

文章编号: 1000-324X(2004)06-1225-06

## 锂离子电池中钒氧化物电极材料的研究现状

陈昌国, 刘渝萍, 李 兰

(重庆大学化学化工学院, 重庆 400043)

**摘 要:** 综述了钒氧化物在锂离子电池中的应用。重点介绍了  $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $VO_2$ 、 $V_3O_7$ 、 $V_6O_{14}$  的结构、制备方法以及其锂离子电池的电化学性质, 说明了  $V_4O_9$ 、 $V_2O_3$  难在锂离子电池中应用的原因, 讨论了钒氧化物作锂离子电池的正极材料的优点以及存在的问题, 最后提出钒氧化物有望成为实用的锂离子电池阴极材料。

**关 键 词:** 锂离子电池; 钒氧化物; 电极材料

**中图分类号:** TM911 **文献标识码:** A

### 1 引言

1990年 Sony 推出以  $LiCoO_2$  为正极的锂离子电池, 促进了便携式化学电源的发展, 给电池工业史带来了一次革新, 此后不断涌现出以  $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiV_3O_8$  系列为正极材料的锂离子电池<sup>[1~4]</sup>。但是这几个系列的锂离子电池正极材料存在不同方面的缺点, 其中, 由于电池容量受正极材料的理论比容量限制, 提高现有锂离子电池正极材料的比容量是较为困难的。因而人们便寻找更适合嵌锂的化合物来替代已商业化的  $LiCoO_2$  作锂离子电池的正极材料。最近, 过渡金属钒氧化物系的特点引起了人们的广泛关注, 这些化合物具有开放式层状结构, 层内一般为强烈的共价键, 层间为弱的范德华力或氢键, 可以嵌入原子或分子; 并且 V 的氧化价态多样 (主要在  $V^{5+} \sim V^{2+}$  之间), 具有良好的反应活性, 它们之间的能量差异不大, 有多种混合价态的金属性化合物存在。与其它正极材料相比, 钒氧化物的最大优点是具有较高的比容量。这些使钒氧化物作正极材料具有很强的吸引力, 人们已对钒氧化合物  $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $VO_2$ 、 $V_3O_7$ 、 $V_6O_{14}$ 、 $V_4O_9$ 、 $V_2O_3$  作锂离子电池的阴极材料进行了一些研究。本文主要对其结构、制备方法以及电化学性质进行了综述。

### 2 $V_2O_5$

人们已对阴极材料  $V_2O_5$  进行了大量的研究, 发现它具有较高比容量和比能量, 认为它是较为理想的锂离子电池的正极材料。 $V_2O_5$  具有二维层状结构, 属三斜方晶系。在这种结构中, V 处于由 5 个 O 原子所包围的一个畸变了的四方棱锥体的中间 (见图 1), V 原子与 5 个 O 原子形成 5 个 V-O 键, 因此  $V_2O_5$  结构可以看作  $VO_4$  四面体单元通过桥氧结合为链状, 链与链之间通过双键氧与下一条链上的 V 作用构成锯齿的层状排列结构。从结构上

收稿日期: 2003-11-17, 收到修改稿日期: 2004-03-09

作者简介: 陈昌国 (1960-), 男, 博士, 教授。E-mail: cgchen@cqu.edu.cn

看, 分子或原子嵌入  $V_2O_5$ , 拉大了层间距离, 从而削弱了  $V_2O_5$  层对  $Li^+$  的静电作用, 同时  $Li^+$  与嵌入物之间具有较好的相容性, 使其能较好的脱嵌  $Li^+$  [5].

以晶态  $V_2O_5$  为正极材料的锂离子电池, 放电存在多个平台, 坡度较陡, 在经多次深度充放电后, 晶体结构改变, 同时比能量和充电容量降低, 并且晶态  $V_2O_5$  还存在其它问题: 电子电导率低、在中压下会发生不可逆嵌锂, 在电池充电过程中电解质会发生氧化, 这些都限制了  $V_2O_5$  在锂离子电池中进一步应用 [6,7].

因此, 如何改善  $V_2O_5$  的电化学性能已成为当前人们研究的热点之一. 目前, 人们主要采取的措施是用不同的  $V_2O_5$  制备方法. Yoshiaki 等 [8] 研究了以  $c-V_2O_5$  为阴极材料的扣式锂离子晶型可充电电池, 在电压为 2.5~3.4V 范围内的平滑的充放电曲线, 其可逆容量为 140mAh/g. 还有非晶态凝胶类  $V_2O_5$  化合物表现出优良的电化学性能,  $V_2O_5$  气凝胶、干凝胶、类气凝胶的嵌锂数高达 4 个, 比能量分别可达 1700、1250、1250~1700Wh/kg [9~11]. 除此之外, 人们还将纳米技术也引入了该领域, 制备导电有机聚合物 (聚吡咯、聚苯胺、连多硫酸盐)/ $V_2O_5$  纳米复合物. 以纳米复合材料 PPy/ $V_2O_5$  为正极的锂离子电池, 在 1.2~4.0V(vs.Li) 电位区间放电容量可高达 400mAh/g, 这主要是因为其比表面积大、 $Li^+$  嵌入脱出深度小、行程短, 使电极在大电流下充放电极化程度小, 并且其高孔隙率为有机溶剂分子的迁移提供了自由空间, 同时也给  $Li^+$  的嵌入脱出提供了大量的空间 [12]. 最近, 新开发的  $V_2O_5$  材料, 锂离子嵌入形成  $\omega-Li_3V_2O_5$  相, 在 4~1.9V 之间充放电时具有 800Wh/kg 的理论比能量, 引起了人们极大的兴趣. 日本还开发了新型 V-Nb 膜锂离子蓄电池, 用不锈钢带作基底, 通过高频溅射形成厚 0.5 $\mu$ m 的薄膜, 负极使用注入锂离子的  $Nb_2O_5$ , 正极使用  $V_2O_5$ , 制成电池的平均工作电压为 2V, 比能量达到 350 Wh/kg, 为原来锂离子电池的 2~3 倍, 寿命达 300 次以上, 电压稳定, 有望作为微型电池用于电子仪器 [13].

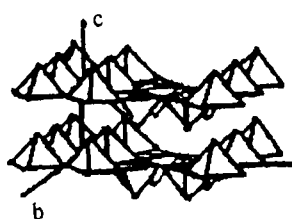


图 1  $V_2O_5$  的晶体结构  
Fig. 1 Crystal structure of  $V_2O_5$

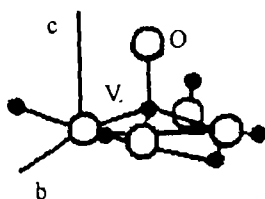


图 2  $V_6O_{13}$  的结构  
Fig. 2 Structure of  $V_6O_{13}$

### 3 $V_6O_{13}$

国内外许多研究者对以  $V_6O_{13}$  为阴极的有机电解质的锂离子电池作了大量的研究 [14~26].  $V_6O_{13}$  晶体具有双链式结构, 锂离子插入  $V_6O_{13}$  的反应生成  $Li_xV_6O_{13}$ , 在  $Li_xV_6O_{13}$  里  $Li^+$  是一维的并沿图 2 中 D 所指的方向扩散, 其结构特点有利于  $Li^+$  的扩散 [21], 在电池放电截止电压不低于 1.9V 时, 理论上 1mol  $V_6O_{13}$  可达到最大嵌锂量 8mol, 且具有较高的理论充电容量 420Ah/kg, 而实际的充电容量相对较低, 只有 6mol 的  $Li^+$  嵌入. 另外,  $V_6O_{13}$  具有很高的理论比能量 890Wh/kg, 工作电压可达 1.5V 以上, 这些特点有利于  $V_6O_{13}$  作摇椅式电池的正极材料 [19,20].

人们常采用固相法合成微晶态  $V_6O_{13}$  [22,23], 但其实际比容量低, 循环寿命短. 不过, 刘

丽敏<sup>[21]</sup>又对比了  $V_6O_{13}$  分散复合型和层压复合型高分子薄膜作阴极活性材料的锂离子电池, 得出层压复合阴极薄膜电池性能优良, 比容量达理论的 87%, 主要性能见表 1. 这种方法使活性物质均匀分布, 提高了  $V_6O_{13}$  的有效利用率和导电率. 余渡元等<sup>[24]</sup>通过偏钒酸铵在  $N_2$  中热分解合成  $V_6O_{13}$ , 通过改善其相结构, 提高了其锂电池的可逆性、循环性.

表 1 层压复合阴极  $V_6O_{13}$  电池和分散复合阴极  $V_6O_{13}$  电池的性能比较<sup>[21]</sup>

Table 1 Performance comparison of cell using the laminated and dispersed  $V_6O_{13}$  composite films as cathodes

	Open potential /V	Specific capacity /Ah·kg <sup>-1</sup>	Specific energy /Wh·kg <sup>-1</sup>	The number of inserted Li <sup>+</sup>
The laminated	3.3	320	778	7
The dispersed	3.2	240	564	5

值得一提的是, 人们还对非计量  $V_6O_{13+y}$  进行了研究.  $V_6O_{13+y}$  用作常温锂离子电池的阴极, 不需要严格的化学计量, 易于制取且比能量高, 具有优良的充放电循环性能<sup>[24]</sup>. 当电流密度为  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  时, 以  $V_6O_{13+y}$  为阴极的锂离子电池在多次循环之后可保持较稳定的高的嵌锂数<sup>[25]</sup>. 非计量的  $V_6O_{13}(V_6O_{13.1})$  充电电容高, 在第一次放电中,  $1\text{mol } V_6O_{13}$  可嵌入  $6\text{mol Li}^+$ , 在 40 次循环后嵌锂数稳定在  $3.9\text{mol}$  左右, 其实际比能量为  $100\text{ Wh/kg}$  和  $180\text{ Wh/L}$ <sup>[3]</sup>.

从目前研究结果看,  $V_6O_{13}$  适合作低能可充 Li 电池的阴极材料.  $V_6O_{13}$  不溶于有机溶剂, 并且只有在低电位下放电, 这样它的自放电速度低, 寿命长<sup>[5,26]</sup>. 造成其实际容量降低的主要原因是氧化物晶格中可用的电子数目有限, 随着锂离子的嵌入, 致使电导率降低. 另外, 制备电极时成分的聚集成团造成膜厚不均, 使其活性物质的利用率降低, 同时容量下降. 尽管如此, Saidi 等<sup>[25]</sup>指出添加导电剂能够提高  $V_6O_{13}$  物质的利用率, 仍然具有可商业化应用的足够容量, 发展复合  $V_6O_{13}$  电极作锂离子电池的阴极材料将是一发展趋势.

#### 4 $VO_2$

近几十年来人们主要研究了  $VO_2$  的相变现象<sup>[27~29]</sup>, 而对其在锂离子电池中的电化学性能的研究较少.  $VO_2$  是一种相变金属化合物, 随着温度降低, 大约在  $341\text{K}$ , 材料发生从金属到非金属(半导体)性质突变, 晶体构型从四方晶的金红石型转变为单斜晶的类似  $MoO_2$  的构型——畸变金红石型, 电阻率也发生  $4\sim 5$  个数量级的突变<sup>[6]</sup>. 在  $VO_2$  的结构中(见图 3), 钒原子明显地与一个氧原子较为接近, 而与其它氧原子的距离则较远, 因此具有一个接近于  $V=O$  的键.

1980 年 Christian 等<sup>[30]</sup>研究了以  $VO_2$  为阴极, Li 为阳极的锂离子电池在 15 次循环后, 容量会衰减 15%, 其充放电曲线见图 4, 他们又试图通过添加石墨来提高容量, 但是没有成功. 后来发现将电池加热, 在  $60^\circ\text{C}$  可以将容量提高 65%, 不过会造成电解液分解. 自那以后对  $VO_2$  在锂离子电池中的应用研究进展缓慢. 1989 年, Molenda 等<sup>[31]</sup>发现  $VO_2$  表现出易变的嵌锂容量, 这主要是由  $VO_2$  的电子结构决定的, 当  $0 < x \leq 8$  时, 在锂嵌入过程中  $VO_2$  的电子结构会发生改变; 当  $0 < x < 0.09$  时,  $Li_xVO_2$  转变为具有金属性质; 当  $0.09 \leq x \leq 0.8$  时,  $Li_xVO_2$  转变为绝缘体, 完全不同于初始态的  $VO_2$ . 最近, Tsang 等<sup>[32]</sup>采

用一种简单化学合成方法制备出纳米晶态  $\text{VO}_2$ , 最大可逆嵌锂容量可达  $320\text{mAh/g}$ , 电压范围为  $4\sim 1\text{V}$ , 循环性能好, 当放电电压为  $2.5\text{V}$  时容量无明显衰减. 纳米晶态  $\text{VO}_2(\text{B})$  既可作  $4\text{V}$  锂离子电池的阴极材料, 又可作为阳极与  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  配对组成  $1.5\text{V}$  水溶液锂离子电池.

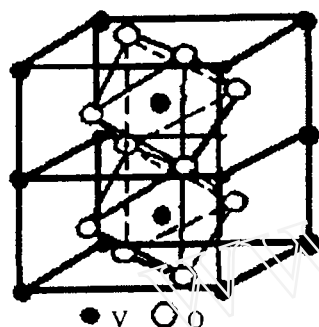


图 3  $\text{VO}_2$  的结构

Fig. 3 Structure of  $\text{VO}_2$

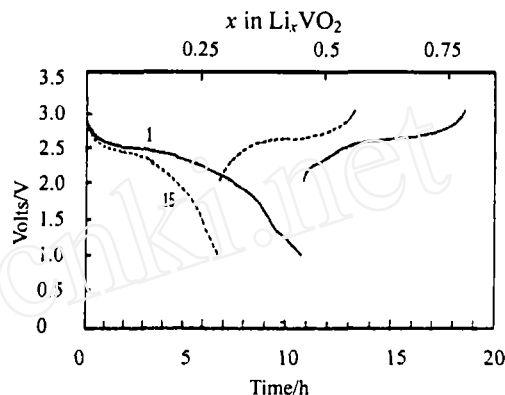


图 4  $\text{Li}/\text{LiClO}_4$ ,  $\text{PC}/\text{VO}_2(\text{B})$  电池在  $0.2\text{mA}$  电流下的充放电曲线, 阴极包含  $14.8\text{mg}$   $\text{VO}_2(\text{B})$  和  $14.8\text{mg}$  石墨

Fig. 4 Charge and discharge curves for  $\text{Li}/\text{LiClO}_4$ ,  $\text{PC}/\text{VO}_2(\text{B})$  at  $0.2\text{mA}$ . Cathode containing  $14.8\text{mg}$   $\text{VO}_2(\text{B})$ ,  $14.8\text{mg}$  graphite

从上可见, 对以  $\text{VO}_2$  为阴极的锂离子电池的研究还不够深入,  $\text{Li}^+$  嵌入  $\text{VO}_2$  的机理、形态以及有效改变其易变嵌锂容量的措施目前都没有明确的探讨, 并且制备  $\text{VO}_2$  较为复杂, 会随温度发生相转变, 制备方法也应受到重视. 不过, 纳米晶态  $\text{VO}_2$  的最大可逆嵌锂容量高于现有锂离子电池的理论容量, 以其作阴极的锂离子电池可能是提高锂离子电池容量的一个途径.

## 5 $\text{V}_3\text{O}_7$

$\text{V}_3\text{O}_7$  与  $\text{V}_2\text{O}_5$  的晶形类似, 可作嵌锂基质. 但是, 以  $\text{V}_3\text{O}_7$  为正极的锂离子电池容量比以  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  为正极的锂离子电池容量低. 以  $\text{V}_3\text{O}_7$  和石墨制得的复合正极材料的锂电池, 初始放电容量为  $\sim 0.9\text{Li/V}$ , 在 15 次循环后容量降为  $\sim 0.3\text{Li/V}$ , 在 20 次循环后仍保持这个容量. 后期的放电曲线整体形状与初期的有所不同, 类似于热处理过的  $\text{V}_6\text{O}_{13+y}$ , 这可能是在第一次放电初期,  $\text{V}_3\text{O}_7$  锂化转变为  $\text{V}_6\text{O}_{13+y}$  的结构<sup>[22]</sup>.

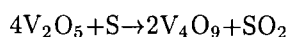
$\text{V}_3\text{O}_7$  的制备方法是將  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $10\text{mmol}$ ) 和刚制得的  $\text{V}_2\text{O}_3$  ( $2\text{mmol}$ ) 混合后, 压制成小球, 在  $550^\circ\text{C}$ 、真空石英管中, 加热 11 天, 得到深蓝灰色的  $\text{V}_3\text{O}_7$ <sup>[22]</sup>.

## 6 $\text{V}_6\text{O}_{14}$

$\text{V}_6\text{O}_{14}$  是一种新的钒氧化物, 可在水介质下由  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  合成得到  $\text{V}_6\text{O}_{14}$ , 其脱水后与  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  同构, 以  $\text{V}_6\text{O}_{14}$  为正极、以  $\text{Li}$  为负极的锂离子电池表现出与  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  同样的性质, 但是与之不同的是,  $\text{V}_6\text{O}_{14}$  中钒的氧化态较高, 它的比容量比  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  提高了 10%, 同时循环性能也得到提高<sup>[33]</sup>.

## 7 $V_4O_9$

晶态  $V_4O_9$  属三斜方晶系, 其结构是畸变的八面体和四方棱锥体构成, 这些单元靠两种链体 (双链和单链) 连接在一起, 再通过氧原子连接, 形成 3 维立体结构<sup>[34]</sup>. 根据阴离子堆积的密度, 可以估计  $V_4O_9$  与  $V_6O_{13}$ 、 $V_2O_5$  有相似的空间排布, 可嵌入一定的阳离子, 作为嵌锂基质. 从热力学模型推测, 仅在  $V_4O_9$  的局部发生了  $Li^+$  嵌入, 每个  $V_4O_9$  可嵌锂为 1~4 个, 属固溶体电极; 从实验得出, 在低电流下, 每个  $V_4O_9$  可嵌入 4 个  $Li^+$ ; 电池容量为 2.9mAh/g, 当电流密度为 0.023mA/cm<sup>2</sup>, 放电至 1.5V, 经第 1 次循环, 仅能恢复额定容量的 80%, 再继续充放电循环, 容量恢复不到额定容量的 10%, 其循环性能差, 这主要是由于  $Li^+$  的扩散系数较小, 多数  $Li^+$  在第 1 次循环后就没有从  $V_4O_9$  脱嵌出来, 这就排除了  $V_4O_9$  在可充电池中的实际应用. Murphy<sup>[22]</sup> 等在 430°C、 $SO_2$  中缓慢还原  $V_2O_5$  得到  $V_4O_9$ , Hammouche 等<sup>[34]</sup> 用新方法合成的  $V_4O_9$ , 采用  $V_2O_5$  与 S 按一定比例混合, 反应如下:



## 8 $V_2O_3$

自从 Tranchant<sup>[35]</sup> 提出  $V_2O_3$  几乎不能用在电池中以来, 人们对  $V_2O_3$  做电极材料的研究就停滞了. 虽然  $V_2O_3$  与  $V_2O_5$  具有同样的感应电容, 但是它的放电电势范围广, 阻碍了  $V_2O_3$  在电池中的应用.

## 9 结束语

综上所述,  $V_4O_9$ 、 $V_2O_3$  不适合应用于可充电的锂电池中, 而钒氧化合物  $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $VO_2$ 、 $V_3O_7$ 、 $V_6O_{14}$  具有比容量高、比能量高等特点, 有利于在锂离子电池中应用, 但其离商业化还存在一定的差距. 有些问题值得人们注意: ①随着锂离子不断嵌入钒氧化物中, 氧化物的导电率会不断下降, 也有可能发生结构的改变, 从而影响电池的循环寿命, 导致容量的不断衰减; ②钒氧化物种类多, 因制备方法的不同会得出性能差异很大的产物, 因而控制组分比、晶粒尺寸以及制备后处理将会有效地提高其性能. 1994 年, Ralph 等<sup>[36]</sup> 在专利中提到至少用一种钒氧化物和一种表面活性剂的混合物, 制备钒氧化物阴极材料, 提高了电池的容量、循环性能. 可见, 如果能够找出行之有效的方法制备钒氧化物, 以提高其导电率, 改善循环性能, 钒氧化物将是具有实际应用前景的锂电池电极材料.

## 参考文献

- [1] 任旭梅, 吴川, 何国蓉, 等. 化学研究与应用, 2000, 12 (4): 360-364.
- [2] 詹晖, 周运鸿. 电源技术, 1999, 23 (3): S102-S105.
- [3] 刘景, 温兆银, 吴梅梅, 等 (Liu Jing, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, 17 (1): 1-9.
- [4] 张国均, 姜长印, 万春荣, 等. 电源技术, 2001, 25: S175-S178.
- [5] 周静, 陈文, 徐庆, 等. 分子科学学报, 2001, 17 (2): 71-76.
- [6] 张青莲, 申泮文. 无机化学丛书, 第八卷. 北京: 科学出版社, 1998. 173-281.
- [7] 童茂松, 戴国瑞, 高鼎三, 等. 功能材料, 2000, 31 (3): 230-232.
- [8] Yoshiaki Asami. 新型碳材料, 1997, 12 (1): 19-23.

- [9] Legendre J J, Livage J. *J of colloid and interfer science*, 1983, **94** (1): 75-83.
- [10] Chung S K, Chmilenko N A, Borovkov A Ya, *et al. J. Power Sources*, 1999, **84**: 6-11.
- [11] Owens B B, Passerini S, Smyrl W H. *Electrochem. Acta*, 1999, **45**: 215-224.
- [12] 储 炜, 吴升辉, 尤金跨. 电源技术, 1998, **22** (6): 256-260.
- [13] 钟俊辉. 电源技术, 1997, **21** (4): 174-177.
- [14] Wang Dequan, Liao Zhenjiang, Feng Xikang, *et al. J. Power Sources*, 1989, **26** (3-4): 347-353.
- [15] Frazer E J, Phang S. *J. Power Sources*, 1983, **10** (1): 33-41.
- [16] Saidi M Y, Koksang R, Saidi E S, *et al. J. Power Sources*, 1997, **68** (2): 726-729.
- [17] West K, Zachau-Christiansen B, Jacobsen T, *et al. J. Power Sources*, 1985, **14** (1-3): 235-245.
- [18] Menetrier M, Levasseur A, Delmas. *Materials Science and Engineering B*, 1983, **3** (1-2): 103-107.
- [19] Saidi M Y, Barker J. *Solid State Ionics*, 1995, **78** (1-2): 169-173.
- [20] Barker J, Koksang R. *Solid State Ionics*, 1995, **75** (1-2): 162-167.
- [21] 刘丽敏, 李长江. 北京化工学院学报 (自然科学版), 1993, **20** (3): 118-121.
- [22] Murphy D W, Christian P A, DiSalvo F J, *et al. J. Electrochem. Soc.*, 1981, **128** (10): 2053-2060.
- [23] Abraham K M, Goldman J L, Dempsey M D. *J. Electrochem. Soc.*, 1981, **128** (12): 2493-2501.
- [24] 余渡元, 仇卫华, 刘庆国, 等. 化学通报, 1992, **7**: 30-31.
- [25] 叶复汉. 材料科学发展, 1989, **3** (1): 81-85.
- [26] 刘国强, 徐 宁, 曾潮流, 等. 电源技术, 2002, **26** (2): 114-118.
- [27] 徐时清, 赵 康, 谷臣清. 稀有金属, 2002, **26** (3): 169-172.
- [28] 卢 勇, 林理彬. 功能材料, 2001, **32** (6): 657-659.
- [29] 许 旻, 邱家稳, 何延春, 等. 真空与低温, 2001, **7** (3): 136-138.
- [30] Christian P A, Di Salvo F J, Murphy D W. Nonaqueous Secondary Cell Using Vanadium Oxide Positive Electrode. U. S. Pat, 4228226, 1980.
- [31] Molenda J, Stoklosa A. *Solid State Ionics*, 1989, **36** (10): 43-52.
- [32] Tsang C, Manthiram A. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144** (2): 520-524.
- [33] Saidi M Y, Koksang R, Saidi E S, *et al. Electrochim. Acta*, 1997, **42** (8): 1181-1187.
- [34] Hammouche A, Hammou A. *Electrochim. Acta*, 1987, **32** (10): 1451-1452.
- [35] Tranchant A, Messina R, Perichon J. *J. Electroanal. Chem.*, 1980, **113** (10): 225-232.
- [36] Brodd R J, Morgan Hill, Calif. Solid Electrochemical Cell of Improved Capacity and Cycling Capability Having Surfactant in Vanadium Oxide Cathode Mixture. U. S. Pat, 5358801, 1994.

## Development of Vanadium Oxide in Lithium Ion Batteries

CHEN Chang-Guo, LIU Yu-Ping, LI Lan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** The development of vanadium oxides in lithium ion batteries was summarized. The structure, synthesis methods, electrochemical performances of  $V_2O_5$ ,  $V_6O_{13}$ ,  $VO_2$ ,  $V_3O_7$  and  $V_6O_{14}$  in lithium ion batteries were reviewed. The reasons for  $V_4O_9$ ,  $V_2O_3$  excluded from the application in lithium ion batteries were explained. Then the advantage and problem of vanadium oxides as cathode materials of lithium ion batteries were pointed out. Finally the authors considered that those vanadium oxides could be promising as cathode materials of lithium ion batteries.

**Key words** lithium ion battery; vanadium oxides; electrode material