

УДК 544.643-621.357

*Р.Д. Апостолова, А.С. Баскевич***СИНТЕЗ ВАНАДАТА КАЛИЯ И ЕГО ПОВЕДЕНИЕ В ЭЛЕКТРОДАХ ДЛЯ ЛИТИЕВОГО АККУМУЛЯТОРА**

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр, Украина

Ванадаты калия были синтезированы химическим и анодным осаждением из растворов метаванадата калия с целью их использования в катодах литиевых аккумуляторов. После термообработки ( $350^{\circ}\text{C}$ ) осадок содержит ванадат  $\text{KV}_6\text{O}_{15}$  в смеси с гидратированными оксидами ванадия. Полученные материалы апробированы в электродах с электропроводной добавкой. Обратимая емкость синтезированного материала, синтезированного химическим осаждением, в электроде размером  $11,0 \times 68,0 \times 0,25$  мм в электролите, содержащем 1 моль/л  $\text{LiClO}_4$ , пропиленкарбонат и диметоксиэтан, составляет 140–150 мА·ч/г в интервале напряжения 3,8–2,4 В. Емкость образцов с массой активного компонента 30–40 мг/см<sup>2</sup>, полученных осаждением на аноде, достигает 185–190 мА·ч/г композита или 237 мА·ч/г активного компонента в 8–10 циклах. Зафиксированная скорость разряда (0,1 мА/см<sup>2</sup>) ванадатов калия с массой 30–40 мг/см<sup>2</sup> сопоставима со скоростью разряда нанометрового ванадата  $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{21}$  с массой 1 мг/см<sup>2</sup> (50 мА/г). Способность синтезированных ванадатов генерировать более 200 мА·ч/г в интервале напряжения 3,8–2,4 В может обеспечить более высокую энергию, чем таковая у наноматериалов-аналогов с массой 1 мг/см<sup>2</sup> в интервале 3,8–(1,0–1,5) В.

**Ключевые слова:** ванадат калия, синтез, химическое осаждение, осаждение на аноде, электрохимическое литирование, разрядная емкость.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-126-5-5-13

**Введение**

Оксид ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$  используют как катодный материал в литиевых аккумуляторах [1]. Орторомбическая элементарная ячейка  $\text{V}_2\text{O}_5$  состоит из бислоев, которые связаны в направлении [001] слабыми ван-дер-ваальсовыми связями между ванадием и кислородом соседних пирамид в соседних слоях [2]. В слоистую структуру обратимо интеркалируют ионы лития. В процессе обратимой интеркаляции ионов лития в оксиде  $\text{V}_2\text{O}_5$  осуществляются фазовые переходы, в которых фазы показывают различную степень структурных изменений, вызванных включенными ионами лития. Структурная деформация в фазовых переходах  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\alpha$ – $\epsilon$ ) и ( $\epsilon$ – $\delta$ ) частично обратима. Фаза  $\gamma$ , образующаяся при фазовом переходе ( $\delta$ – $\gamma$ ), метастабильна. В случае ее образования она может циклироваться в степенном ряду  $0 < x < 2$  ( $x$  в  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ). В этом случае теоретическая емкость  $\text{V}_2\text{O}_5$  может достигать

294 мА·ч/г [3]. Однако существует проблема потери разрядной емкости при циклировании  $\text{V}_2\text{O}_5$ , связанная с необратимой перестройкой кристаллической решетки оксида.

Установлено, что в слоистых ванадатах щелочных металлов и калий-ванадиевой оксидной бронзы осуществляется более стабильное электрохимическое преобразование, чем в оксидах ванадия. Различные ванадаты широко различаются по электрохимическому преобразованию, тогда как детали механизма эффективного преобразования ванадатов и оксидов мало изучены.

В работе [4] проведено сравнение природы электрохимического преобразования оксида  $\text{V}_2\text{O}_5$ , ванадата  $\text{KV}_3\text{O}_8$  и бронзы  $\text{K}_{0,25}\text{V}_2\text{O}_5$ . Слоистая конфигурация поверхности раздела  $\text{K}_{0,25}\text{V}_2\text{O}_5$  состоит из атомов кислорода с ординарной связью, которые проявляют сильное взаимодействие с ионами калия. Стабилизированные ионы ка-

лия действуют как «колонны» между V–O слоями, защищая слоистую структуру от коллапса в зарядно-разрядном процессе. Показано эффективное преобразование ряда K-содержащих ванадий-оксидных соединений (ВОС) в редокс-реакции с литием.

Новый электродный материал  $K_{0,23}V_2O_5$  со структурой, подобной «книжной», был синтезирован гидротермальным способом с последующим спеканием [5]. Он способен обеспечить обратимую емкость 244 мА·ч/г при скорости разряда 50 мА/г, высокую скоростную способность (80 мА·ч/г при скорости разряда 1800 мА/г), высокую обратимость емкости (185,3 мА·ч/г после 100 циклов). Преобразование  $K_{0,23}V_2O_5$  осуществляется по механизму твердого раствора без фазовых переходов.

В работе [6] предлагается метод для приготовления серии трехмерных аэрогелей ванадатов  $NaV_3O_8$ ,  $NaV_6O_{15}$  и бронзы  $K_{0,25}V_2O_5$  с пористой структурой. Изготовленные из ультрадлинных нановолокон гидротермальным самоорганизующимся способом с последующим процессом вымораживания, продукты синтеза обладают высокой емкостью, скоростной способностью, циклирующей стабильностью как катоды для литиевых батарей. Высокая стабильность без потери емкости на протяжении 50 циклов при скорости разряда 100 мА/г и обратимость емкости, составляющая 95% на протяжении 100 циклов при 500 мА/г, получены при исследовании  $K_{0,25}V_2O_5$ .

Микросферы ванадата калия ( $K_{0,25}V_2O_5$ ) со средним диаметром 1–2 мкм, состоящие из взаимосвязанных нанополос [7], синтезированы гидротермальным методом с последующим спеканием. Их разрядная емкость в литиевом источнике тока достигает 249 мА·ч/г при плотности тока 100 мА/г, 161,2 мА·ч/г – при 1,5 А/г с хорошей циклирующей способностью на протяжении 500 циклов. Эти высокие характеристики определяются сферической морфологией нанометрового ванадата и его стабильной структурой. Доминирующий емкостной заряд способен обеспечить высокую скоростную способность микросфер  $K_{0,25}V_2O_5$ .

Разрядная емкость кристаллического ванадата калия  $K_2V_8O_{21}$  с разветвленной структурой, приготовленного по методу электроспиннинга с последующим спеканием для катодов литиевой батареи, достигает 200,2 и 131,5 мА·ч/г при плотности тока 50 и 500 мА/г, соответственно [8].  $K_2V_8O_{21}$ -электрод обладает высокой циклирующей стабильностью, поддерживая емкость

108,3 мА·ч/г после 300 циклов при 500 мА/г со скоростью падения 0,043% за цикл. Материал рекомендован для использования в следующей генерации литиевых батарей.

В электрохимическом преобразовании ванадатов  $K_3V_5O_{14}$ ,  $KV_3O_8$ ,  $K_2V_8O_{21}$  и  $KV_5O_{13}$  в катодах для литиевых аккумуляторов два более богатых калием ванадата показали низкую эффективность перезаряда. Они были получены термически и осаждением из раствора [9]. Удельная емкость ванадата  $KV_5O_{13}$  составляет 210 мА·ч/г и ванадата  $K_2V_8O_{21}$  – 190 мА·ч/г при разряде до 1,5 В на протяжении 10 циклов.

Разрядная емкость ванадата  $K_2V_8O_{21}$  (148 мА·ч/г) может быть повышена допированием ниобием (1 мол.%  $Nb^{5+}$ ) до 210 мА·ч/г, а емкость Nb-допированного  $K_2V_8O_{21}$  – повышена до 315 мА·ч/г механической обработкой в планетарной шаровой мельнице [10].

Известно, что оксиды ванадия можно выделить электролизом из насыщенных растворов метаванадата аммония [11]. Получение ВОС определенного состава электролизом является непростой задачей в связи с тем, что в водной среде ванадий может быть окисленным до разной степени ( $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ). Редокс-потенциалы различных ионных пар ванадия и их превращения зависят от pH среды. В нейтральной среде метаванадат-ионы перемещаются к аноду, а образующийся при подкислении сложный поликатион  $V^{5+}$  движется к катоду. С изменением pH в интервале 4,0–6,5 в растворе меняется соотношение мета-, орто-, пированадатов. Это определяет сужение интервалов технологических параметров электролиза калий-ВОС для получения однородных по составу осадков со стабильными исходными электрохимическими свойствами.

Для электрохимического синтеза ванадатов используют осаждение на катоде и на аноде в режиме линейного изменения потенциала или при стационарном электролизе [12]. Из насыщенного раствора метаванадата аммония на аноде получали гексаванадаты диаммония, продуктом катодного осаждения в этом случае являлись гексаванадаты тетрааммония. Они практически не циклировались. Электрохимическое включение ионов лития после высокотемпературной обработки на воздухе возрастало до  $x=1,49$  на формульную единицу  $Li_xV_6O_{13}$ . В присутствии иона щелочного металла получены осадки ванадатов металлов  $M_4V_6O_{16+\delta} \cdot yH_2O$  ( $M=K, Cs, Rb$ );  $0 < \delta < 0,1$ ;  $0 < y < 1$ . После высокотемпературного воздействия в осадке обнаружи-

вали  $M_xV_6O_{16+8}$ . Максимальное включение ионов лития в гексаванадат калия достигало  $Li/V=0,73$  при разряде до 1,5 В.

Большинство высокоэнергоемких ванадатов калия со стабильной высокой кулоновской эффективностью циклирования получено с частицами нанометрового измерения с применением сложных технологических приемов, требующих или значительных финансовых затрат или применения высоковольтного напряжения, как в случае метода электроспиннинга. Высокие разрядные характеристики ванадий-содержащих соединений достигнуты с образцами малой массы (порядка 1–2 мг/см<sup>2</sup>). Однако разрядная емкость снижается с увеличением массы активного компонента, которая в реальных литиевых аккумуляторах значительно выше.

Данная работа направлена на выяснение возможности использования в литиевых аккумуляторах К-ванадатов, полученных авторами двумя разными способами в соответствии с простой традиционной технологией химического осаждения и электроосаждения, с массой, приемлемой для электродов коммерческих батарей.

#### **Методика эксперимента**

##### *Изготовление электродов*

Электроды изготавливали намазкой активной массы на сетку из нержавеющей стали 18Н12Х9Т размером 1×1 см или вырезку с диаметром 1,6 см и большего размера, указанного в тексте. Активная масса включает смесь, %: синтезированного материала – 80, ацетиленовой сажи – 10, фторопластового связующего Ф4-Д – 10 с этиловым спиртом. Электроды сушили при температуре 250°C в течение 7 ч в атмосфере воздуха.

##### *Исследование продуктов синтеза*

Состав и структуру исследуемых продуктов синтеза определяли с помощью рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2 в  $Cu-K_{\alpha}$  излучении.

ИК-спектры поглощения получены, используя спектрофотометр Spesord-75 IR в условиях регистрации обзорного спектра в пределах волновых чисел 4000–500 см<sup>-1</sup>.

Термоаналитическое исследование проводили на дериватографе Q-1500 D при скорости нагревания 10°C/мин с навеской 200 мг.

Разрядно-зарядные характеристики синтезированных электродных материалов определяли в герметично изолированной двухэлектродной ячейке с литиевым противоэлектродом и в макетном литиевом аккумуляторе. Их характеристики приведены в тексте. Для изготовления

электролитов использовали реактивы:  $LiClO_4$  (Иодобром), пропиленкарбонат (Sigma-Aldrich), диметоксиэтан (ALFA-AESAR),  $LiAsF_6$  (FMC), диметилкарбонат (ДМК, Merck), диэтилкарбонат (ДЭК, Merck).

Операции сборки экспериментальной ячейки и макетов проводили в перчаточном боксе в сухой атмосфере аргона. Разрядно-зарядные характеристики синтезированных образцов устанавливали на испытательном стенде с программным обеспечением.

#### **Результаты и обсуждение**

*Ванадаты калия, полученные химическим осаждением*

В данной работе К-ванадаты осаждали химически в кислой среде из К-метаванадатного раствора. 16 г метаванадата калия (9 г-экв/л  $K^+$ ) растворяли в объеме 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при температуре 40–50°C, pH 7. Подщелачивание раствора осуществляли раствором КОН. После охлаждения раствора до комнатной температуры, осторожно добавляя  $H_2SO_4$ , довели pH до 2,8. После отстаивания раствор декантировали и осадок промывали раствором  $K_2SO_4$  (9 г-экв/л  $K^+$ ) с pH 2. Промытый осадок сушили при температуре 110°C в течение 24 ч. Затем осадок измельчали в фарфоровой чашке и нагревали при температуре 300°C в течение 2,5 ч. Цвет осадка серо-коричневый.

В соответствии с данными рентгенофазового анализа, нетермообработанный осадок содержит  $KV_6O_{15}$ ,  $V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$ ,  $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,  $V_2O_5 \cdot H_2O$  (рис. 1). Осадок после теплового воздействия при 300°C (2,5 ч) содержит  $KV_6O_{15}$ ,  $V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$ ,  $V_2O_5 \cdot H_2O$  (рис. 2).

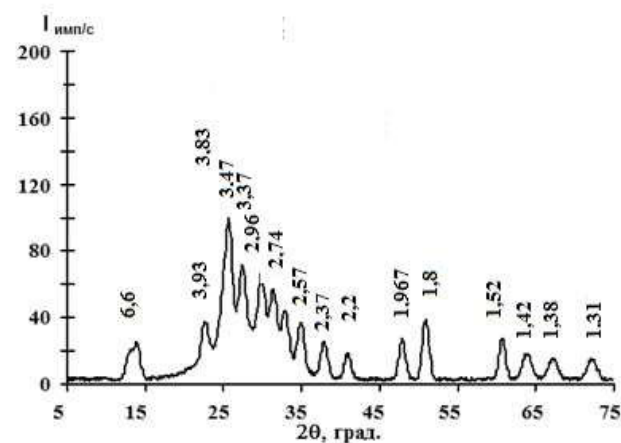


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца, полученного химическим осаждением без последующей термообработки

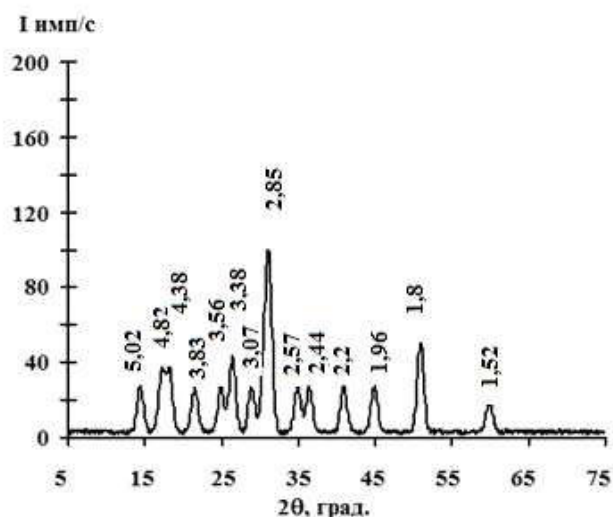


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образца, полученного химическим осаждением после высокотемпературной обработки (300°C)

В составе синтезированных материалов размер кристаллитов находится в пределах 28,3–35,0 нм, как установлено в соответствии с формулой Дебая-Шеррера. Размер кристаллитов нетермообработанного образца, определенный по рефлексу дифрактограммы (рис. 1)  $d=3,47$  равен 28,3 нм. В отожженном образце в соответствии с  $d=2,85$  (рис. 2) размер кристаллитов оценивается величиной 35,0 нм.

ИК-спектры поглощения осадка в области волновых чисел  $1400\text{--}500\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии в нем после отжига оксида  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $1336\text{ см}^{-1}$  и  $1023\text{ см}^{-1}$ ) и бронзы моноклинной сингонии  $\text{K}_{0,4}\text{V}_2\text{O}_5$  ( $903\text{ см}^{-1}$ ;  $540\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 3) [13]. Присутствие воды подтверждается широкой полосой поглощения вблизи  $3204\text{ см}^{-1}$  в образцах без высокотемпературной обработки.

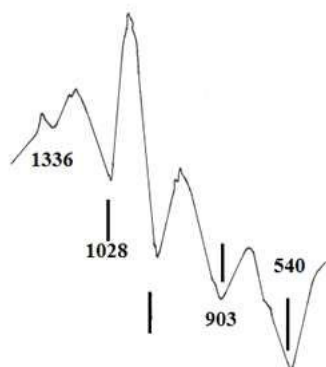


Рис. 3. ИК-спектр поглощения образца, полученного химическим осаждением, после спекания

Электродный пакет, состоящий из катода на основе синтезированного материала с массой 220 мг на сетке из нержавеющей стали 18Н12Х9Т, литиевого противоиэлектрода и сепаратора «УФМ» (2 слоя) изолировали в габаритах усеченного источника тока 316. Размер катода –  $11,0 \times 68,0 \times 0,25$  мм, анода –  $11,0 \times 80,0 \times 0,8$  мм. Электролит –  $\text{LiClO}_4$  1 моль/л, ПК:ДМЭ=1:3 (мас.) – 2,5 г.

Напряжение разомкнутой цепи источника тока достигает 3,70 В. Циклирование синтезированных материалов в электродах литиевого макетного аккумулятора осуществляли в пределах 3,8–2,4 В при плотности тока,  $\text{mA} \cdot \text{ч}^{-1}$ :  $i_{\text{разр}}=1,0$ ;  $i_{\text{заряд}}=0,5$ .

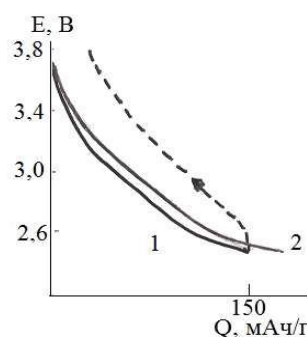


Рис. 4. Разрядно-зарядные кривые образцов, полученных химическим осаждением. Масса,  $\text{mg}/\text{cm}^2$ : 1 – 220; 2 – 250

В первом цикле разрядная емкость составила  $150\text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$  (рис. 4, кривая 1). Показано стабильное преобразование на протяжении 15 циклов с отдачей  $140\text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$  (рис. 5)

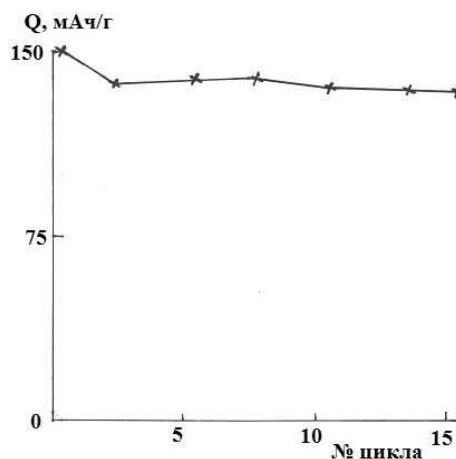


Рис. 5. Разрядная емкость образца, полученного химическим осаждением, с массой  $220\text{ mg}/\text{cm}^2$  в зависимости от числа цикла

Аналогичный электрод с массой 250 мг, размером 12,5×68,0×0,26 мм с Li-противоэлектродом размером 11,0×80,0×0,4 мм в первом цикле отдает 180 мА·ч/г (рис. 4, кривая 2).

*Ванадаты калия, полученные электрохимическим осаждением*

Проблемой электрохимического осаждения ванадатов является нестабильность электролитов при электролизе. Авторами [14,15] получены сведения о влиянии условий стационарного электролиза, а также активных и фоновых добавок на стабильность электрохимического получения оксидных ванадиевых соединений из водных насыщенных растворов метаванадата аммония, скорость получения осадков, их качество, морфологию и состав.

В данной работе в определенных условиях осаждения на аноде получены калий-ВОС из раствора метаванадата калия, определены их состав, химические связи, термостойкость, и проведена апробация продуктов синтеза в катодах прототипа литиевого аккумулятора.

Синтез ванадий-оксидных соединений осуществляли в соответствии со следующей технологией. 16 г метаванадата калия (0,5 моль/л  $KVO_3$ ) растворяли в 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, доведенной до pH 7,5 с помощью сухого гидроксида калия, при температуре 40–65°C с перемешиванием раствора до полного растворения соли. Раствор охлаждали до комнатной температуры и медленно добавляли  $H_2SO_4$ , доводя pH до 2. Раствор фильтровали и использовали для электролиза.

Осаждение из раствора  $KVO_3$  проводили на аноде из нержавеющей стали 18Н12Х9Т, катодом служил Ni. Соотношение площадей  $S_{\text{анод}}:S_{\text{катод}}=1:(8-10)$ ;  $S_{\text{анод}}=8$  см<sup>2</sup>. Условия электролиза:  $i_{\text{анод}}=3,5-4,0$  А/дм<sup>2</sup>; температура электролита 80–85°C; продолжительность – 2,5 ч. Собранный со дна электролизера осадок промывали дистиллированной водой, сушили при 110°C в течение 24 ч и затем обрабатывали при температуре 300°C в течение 2,5 ч.

Состав полученных осадков определен с использованием рентгенофазового анализа (рис. 6, 7). В составе нетермообработанного осадка (рис. 6) содержатся гидратированные оксиды ванадия  $V_{10}O_{24} \cdot 12H_2O$ ,  $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,  $V_2O_5 \cdot H_2O$  и ванадат калия  $KV_6O_{15}$ . После нагревания осадка при 350°C он менее гидратирован. В его составе содержатся  $KV_6O_{15}$ ,  $V_2O_5 \cdot H_2O$  (рис. 7).

На ИК-спектрах осадка, выдержанного при 500°C, полосы поглощения при 1028 см<sup>-1</sup> и 720 см<sup>-1</sup> указывают на наличие оксидов вана-

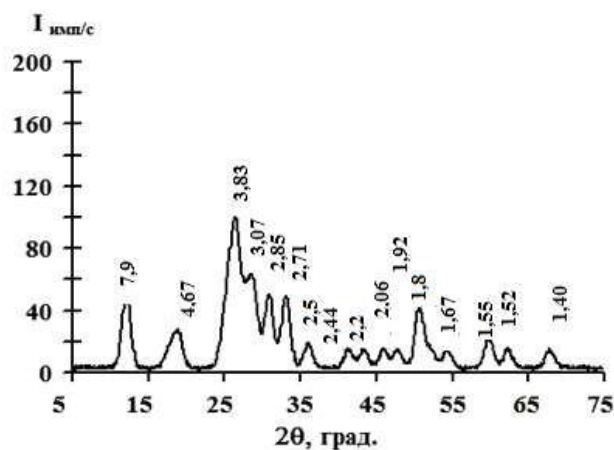


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма образца, полученного осаждением на аноде, без последующей высокотемпературной обработки

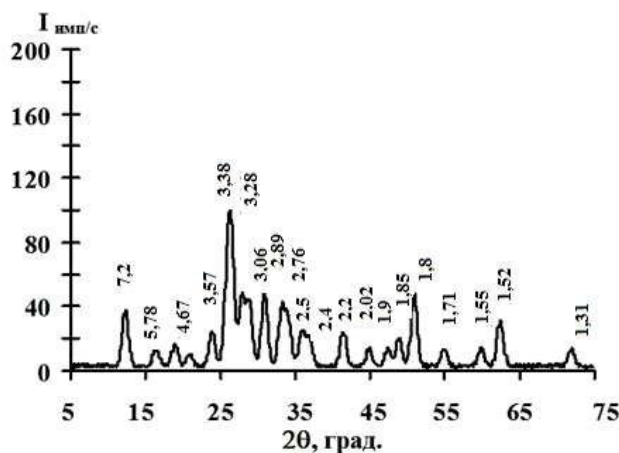


Рис. 7. Рентгеновская дифрактограмма образца, полученного осаждением на аноде, с последующим нагреванием при 350°C

дия, полоса при 540 см<sup>-1</sup> – на наличие оксидной ванадиевой бронзы (рис. 8).

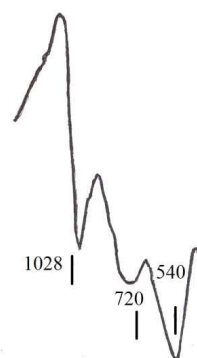


Рис. 8. ИК-спектр поглощения образца, полученного на аноде, после спекания

Термообработка сопровождается окислительными процессами вблизи 400 и 500°C. Эндотермические эффекты при 510, 580°C определяются плавлением основных компонентов осадка (рис. 9).

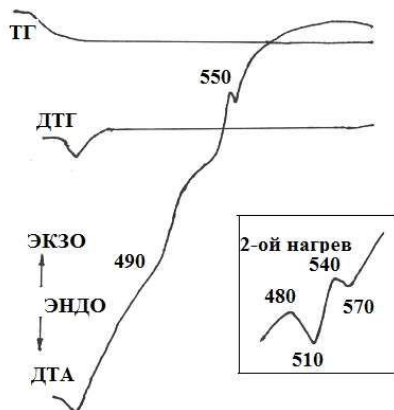


Рис. 9. Данные термоаналитического анализа образца, полученного на аноде: ТГ – термогравиметрическая кривая, ДТГ – дифференциальная термогравиметрическая кривая, ДТА – дифференциальный термический анализ

В гальваностатическом разрядно-зарядном циклировании испытывали образцы с массой активного компонента 30–40 мг/см<sup>2</sup> и с большой массой, порядка 90 мг/см<sup>2</sup>. Образец 1 с массой активной составляющей 28,8 мг/см<sup>2</sup> испытывался в электролите LiClO<sub>4</sub> 1 моль/л, ПК, ДМЭ, образец 2 с массой 40,0 мг/см<sup>2</sup> – в электролите LiAsF<sub>6</sub> 1 моль/л, диметилкарбонат (ДМК), диэтилкарбонат (ДЭК).

НРЦ источников тока в двух случаях превышает 3,80 В. Разрядный профиль кривых в интервале напряжения 3,80–2,0 В характеризуется монотонным спадом напряжения до 2,6 В, переходящим в горизонтально-наклонный протяженный участок вблизи 2,6–2,4 В (рис. 10) при величине  $i_{\text{разр}} = i_{\text{заряд}} = 0,1$  мА/см<sup>2</sup>. Разрядные характеристики образцов отличаются разницей в стартовой емкости 9,3%, которая снижается при циклировании. Емкость достигает 185–190 мА·ч/г композита или 237 мА·ч/г активного компонента в 8–10 циклах.

Образцы с большой массой активного компонента (I – 88 мг/см<sup>2</sup>, II – 91 мг/см<sup>2</sup>) были испытаны в электролите LiAsF<sub>6</sub> 1 моль/л, ДМК:ДЭК (3:1 мас.). Образец I был загерметизирован в габаритах источника тока 2325. Образец II испытывали в изолированной ячейке в свободном объеме электролита. НРЦ образцов: I – 3,746 В, II – 3,790 В.

Профиль разрядных кривых образцов с большой массой активного компонента не отличается от профиля образцов с меньшей массой и другим составом электролита (рис. 11). Разрядная емкость образцов на 10-ом цикле составила 180 мА·ч/г композита или в пересчете на активный материал – 225 мА·ч/г.

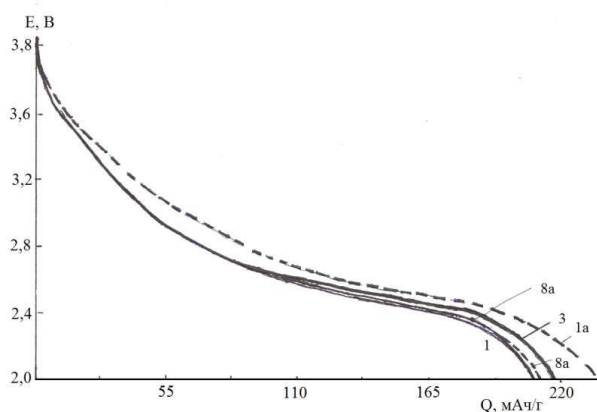


Рис. 10. Разрядные кривые образцов 1 и 2, полученных на аноде

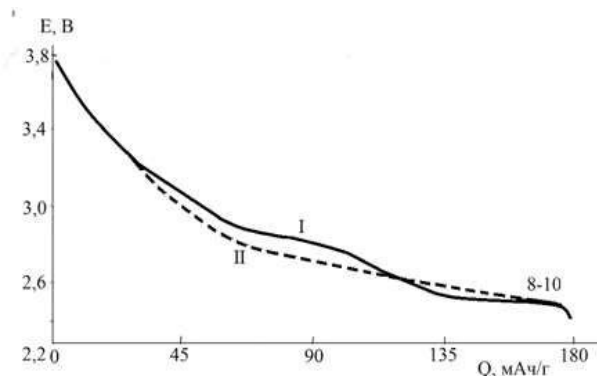


Рис. 11. Разрядные кривые образцов с большой массой I и II, полученных на аноде как порошок

### Заключение

В данной работе ванадаты калия были синтезированы двумя способами – химическим и электрохимическим осаждением из раствора метаванадата калия, с целью использования в катодах для литиевых аккумуляторов. Калий-ВОС, полученные как порошки с максимальным размером кристаллитов 25–35 нм, апробированы в традиционных намазных электродах с электропроводящей добавкой с массой активного компонента 30–40 мг/см<sup>2</sup> и 88; 91 мг/см<sup>2</sup>.

Все синтезированные калий-ВОС показали способность к обратимому электрохимическому

кому преобразованию с Li-противоэлектродом в разных Li-содержащих апротонных электролитах на протяжении десяти и более циклов, осуществляемых в разрядно-зарядном гальваностатическом режиме. Изначально они были в менее выгодных условиях по сравнению с нанометровыми аналогами массой 1 мг/см<sup>2</sup>, представленными в литературных источниках. С увеличением массы разрядная емкость и скорость процесса интеркаляции/деинтеркаляции снижаются. Емкость пленки кристаллического V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> толщиной 0,6–3,6 мкм является линейной функцией толщины при скорости от C/15 до C для пленки толщиной 3,6 мкм [16]. На пленках толщиной 1600 и 3600 Å показано, что временная постоянная диффузии зависит от толщины пленки [17]. Синтезированные ванадаты калия проявляют определенную конкурентоспособность при сопоставлении с аналогами массой 1–2 мкм. Значения разрядной емкости литературных аналогов приведены для разряда в интервале напряжения НРЦ–1,0 или 1,5 В. Установлена способность синтезированных К-ВОС в определенных условиях синтеза и эксплуатации с литиевым противоэлектродом генерировать более 200 мА·ч/г в интервале напряжения НРЦ–2,4 В. В таком случае они могут обеспечить более высокую энергию, чем аналоги. Полученная скорость разряда (0,1 мА/см<sup>2</sup>) ванадатов калия с массой 30–40 мг/см<sup>2</sup> сопоставима со скоростью разряда нанометрового ванадата K<sub>2</sub>V<sub>8</sub>O<sub>21</sub> с массой 1 мг/см<sup>2</sup>, равной 50 мА/г. Эти данные свидетельствуют о перспективности синтезированных материалов, учитывая что в коммерческих литий-ионных батареях удельная масса активной составляющей электрода 10 мг/см<sup>2</sup>.

Работа выполнена в Научно-исследовательской лаборатории химических источников тока (НИЛ ХИТ) ГВУЗ УГХТУ. Зав. НИЛ ХИТ – д.х.н., проф. Шембель Е.М.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McNulty D., Buckley D.N., O'Dwyer C. Synthesis and electrochemical properties of vanadium oxide materials and structures as Li-ion battery positive electrodes // *J. Power Sources*. – 2014. – Vol.267. – P.831-873.
2. Centimeter-long V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanowires: from synthesis to field-emission, electrochemical, electrical transport, and photoconductive properties / Zhai T., Liu H., Li H., Fang X., Liao M., Li L., Zhou H., Koide Y., Bando Y., Golberg D. // *Adv. Mater.* – 2010. – Vol.22. – P.2547-2552.
3. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries / Winter M., Besenhard J.O., Spahr M.E., Novak P. // *Adv. Mater.* – 1998. – Vol.10. – P.725-763.
4. A synergistic effect between layer surface configurations and K ions of potassium vanadate nanowires for enhanced energy storage performance / Meng J., Liu Z., Niu C., Xu X., Liu X., Zhang G., Wang X., Huang M., Yu Y., Mai L. // *J. Mater. Chem. A*. – 2016. – Vol.4. – P.4893-4899.
5. Synthesis of novel book-like K<sub>0.25</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> crystals and their electrochemical behavior in lithium batteries / Xu M., Han J., Li G., Niu Y., Liu S., Hou J., Wang M., Song J., Li C.M. // *Chem. Commun.* – 2015. – Vol.51. – P.15290-15293.
6. General synthesis of three-dimensional alkali metal vanadates aerogels with superior lithium storage properties / Fang G., Zhou J., Liang C., Cai Y., Pan A., Tan X., Tang Y., Liang S. // *J. Mater. Chem. A*. – 2016. – Vol.4. – P.14408-14415.
7. Synthesis of K<sub>0.25</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hierarchical microspheres as a high-rate and long-cycle cathode for lithium metal batteries / Chen R., Wang Z., Chen Z., Wang P., Fang G., Zhou J., Tan X., Liang S. // *J. Alloys Compd.* – 2019. – Vol.772. – P.852-860.
8. Electrospun single crystalline fork-like K<sub>2</sub>V<sub>8</sub>O<sub>21</sub> as high-performance cathode materials for lithium-ion batteries / Hao P., Zhu T., Su Q., Lin J., Cui R., Cao X., Wang Y., Pan A. // *Front. Chem.* – 2018. – Vol.6. – Article No. 195.
9. Potassium vanadates – promising materials for secondary lithium batteries / Manev V., Momchilov A., Nassalevska A., Pistoia G., Pasquali M. // *J. Power Sources*. – 1993. – Vol.44. – P.561-568.
10. Electrochemical property for the metal-doped vanadium bronze K<sub>2</sub>V<sub>8</sub>O<sub>21</sub> as a cathode material of lithium battery / Ni E., Goto S., Quan Z., Sonoyama N. // *Electrochemistry*. – 2015. – Vol.83. – No. 10. – P.902-908.
11. Гончаренко А.С. Электрохимия ванадия. – М.: Металлургия, 1969. – 173 с.
12. Andrukaitis E. Lithium intercalation in electrodeposited vanadium oxide bronzes // *J. Power Sources*. – 2003. – Vol.119-121. – P.205-210.
13. Nyquist R.A., Kagel R.O. Infrared spectra on inorganic compounds. – New York and London: Academ. Pres. 1971. – 240 p.
14. Электролитическое получение оксида ванадия (V) из насыщенных растворов метаванадата аммония / Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Баскевич А.С., Литвин П.М., Шембель Е.М. // *Журн. прикл. хим.* – 2001. – Т.74. – № 9. – С.1433-1437.
15. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. Морфология поверхности электролитических осадков оксидов ванадия, кобальта и марганца // *Журн. прикл. хим.* – 2006. – Т.79. – № 9. – С.1459-1462.
16. High-capacity crystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thick films prepared by RF sputtering as positive electrodes for rechargeable lithium microbatteries / Navone C., Pereira-Ramos J.P., Baddour-Hadjean R., Salot R. // *J. Electrochem. Soc.* – 2006. – Vol.153.

– No. 12. – P.A2287-A2293.

17. Levi M.D., Lu Z., Aurbach D. Application of finite-diffusion models for the interpretation of chronoamperometric and electrochemical impedance responses of thin lithium insertion  $V_2O_5$  electrodes // *Solid State Ionics*. – 2001. – Vol.143. – P.309-318.

Поступила в редакцію 29.03.2019

## СИНТЕЗ ВАНДАТУ КАЛІЮ ТА ЙОГО ПОВЕДІНКА В ЕЛЕКТРОДАХ ДЛЯ ЛІТІЄВОГО АКУМУЛЯТОРА

*Р.Д. Апостолова, О.С. Баскевич*

Калій ванадату було синтезовано хімічним і анодним осадженням із розчинів калій метаванадату з метою їх використання в катодах для літійових акумуляторів. Після термооброблення ( $350^\circ\text{C}$ ) осад містить ванадат  $KV_6O_{15}$  і гідратовані оксиди Ванадію. Одержані матеріали апробовано в електродах з електропровідною добавкою. Зворотна ємність синтезованого матеріалу, одержаного хімічним осадженням, в електроді розміром  $11,0 \times 68,0 \times 0,25$  мм в електроліті, що містить 1 моль/л  $LiClO_4$ , пропилен карбонат і диметоксидетан, досягає  $140\text{--}150$  мА год/г в інтервалі напруги  $3,8\text{--}2,4$  В. Ємність зразків з масою  $30\text{--}40$  мг/см<sup>2</sup>, одержаних осадженням на аноді, досягає  $237$  мА год/г активного компонента у  $8\text{--}10$  циклах. Досягнута швидкість розряду ( $0,1$  мА/см<sup>2</sup>) калій ванадату з розмірами частинок, які перевищують субмікронний рівень, з масою  $30\text{--}40$  мг/см<sup>2</sup> порівняна зі швидкістю розряду нанометрового ванадату  $K_2V_8O_{21}$  з масою  $1$  мг/см<sup>2</sup> ( $50$  мА/г). Здатність синтезованих ванадатів генерувати ємність, більшу за  $200$  мА год/г в інтервалі напруги  $3,8\text{--}2,4$  В, може забезпечити більш високу енергію, ніж у наноматеріалів-аналогів в інтервалі  $3,8\text{--}(1,0\text{--}1,5)$  В.

**Ключові слова:** калій ванадат, синтез, хімічне осадження, анодне осадження, електрохімічне літіювання, розрядна ємність.

## SYNTHESIS OF POTASSIUM VANADATE AND ITS BEHAVIOR IN THE ELECTRODES FOR LITHIUM BATTERIES

*R.D. Apostolova\*, A.S. Baskevich*

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

\* e-mail: apostolova.rd@gmail.com

Potassium vanadate was synthesized by chemical and electrochemical deposition from a solution of potassium metavanadate to use in cathodes of lithium batteries. After annealing ( $350^\circ\text{C}$ ), the deposits contained  $KV_6O_{15}$  vanadate mixed with hydrated vanadium oxides. The prepared materials were tested in the electrodes with an electrically conducting additive. The reversible capacity of the synthesized material obtained by chemical deposition in an electrode ( $11,0 \times 68,0 \times 0,25$  mm) in the electrolyte containing  $1$  mol  $L^{-1}$   $LiClO_4$ , propylene carbonate and dimethoxyethane was  $140\text{--}150$  mA h  $g^{-1}$  in the voltage range of  $3,8\text{--}2,4$  V. The capacity of the samples with a mass of  $30\text{--}40$  mg  $cm^{-2}$  obtained by deposition on the anode, reached  $237$  mA h  $g^{-1}$  with respect to the active component in  $8\text{--}10$  cycles. The observed discharge rate ( $0,1$  mA  $cm^{-2}$ ) of potassium vanadate with particle sizes exceeding the submicron level and with a mass of  $30\text{--}40$  mg  $cm^{-2}$  was comparable to that of a nanometer  $K_2V_8O_{21}$  vanadate with a mass of  $1$  mg  $cm^{-2}$  ( $50$  mA  $g^{-1}$ ). The ability of the synthesized vanadates to generate more than  $200$  mA h  $g^{-1}$  in the voltage range of  $3,8\text{--}2,4$  V can provide a higher energy than

that of nanomaterials-analogues in the range of  $3,8\text{--}(1,0\text{--}1,5)$  V.

**Keywords:** potassium vanadate; synthesis; chemical deposition; anodic deposition; electrochemical lithiation; discharge capacity.

## REFERENCES

1. McNulty D., Buckley D.N., O'Dwyer C. Synthesis and electrochemical properties of vanadium oxide materials and structures as Li-ion battery positive electrodes. *Journal of Power Source*, 2014, vol. 267, pp. 831-873.
2. Zhai T., Liu H., Li H., Fang X., Liao M., Li L., Zhou H., Koide Y., Bando Y., Golberg D. Centimeter-long  $V_2O_5$  nanowires: from synthesis to field-emission, electrochemical, electrical transport, and photoconductive properties. *Advanced Materials*, 2010, vol. 22, pp. 2547-2552.
3. Winter M., Besenhard J.O., Spahr M.E., Novak P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials*, 1998, vol. 10, pp. 725-763.
4. Meng J., Liu Z., Niu C., Xu X., Liu X., Zhang G., Wang X., Huang M., Yu Y., Mai L. A synergistic effect between layer surface configurations and K ions of potassium vanadate nanowires for enhanced energy storage performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, vol. 4, pp. 4893-4899.
5. Xu M., Han J., Li G., Niu Y., Liu S., Hou J., Wang M., Song J., Li C.M. Synthesis of novel book-like  $K_{0,23}V_2O_5$  crystals and their electrochemical behavior in lithium batteries. *Chemical Communications*, 2015, vol. 51, pp. 15290-15293.
6. Fang G., Zhou J., Liang C., Cai Y., Pan A., Tan X., Tang Y., Liang S. General synthesis of three-dimensional alkali metal vanadate aerogels with superior lithium storage properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, vol. 4, pp. 14408-14415.
7. Chen R., Wang Z., Chen Z., Wang P., Fang G., Zhou J., Tan X., Liang S. Synthesis of  $K_{0,23}V_2O_5$  hierarchical microspheres as a high-rate and long-cycle cathode for lithium metal batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 772, pp. 852-860.
8. Hao P., Zhu T., Su Q., Lin J., Cui R., Cao X., Wang Y., Pan A. Electrospun single crystalline fork-like  $K_2V_8O_{21}$  as high-performance cathode materials for lithium-ion batteries. *Frontiers in Chemistry*, 2018, vol. 6, article no. 195.
9. Manev V., Momchilov A., Nassalevska A., Pistoia G., Pasquali M. Potassium vanadates – promising materials for secondary lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 1993, vol. 44, pp. 561-568.
10. Ni E., Goto S., Quan Z., Sonoyama N. Electrochemical property for the metal-doped vanadium bronze  $K_2V_8O_{21}$  as a cathode material of lithium battery. *Electrochemistry*, 2015, vol. 83, pp. 902-908.
11. Nyquist R.A., Kagel R.O., *Infrared spectra on inorganic compounds*. Academic Press, New York, London, 1971. 240 p.
12. Goncharenko A.S., *Elektrokhimiya vanadiya* [Electrochemistry of vanadium]. Metallurgiya Publishers, Moscow, 1969. 173 p. (in Russian).
13. Andrukaitis E. Lithium intercalation in electrodeposited vanadium oxide bronzes. *Journal of Power Sources*, 2003, vol. 119-121, pp. 205-210.



---

14. Nagirnij V., Apostolova R., Baskevich A., Litvin P., Shembel E. Elektroliticheskoe poluchenie oksida vanadiya(V) iz nasyshchennykh rastvorov metavanadata amoniya [Electrolytic production of vanadium(V) oxide from saturated solutions of ammonium metavanadate]. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 2001, vol. 74, no. 9, pp. 1433-1437. (*in Russian*).

15. Nagirnij V., Apostolova R., Shembel E. Morfologiya poverkhnosti elektroliticheskikh osadkov oksidov vanadiya, kobal'ta i margantsa [Surface morphology of electrodeposits of vanadium, cobalt and manganese oxides]. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 2006, vol. 79, no. 9, pp. 1459-1462. (*in Russian*).

16. Navone C., Pereira-Ramos J.P., Baddour-Hadjean R., Salot R. High-capacity crystalline  $V_2O_5$  thick films prepared by RF sputtering as positive electrodes for rechargeable lithium microbatteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, vol. 153, pp. A2287-A2293.

17. Levi M.D., Lu Z., Aurbach D. Application of finite-diffusion models for the interpretation of chronoamperometric and electrochemical impedance responses of thin lithium insertion  $V_2O_5$  electrodes. *Solid State Ionics*, 2001, vol. 143, pp. 309-318.