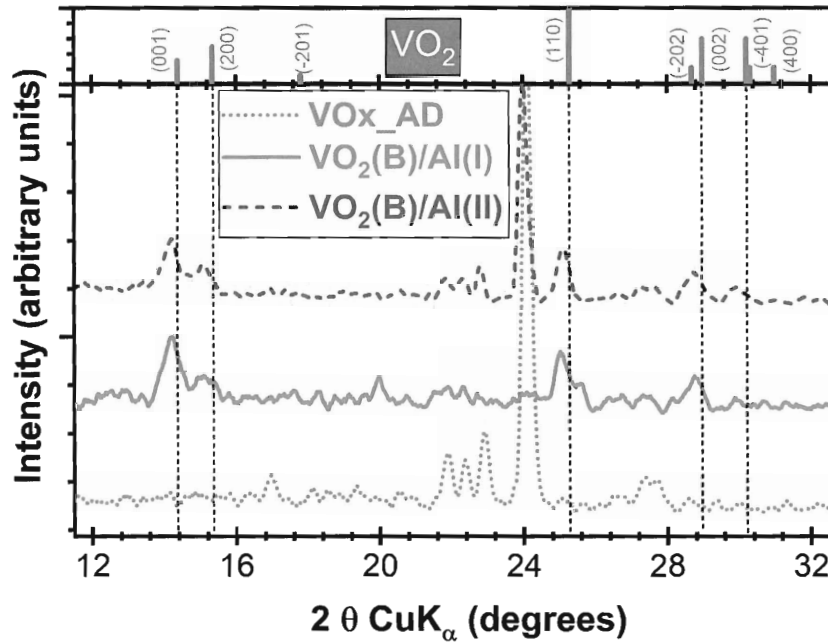


Figura 8: Spectre reprezentative de difracție de raze X (XRD) ale oxidului de vanadiu depus ca atare pe Al ALL FOILS (Al II) și ale filmelor subțiri de oxid de vanadiu depuse pe Al MTI (Al I) și Al ALL FOILS după recoacere termică rapidă.

Figura 9:

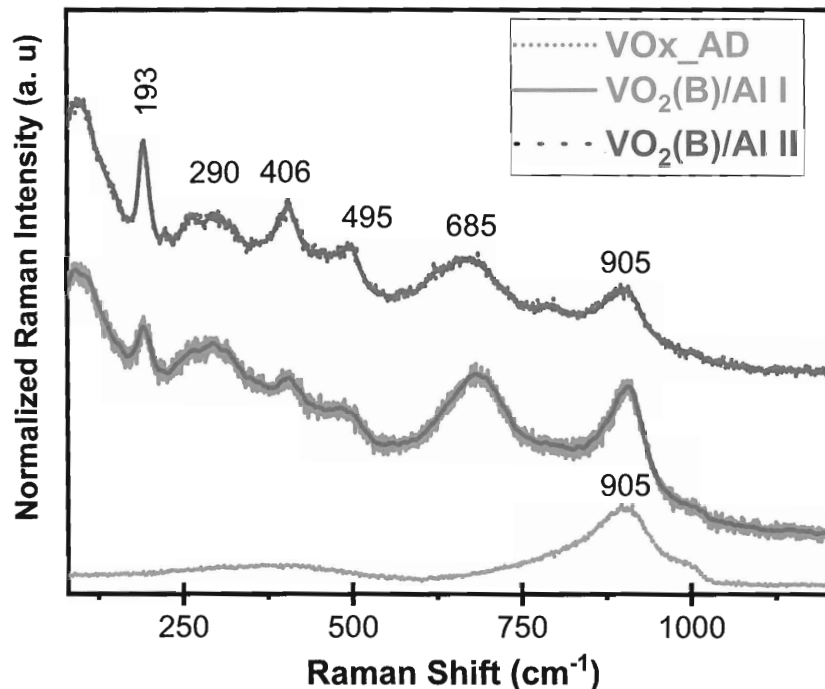


Figura 9: Spectre Raman tipice ale oxidului de vanadiu depus și ale filmelor subțiri de oxid de vanadiu depuse pe Al MTI (Al I) și Al ALL FOILS (Al II) după recoacere termică rapidă.

Handwritten signature

Handwritten signature

Figura 10:

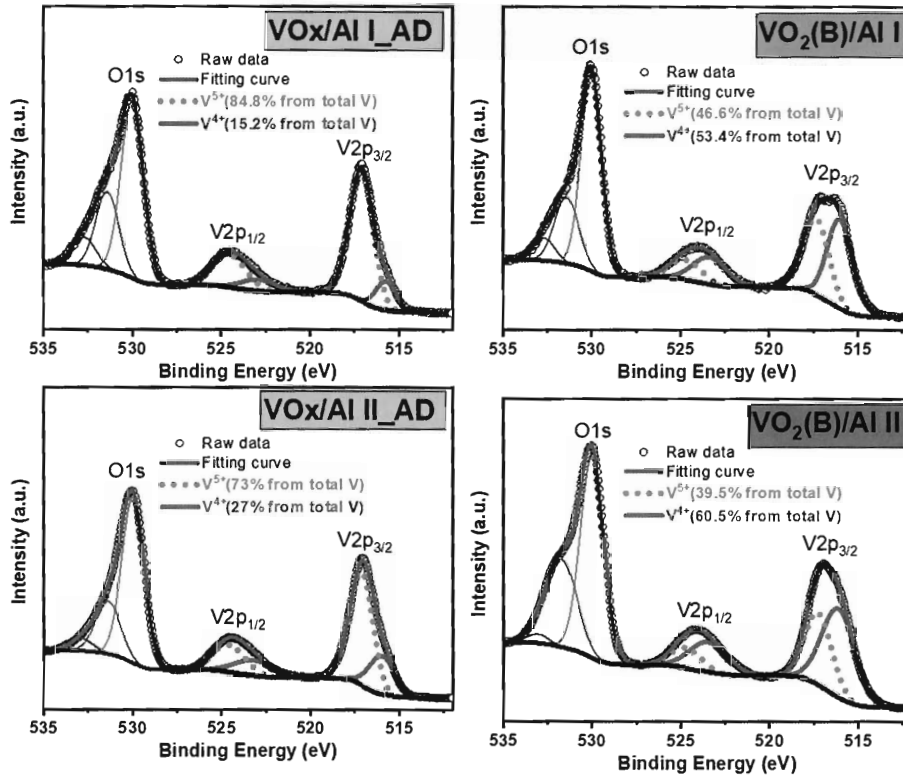


Figura 10: Spectroscopia de fotoelectroni cu raze X (XPS) a filmelor subțiri de oxid de vanadiu depuse pe Al MTI (AI I) și Al ALL FOILS (AI II), după depunere și tratamentul recoacere termică.

Figura 11:

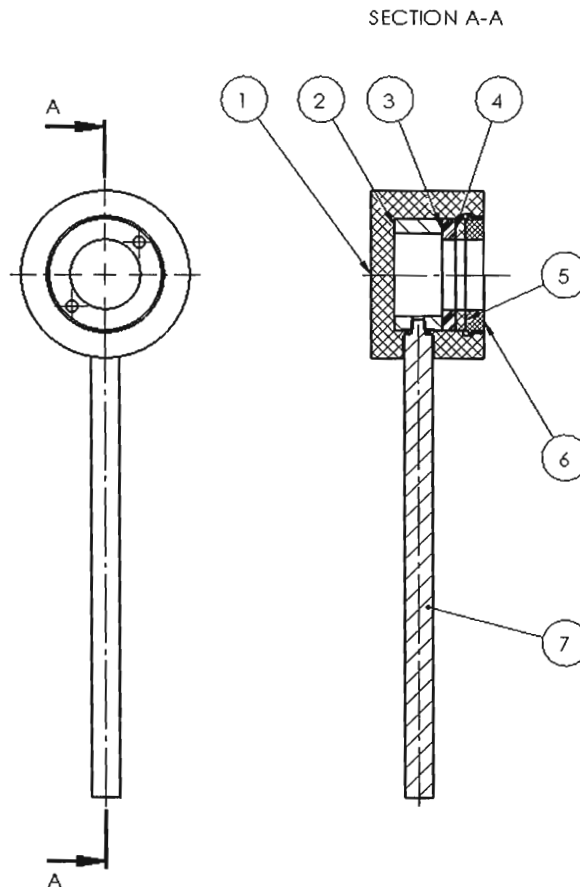


Figura 11: Schema de proiectare a suportului pentru electrodul de lucru (WE) realizat în laborator.

Handwritten signature

Handwritten signature

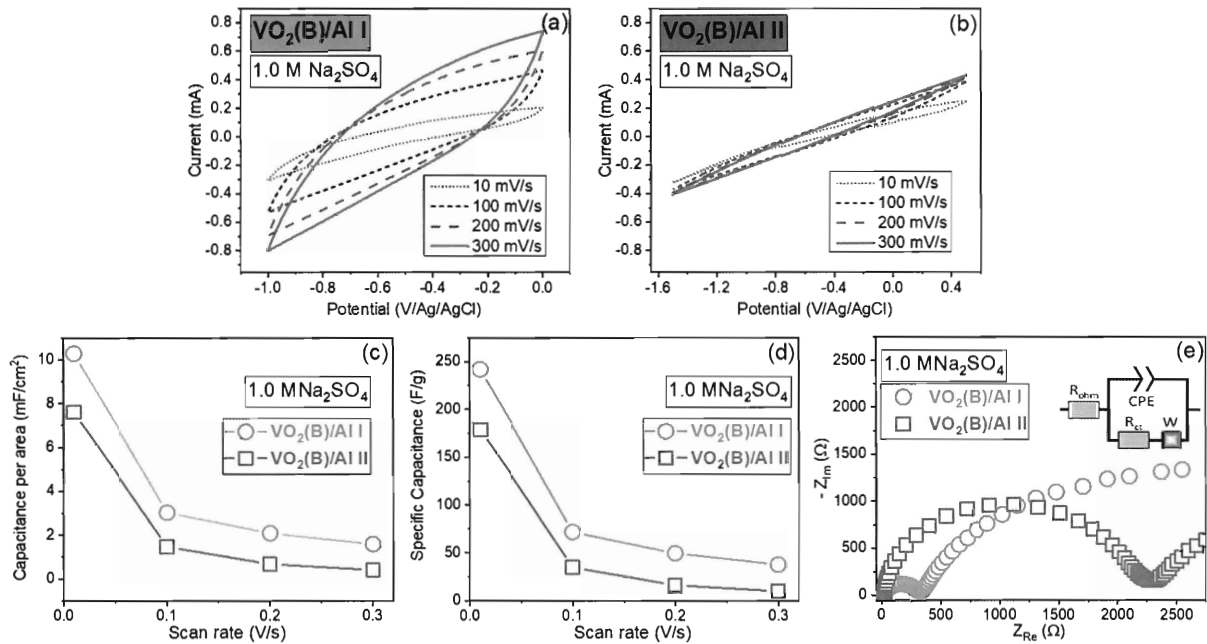


Figura 12: Evaluarea performanțelor electrochimice ale $\text{VO}_2(\text{B})/\text{Al I}$ și $\text{VO}_2(\text{B})/\text{Al II}$ în $1.0 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ în configurație cu trei electrozi, utilizând WE proiectat în figura XI. Răspunsuri de voltametrie ciclică (CV) la diferite viteze de scanare (a, b); estimarea capacității pe suprafața a celor două materiale (c) și a capacității specifice (d). Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) a ambilor electrozi, care arată în interior elementele de circuit echivalent pentru estimarea rezistenței de transfer de sarcină.

Figura 13:

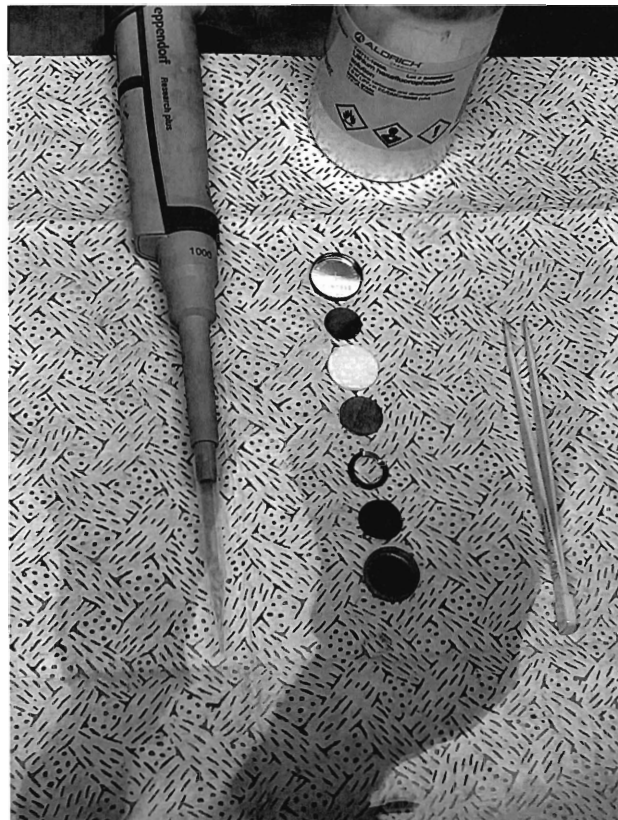


Figura 13: Imagini reprezentative ale celulelor de tip coin CR 2032 asamblate în Glove Box controlat cu Ar, folosind $\text{VO}_2(\text{B})/\text{G}/\text{Al I}$ sau $\text{VO}_2(\text{B})/\text{G}/\text{Al II}$ ca și catod, folie metalică de litiu pentru anod, soluție 1.0 M de hexafluorofosfat de litiu (LiPF_6) în carbonat de etilenă/carbonat de dimetil ca electrolit (1:1 volum) și filtre din microfibre de sticlă ca separator.

Mge

31

Figura 14:

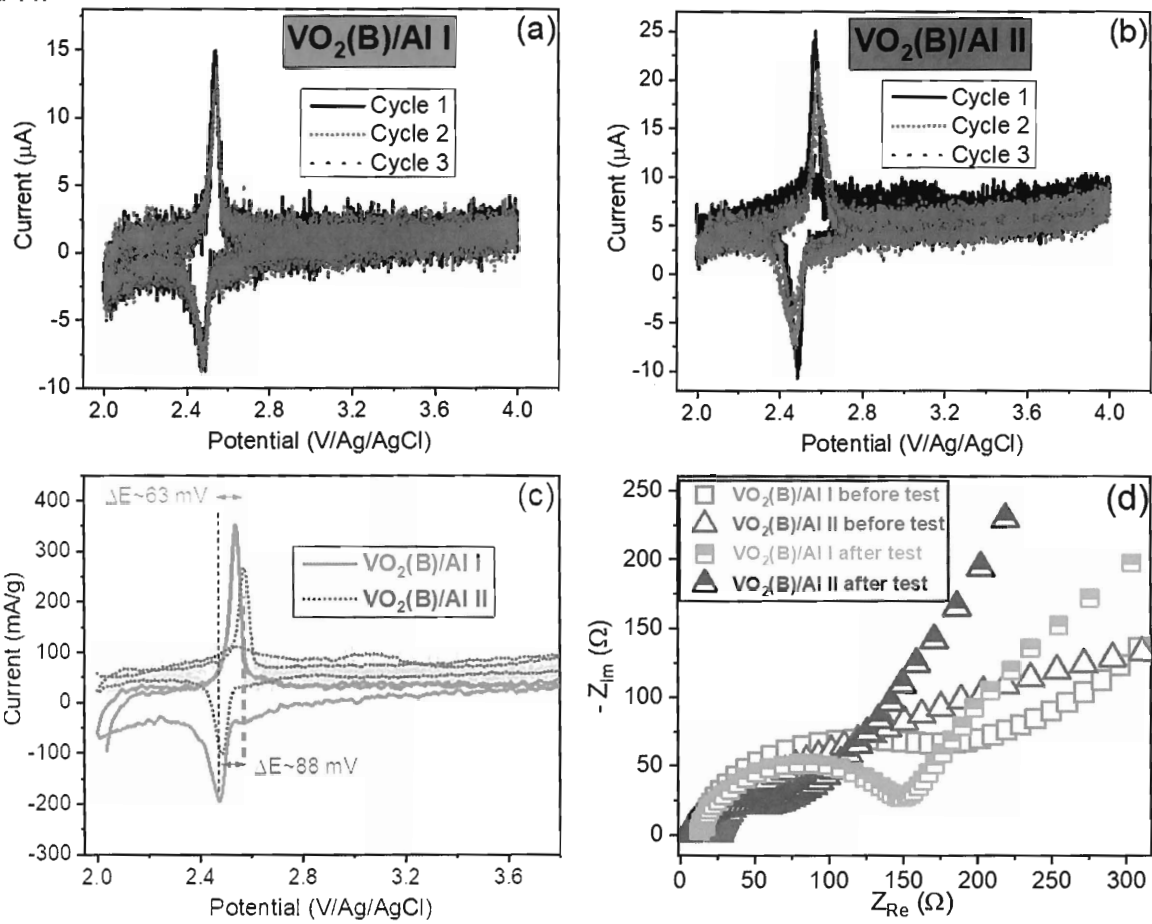


Figura 14: Performanța electrochimică a celulelor de tip coin descrise în figura 13. Voltamograme ciclice ale VO₂(B)/G/Al I (a) și VO₂(B)/G/Al II (b) la o viteză de scanare de 0.1 mV/s x trei cicluri; suprapunerea curentului gravimetric al celor doi electrozi (c). Măsurătorile de impedanță (EIS) prezentate sub forma de diagrame Nyquist în intervalul de frecvență de la 100 KHz la 0.01 Hz înainte și după testare.

Figura 15:

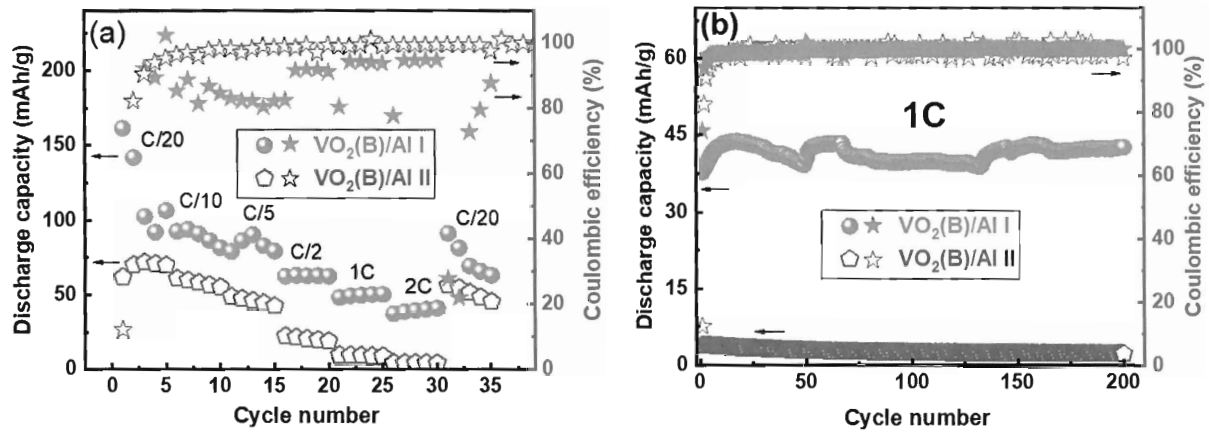


Figura 15: Teste de încărcare / descărcare galvanostatică (GCD) care arată performanța de ciclare a VO₂(B)/G/Al I și VO₂(B)/G/Al II la diferite C-rate (a) și la 1C pentru 200 de cicluri (b).

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]