

# Физико-химические, структурные свойства и особенности электрохимического преобразования в редокс-реакции с литием оксида $V_2O_5$ , синтезированного электролизом из раствора метаванадата

Р. Д. Апостолова

Украинский государственный химико-технологический университет,  
г. Днепр, Украина, 49005, e-mail: [apostolova.rd@gmail.com](mailto:apostolova.rd@gmail.com)

Поступила 12.12.2018

После доработки 14.05.2019

Принята к публикации 14.05.2019

Исследован оксид  $V_2O_5$ , полученный в тонких слоях на аноде из нержавеющей стали 18Н12Х9Т из водного раствора метаванадата аммония с последующей обработкой при температуре 300 и 500°C, в редокс-реакции с литием в сравнении с аналогами, произведенными из раствора сульфата оксованадия, для использования в литиевом тонкослойном аккумуляторе. Физико-химические, структурные свойства, морфологию поверхности осадков определяли, применяя рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопию поглощения, термоаналитическое исследование, атомно-силовую микроскопию. Разветвленная структура осадков, полученных из раствора сульфата оксованадия, способствует лучшей адгезии их к основе, чем крупно-блочная структура осадков, полученных из метаванадатного раствора. Для использования в литиевой аккумуляторной системе  $V_2O_5$ , полученного из метаванадатного раствора, необходимо найти способы модификации морфологии поверхности осадков. Дроблению блочной структуры может способствовать осаждение  $V_2O_5$  в присутствии  $Co^{2+}$ .

*Ключевые слова:*  $V_2O_5$  оксид, электролизный синтез, метаванадатный электролит, аккумулятор, разрядная емкость, сульфат оксованадия.

УДК 544.643-621.157

DOI: 10.5281/zenodo.3369714

## ВВЕДЕНИЕ

Ванадиевые оксидные соединения  $V_2O_5$ ,  $V_6O_{13}$ ,  $Li_xV_3O_8$ ,  $Na_xV_2O_5$ ,  $K_xV_yO_z$ , синтезированные различными способами, используемые и широко изученные в интеркаляционных электродах литиевых аккумуляторов, не перестают привлекать внимание исследователей и разработчиков не только литиевых батарей. Оксид  $V_2O_5$  лидирует в ряду кандидатов на роль катодного материала в магниевой батарее [1–3].

С развитием нанотехнологий наблюдается всплеск интереса к оксидам ванадия в катодах литиевых батарей с предельно высокими электрохимическими характеристиками. Разработано множество способов изготовления  $V_2O_5$  в виде наносфер, нанонитей, нанопроволок и других форматов. Их достоинство состоит в достаточно высокой разрядной емкости и скоростной способности в редокс-реакции с литием. Так, нанонити  $V_2O_5$  могут стабильно циклироваться с высокой кулоновской эффективностью при скорости 800 мА/г с разрядной емкостью 370 мАч/г [4]. Однако способ изготовления нанонитей не безопасен, поскольку синтез осуществляется при высоком напряжении (15 кВ). Для большинства сложных нанотехнологий характерным является необходимость значительных финансовых вложений и

временных затрат. Для промышленного производства ванадиевооксидных материалов необходима простая, экологически безопасная технология, основанная на дешевых, доступных материалах и оборудовании. К числу таких технологий относится технология получения осадков из водных растворов электролизом. Электролиз позволяет тонко регулировать химический состав конечных продуктов, содержание в них воды, размер и удельную поверхность частиц, изменять морфологию поверхности, а также электрохимические свойства. Ряд оксидных соединений ванадия был синтезирован авторами в тонких пленках из растворов сульфата оксованадия (сульфата ванадила). Особенности синтеза и электрохимического поведения полученных при этом ванадий-оксидных соединений при взаимодействии с литием подробно представлены в научных статьях и монографиях [5]. Наряду с этим авторы исследовали процессы электрохимического осаждения оксидных соединений ванадия из метаванадатных растворов [6]. Возможность такого осаждения была показана ранее [7, 8].

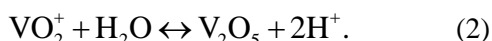
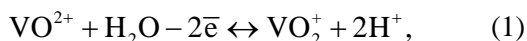
В данном сообщении определены особенности электрохимического поведения тонкослойных оксидов ванадия, полученных в растворе  $NH_4VO_3$  на аноде из нержавеющей стали, с литиевым противоэлектродом в

неводных жидком и полимерном литийсодержащих электролитах. Проведено сопоставление электрохимических характеристик оксидов  $V_2O_5$ , осажденных из метаванадатного и ванадилсульфатного электролитов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез $V_2O_5$ из метаванадатных растворов*

Для получения ванадиевооксидных осадков на аноде из стали 18Н12Х9Т использовали термостатированную стеклянную ячейку емкостью  $200 \text{ см}^3$  с насыщенным раствором  $NH_4VO_3$  (рН 6,0–6,5), катодами из титанового сплава ВТ-1. Температура электролита  $85 \pm 5^\circ\text{C}$ ;  $S_{\text{анод}}:S_{\text{катод}} = 1:6$ ;  $i_{\text{анод}} = 3,5\text{--}4,0 \text{ мА}\cdot\text{см}^2$ . Анодному осаждению предшествовала катодная проработка раствора для накопления в нем ионов  $VO^{2+}$ , образующихся на катоде. Катодную проработку осуществляли в указанном растворе для синтеза  $V_2O_5$  при плотности тока  $2,5\text{--}4,0 \text{ мА}\cdot\text{см}^2$  в течение 1 ч. Ионы  $VO^{2+}$  окисляются на аноде с образованием  $V_2O_5$  в соответствии с (1, 2) [6]:



Свойства  $V_2O_5$  зависят от последующей термообработки электрохимическим путем полученного продукта.

### *Методы исследования синтезированных продуктов*

Компактные осадки ванадиевооксидных соединений с массой  $1,0\text{--}5,0 \text{ мг}/\text{см}^2$  получали на подложке из стали 18Н12Х9Т с последующим нагреванием при  $300$  и  $500^\circ\text{C}$  (5–7 ч).

Рентгеновские дифрактограммы осадков делали на установке ДРОН-2 с монохроматором  $Cu K_\alpha$ -излучения.

ИК-спектры поглощения продуктов синтеза определяли с помощью спектрофотометра Specord-75 IR в условиях регистрации обзорного спектра в интервале волновых чисел  $4000\text{--}450 \text{ см}^{-1}$ . Матрицей служил КВг квалификации ос.ч.

Термоаналитическое исследование ванадиевооксидных соединений проводили на дериватографе Q-1500 D при скорости нагревания  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  с навеской  $200 \text{ мг}$ .

Морфологию поверхности осадков исследовали с помощью наноскопа Digital Instrument Nanoscop-III.

Электрохимическое поведение синтезированных ванадиевооксидных соединений определяли в герметизированной стеклянной ячейке с

литиевым противоэлектродом. Ячейку заполняли жидким электролитом  $1 \text{ моль}/\text{л}$   $LiClO_4$  (йодобром, Украина), пропиленкарбонатом (Ангарский завод химреактивов, Россия), диметоксиэтаном (ALFA Aesar). Исследования оксидов ванадия в полимерном электролите (ПЭ) проводили в габаритах дискового источника тока 2325 с литиевым противоэлектродом. В этом случае сетку из нержавеющей стали с тонкослойным покрытием оксида ванадия присоединяли к корпусу контактной сваркой и заливали ее ПЭ. ПЭ готовили по методу полива в соответствии с [9] на основе поливинилхлорида (ПВХ марки С-7050911/120, Химпром, Украина) с пластификатором ПК (пропиленкарбонатом) и солью  $(LiN(CF_3SO_2)_2)$ , Aldrich Research Chemical, Inc. США.

Разрядно-зарядные характеристики регистрировали на испытательном стенде с программным обеспечением. Сборку ячеек, приготовление электролитов проводили в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона.

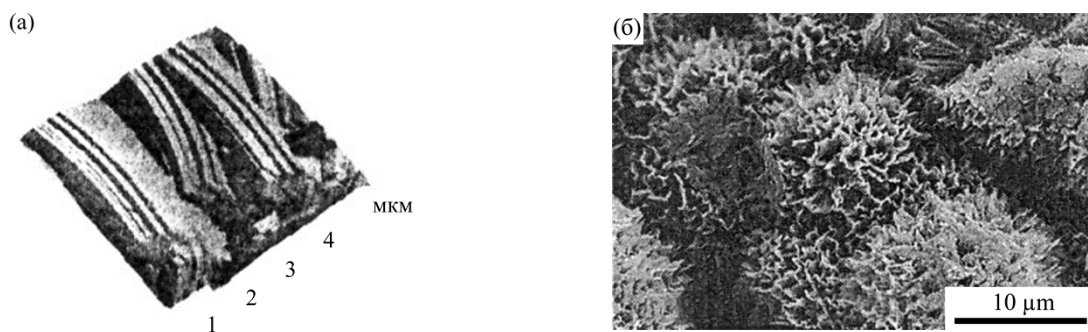
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные крупноблочные кристаллические осадки с четко выраженной огранкой поверхности последовательно наслаивающихся пакетов выявлены в изображениях поверхности осадков, видимых в наноскопе (рис. 1а). Они отличаются существенно от разветвленных поверхностных образований в осадках, полученных из раствора сульфата оксованадия (рис. 1б) [10].

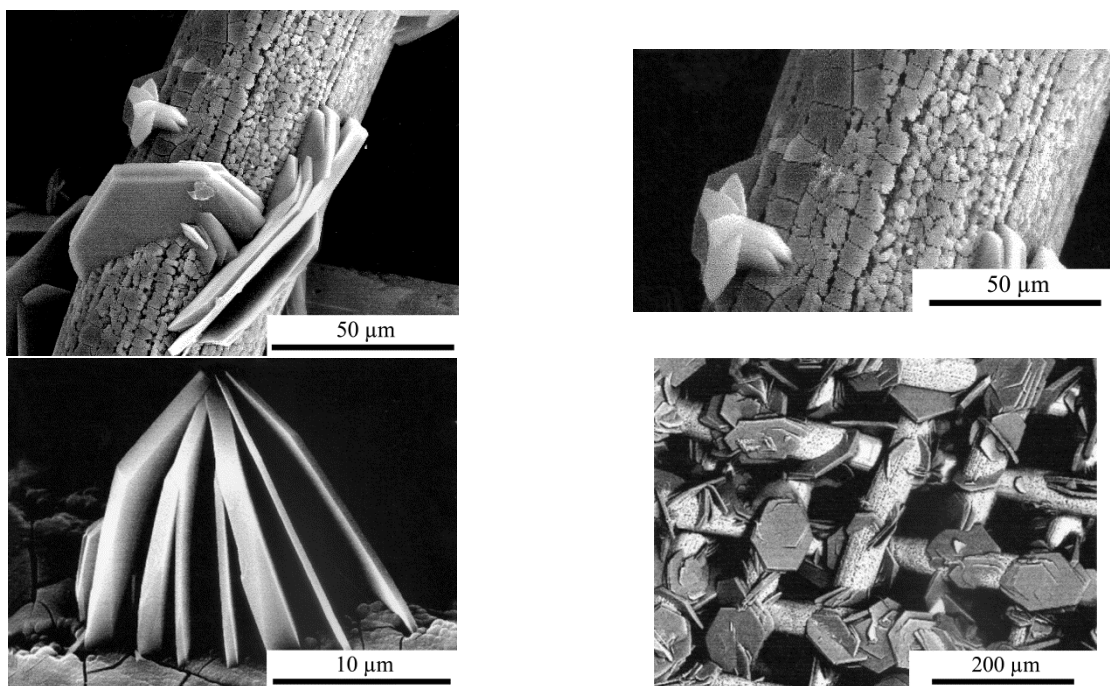
Метаванадатные электролиты в большей мере проявляют нестабильность, чем электролиты на основе сульфата оксованадия, в связи с многовалентностью ванадия ( $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ). При возникновении нестабильности электролита осадкам из метаванадатного электролита становится присуща неомогенность поверхностной структуры (рис. 2).

По данным рентгенофазового и термического анализов, осадок, высушенный в атмосфере воздуха (24 ч), характеризуется переменным составом  $VO_2 \cdot nV_2O_5$  ( $n = 1\text{--}3$ ), содержание воды в котором широко варьирует.

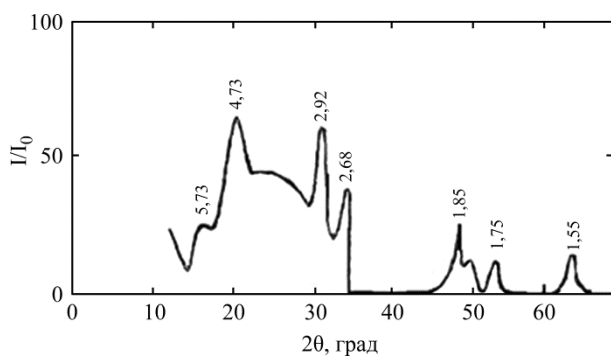
После термообработки ( $300$  и  $500^\circ\text{C}$ ) в осадке идентифицирован оксид  $V_2O_5$  (рис. 3, 4), степень упорядоченности структуры кристаллической решетки которого является функцией интенсивности теплового воздействия. Параметры кристаллической решетки орторомбического  $V_2O_5$  ( $T_{\text{обр}} = 500^\circ\text{C}$ ) находятся в пределах параметров ( $a = 1,1510 \text{ нм}$ ,  $b = 0,3590 \text{ нм}$ ,  $c = 0,4371 \text{ нм}$ ), характерных для аналога, синтезированного по керамической высокотемпературной технологии.



**Рис. 1.** Изображения поверхности осадков, полученных из растворов: (а) – метаванадата аммония; (б) – сульфата оксованадия.



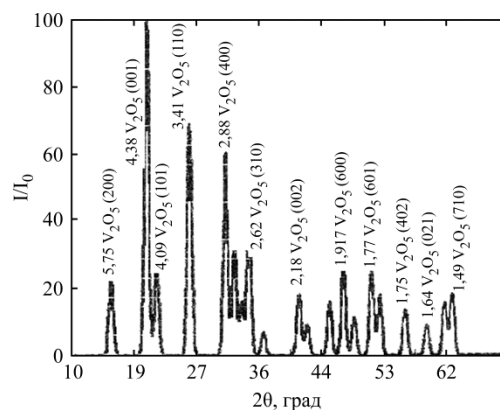
**Рис. 2.** Изображения поверхности осадков, полученных на сетке из нержавеющей стали из раствора метаванадата аммония, с явно выраженной негомогенностью.



**Рис. 3.** Рентгеновская дифрактограмма осадка, полученного из метаванадатного раствора с последующим нагреванием при 300°C.

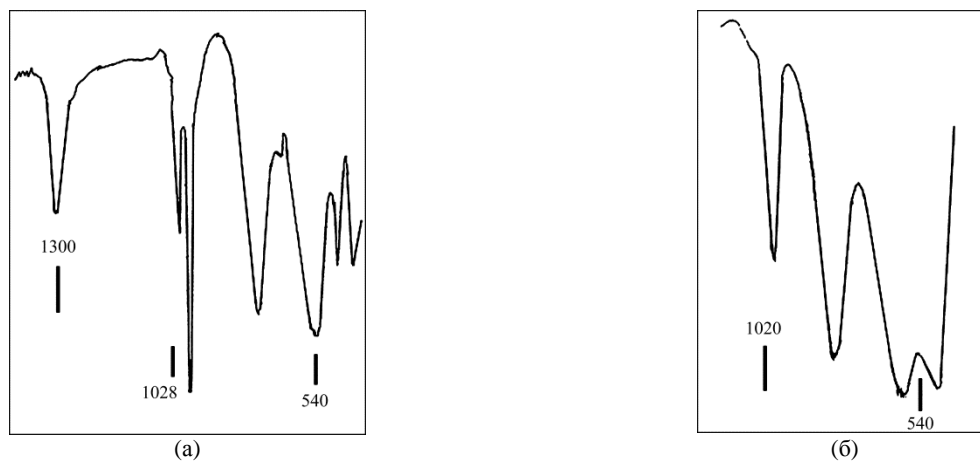
Данные ИК-спектроскопии поглощения и термоаналитического исследования хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа.

Продукты электролиза, высушенные в атмосфере воздуха без нагревания, содержат воду и примесь  $\text{NH}_4^+$ . Об этом свидетельствуют максимумы полос поглощения ИК-спектров 3214

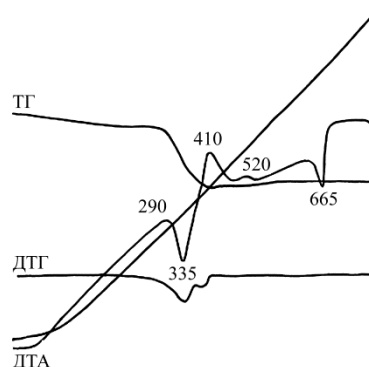


**Рис. 4.** Рентгеновская дифрактограмма осадка, полученного из метаванадатного раствора с последующим нагреванием при 500°C.

и  $1300 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Область ИК-спектров  $1100\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ , отражающая деформационные колебания и колебания растяжения связей V-O, характеризует смесь оксидов ванадия (рис. 5а) [11]. После высокотемпературного воздействия в осадке нет ничего другого, кроме орторомбического  $\text{V}_2\text{O}_5$  (рис. 5б).



**Рис. 5.** ИК-спектры поглощения осадка, полученного из метаванадатного раствора с последующим высокотемпературным воздействием (500°C).



**Рис. 6.** Термоаналитическое исследование осадка, полученного из метаванадатного раствора без последующего высокотемпературного нагревания: ТГ – термогравиметрическая кривая; ДТГ – дифференциальная термогравиметрическая кривая; ДТА – дифференциальный термический анализ.

Термоаналитическое исследование осадков свидетельствует о потере массы при нагревании в области 290–410°C, вызванной удалением кристаллизационной воды и  $\text{NH}_3$  из осадка; окислении оксидов ванадия низшей валентности до  $\text{V}_2\text{O}_5$  и плавлении  $\text{V}_2\text{O}_5$  при 665°C (рис. 6). После термической обработки (500°C, 7 ч) на дериватограмме обнаруживается только эндотермический эффект при 665°C, связанный с плавлением  $\text{V}_2\text{O}_5$ , то есть в осадке присутствует только оксид  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

*Разрядно-зарядные характеристики оксида ванадия, полученного из метаванадатного раствора*

Адгезия тонкослойных осадков, полученных из метаванадатного раствора, снижается по мере повышения термовоздействия.

Синтезированные тонкослойные образцы с последующим нагреванием при 300°C испытаны в редокс-реакции с литием в жидкофазном и ПЭ.

Разрядно-зарядные гальваностатические кривые  $\text{V}_2\text{O}_5$  с массой 5,1 мг/см<sup>2</sup> в жидком электролите (рис. 7а) типичны для таковых, полученных с кристаллическим оксидом ванадия, синтезированным по высокотемпературной керамической технологии. На разрядных

кривых имеются горизонтальные участки напряжения вблизи 3,4; 3,2; 2,3 В, связанные с фазовыми переходами в оксиде  $\text{V}_2\text{O}_5$  [12]. Теоретическая емкость оксида  $\text{V}_2\text{O}_5$  равна 450 мАч/г. Она достигается в четырех двухфазовых переходах с участием 5 фаз в  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0 < x < 3$ ):  $\alpha$ -фаза ( $x < 0 < 0,01$ ),  $\epsilon$ -фаза ( $0,3 < x < 0,7$ ),  $\delta$ -фаза ( $0,9 < x \leq 1$ ),  $\gamma$ -фаза ( $0 < x < 1$ ) и необратимая  $\omega$ -фаза ( $x \geq 2$ ). Однако в реальности интеркаляционный путь электродного процесса может свернуть на конверсионный путь с потерей обратимости в фазовых переходах из-за образования нестабильных промежуточных продуктов или других причин.

Не всегда удается реализовать эффективное преобразование  $\text{V}_2\text{O}_5$  с участием фазовых переходов  $\alpha - \epsilon$ ,  $\epsilon - \delta$ ,  $\delta - \gamma$ , теоретическая емкость которого составляет 294 мАч/г.

Гистерезис разрядно-зарядного напряжения в высоковольтной области кривых (3,4–3,2 В) (рис. 7а) незначительный и изменяется также незначительно при циклировании, свидетельствуя об обратимости фазообразования в  $\text{V}_2\text{O}_5$  в указанной области напряжения. Стартовая емкость достигает 250 мАч/г при разряде до 2 В. В низковольтной области (вблизи 2,3 В) повышенный гистерезис зарядного/разрядного напряжения и постепенное сокращение этой

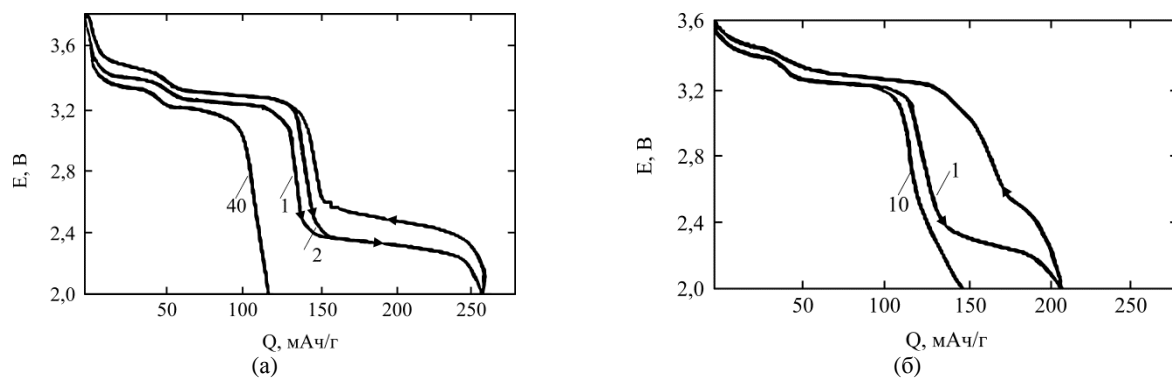


Рис. 7. Разрядно-зарядные кривые оксида  $V_2O_5$ , полученного из метаванадатного электролита с последующим нагреванием при  $300^\circ C$ , в электролитах: (а) – жидкофазном; (б) – ПЭ.

области при циклировании сопряжены с падением разрядной емкости на 40-м цикле до 120 мАч/г.

Разрядно-зарядные характеристики аналога  $V_2O_5$  с массой  $4,6 \text{ мг/см}^2$  в ПЭ (рис. 7б) отличаются от таковых в жидком электролите более быстрой потерей разрядной емкости при циклировании и меньшей ее величиной.

Обратимость электродного процесса оксида  $V_2O_5$ , полученного из метаванадатного раствора, теряется в области 2,3 В (фазовый переход  $\delta - \gamma$ ), как и в случае циклирования  $V_2O_5$  с  $T_{обр} = 300^\circ C$ , полученного из раствора сульфата оксованадия [13]. Однако при повышении температуры до  $500^\circ C$  разрядная емкость  $V_2O_5$ , полученного из раствора сульфата оксованадия, повышается.

Повышение температуры крупноблочного оксида ванадия, полученного из метаванадатного раствора, приводит к потере адгезии его к подложке. Разветвленная структура осадка способствует лучшей адгезии его к подложке, чем крупноблочная. Диффузионные ограничения в крупноблочной структуре могут быть выражены в большей мере, чем в разветвленной структуре.

Природа подложки является одним из определяющих факторов обеспечения прочной адгезии осадка к подложке. Высокая разрядная емкость и стабильность циклирования достигнуты в пленках  $V_2O_5$ , осажденных на катоде, – фторированный оксид олова/стекло из гелевого раствора ( $V_2O_5 + H_2O_2$ ) с последующей термообработкой ( $500^\circ C$ ) [14]. Однако такая подложка не пригодна для производства тонкослойных аккумуляторов  $V_2O_5/Li$ .

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследованиях тонкослойного оксида  $V_2O_5$ , полученного электролизом на подложке из нержавеющей стали, показана существенная роль поверхностной структурной организации осадка в обеспечении эффективного преобразования  $V_2O_5$  в редокс-реакции с литием.

Крупноблочные осадки образуются из метаванадатного раствора, тогда как в осадках из раствора сульфата оксованадия формируется разветвленная структура. Структурная организация определяет степень сцепления оксида с основой. Адгезия крупноблочных осадков к подложке снижается при повышении термовоздействия, не позволяя достигнуть необходимой упорядоченности структуры кристаллической решетки  $V_2O_5$ , а также удалить из осадка электрохимически неактивные примеси. Осадки с разветвленной структурой в большей мере дают такую возможность.

Для более эффективного преобразования  $V_2O_5$ , полученного из метаванадатного раствора, необходимо найти способы модификации структуры осадка. Одним из способов может быть осаждение  $V_2O_5$  из метаванадатного раствора в присутствии ионов  $Co^{2+}$ , изменяющих морфологию осадков с нарушением крупноблочного строения [15].

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории химических источников тока НИЛ ХИТ. Научный руководитель НИЛ ХИТ проф., д.х.н. Е.М. Шембель.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gershinsky G., Yoo H., Gofer H., Aurbach D. *Langmuir*. 2013, **29**, 10964–10972.
2. Wang Z., Su Q., Deng H. *Phys Chem Chem Phys*. 2013, **15**, 8705–8709.
3. Gautam G., Canepa P., Malik P., Liu R. et al. *Chem Commun*. 2015, **51**, 13619–13622.
4. Yu D., Chen C., Xie S., Liu Y. et al. *Energ Environ Sci*. 2011, **4**, 858–862.
5. Нагірний В., Апостолова Р., Шембель О. *Синтез і електрохімічні характеристики електролітичних метал-оксидних та метал-сульфідних сполук для літійових акумуляторних систем*, УДХТУ, Дніпропетровськ, 2008, 246 с.
6. Нагірний В., Апостолова Р., Коломоец О., Шембель Е. *Український хімічний журнал*. 2010, **76**(12), 100–105.

7. Гончаренко А.С. *Электрохимия ванадия*. М.: Металлургия, 1969, 173 с.
8. Andrukaitis E. *J Power Sources*. 2003, **119–121**, 205–210.
9. Апостолова Р., Коломоец О., Шембель О. *Электрохимическая энергетика*. 2008, **8(2)**, 737–740.
10. Shembel E., Apostolova R., Nagirniy V., Markovsky B., Aurbach D. *Вопросы химии и химической технологии*. 2003, **5**, 203–208.
11. Nyquist R.A., Kagel R.O. *Infrared spectra on inorganic compounds*. New York and London: Academ. Pres, 1971. 240 p.
12. Winter M., Besenhard J.O., Spahr M.E., Novak P. *Adv Energ Mater*. 1998, **10**, 725–763.
13. Apostolova R., Shembel E. *Вопросы химии и химической технологии*. 2015, **2(100)**, 74–77.
14. Liu S., Clark M., Zhang Q., Liu D. et al. *Adv Energ Mater*. 2011, **1**, 194–202.
15. Нагирный В., Апостолова Р., Шембель Е. *Журнал прикладной химии*. 2006, **20(9)**, 1459–1462.

### Summary

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxide was obtained in thin layers on an anode of 18H12X9T stainless steel from an aqueous solution of ammonium metavanadate followed by treatment at 300 and 500°C. It was investigated in the redox reaction with lithium to be compared with analogues obtained from oxovanadium sulfate solution to be used in a lithium thin layer battery. The physical-chemical and structural properties, the morphology of the surface of the deposits were determined using X-ray phase analysis, IR absorption spectroscopy, thermoanalytical study, and atomic force microscopy. Large-block deposits with a smooth surface structure precipitated from a solution of NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>

differ significantly from the deposits with a branched surface structure obtained from a solution of oxovanadium sulfate. The hydrated electrolysis product VO<sub>2</sub>·nV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (n = 1–3) with the presence of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> after high-temperature treatment is transformed into orthorhombic V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The discharge characteristics of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the redox reaction with lithium in a liquid-phase electrolyte 1 mole/l LiClO<sub>4</sub>, propylene carbonate, dimethoxyethane differ from those in a polymer electrolyte with a polyvinyl chloride matrix including propylene carbonate, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. The discharge capacity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtained from the metavanadate solution at the treatment T = 300 C (7 h) decreases in a liquid-phase electrolyte from 250 mAh/g to 110 mAh/g in the 40th cycle, while in a polymer electrolyte – from 210 mAh/g to 100 mAh/g at an earlier cycling stage. The reversibility of the electrode process is lost at the stage of phase transition (δ-γ) in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> near a voltage of 2.3 V. Annealing the deposits at 500°C increases the discharge capacity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtained from a solution of oxovanadium sulfate. The large-block structure of the deposits obtained from the metavanadate electrolyte does not allow increasing their heating to 500°C due to the loss of adhesion of the deposits to the metal base. The branched structure of the deposits obtained from the solution of oxovanadium sulfate promotes their better adhesion to the base than a large-block structure of the deposits obtained from the metavanadate solution. For the usage of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtained from the metavanadate solution in the lithium battery system, it is necessary to find ways to modify the morphology of the deposit surface. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> deposition in the presence of Co<sup>2+</sup> can contribute to the fragmentation of the block structure.

*Keywords:* V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxide, electrolysis synthesis, metavanadate electrolyte, Li-accumulator, discharge capacity, oxovanadium sulfate.