

Синтез и электрохимическое поведение в редокс-реакции с литием К,Na-V-оксидных соединений

*Р. Д. Апостолова, Е. М. Шембель

УГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
г. Днепр, 49005, Украина, *e-mail: apostolova.rd@gmail.com

Поступила в редакцию 03.06.2020

После доработки 29.09.2020

Принята к публикации 29.09.2020

Гетерогенные ванадий-оксидные соединения (бронзы, ванадаты) привлекают разработчиков литиевых батарей повышенной структурной стойкостью в редокс-реакции с литием по сравнению со стойкостью оксида V_2O_5 – традиционного интеркаляционного электродного материала для Li-батарей. Структурная стабилизация способствует улучшению разрядных характеристик Li-батарей на основе калийсодержащих и натрийсодержащих оксидных соединений ванадия. Исследован совместный эффект ионов калия и натрия на электрохимическое преобразование ванадий-оксидных соединений в электродах для использования в Li-аккумуляторе. По данным рентгенофазового анализа, на аноде получены дисперсные осадки, зависящие от состава электролита. Из растворов метаванадата калия в присутствии ионов натрия осадки содержат ванадаты $Na_5V_{12}O_{32}$ и KV_5O_{13} , из растворов ванадилсульфата с ионами калия и натрия образуются ванадаты $Na_{10}V_{24}O_{64}$ и KV_5O_{13} . Оценка электрохимических параметров синтезированного материала свидетельствует о возможности его использования в Li-батареях. Эффективность циклирования ванадатов, полученных из растворов ванадилсульфата, в тонкослойных безбалластных электродах литиевого аккумулятора превышает таковую V_2O_5 оксида. Положительный совместный калий-натриевый эффект может быть полезным для реализации тонкослойных литиевых аккумуляторов на основе электрохимически синтезированного Na,K-V-оксидного соединения, полученного из раствора ванадилсульфата.

Ключевые слова: литиевый аккумулятор, (K,Na-ванадаты), электрохимический синтез, разрядная емкость, растворы метаванадата и ванадилсульфата

УДК 544.643-621.357

DOI: 10.5281/zenodo.4455852

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллический V_2O_5 оксид неизменно привлекает разработчиков литиевых батарей высокой удельной энергией (выше, чем у $LiCoO_2$, $LiFePO_4$) и емкостью (выше, чем у $LiMn_2O_4$); небольшой стоимостью и распространенностью ванадийсодержащих соединений в природе. Теоретическая емкость V_2O_5 оксида достигает 442 мАч/г в четырех последовательных двухфазовых переходах. Фактическая разрядная емкость объемного V_2O_5 оксида снижается из-за структурной перестройки V_2O_5 оксида, вызванной включенными ионами лития, и нестабильности промежуточных продуктов реакции взаимодействия с литием, образующихся при фазовых переходах, а также других причин. Это ограничивает масштабный выпуск литиевых аккумуляторов с V_2O_5 катодом.

Предложены разнообразные способы нано- и микроструктурирования V_2O_5 оксида, которые позволяют приблизить его фактическую

разрядную емкость к теоретической емкости [1]. Несмотря на достигнутые экспериментальные успехи, развитие производства литиевых аккумуляторов на основе V_2O_5 оксида сдерживается либо из-за сложности предлагаемых технических приемов наноструктурирования, либо из-за необходимости дополнительных финансовых затрат. Для развития масштабного производства энергоемкого аккумулятора V_2O_5/Li необходима приемлемая простая и дешевая технология изготовления V_2O_5 оксида.

Известно, что гетерогенные ванадий-оксидные соединения в редокс-реакции с литием более стабильны, чем V_2O_5 оксид. Одним из способов стабилизации структуры V_2O_5 оксида является допирование металлом с образованием ванадиевых бронз $M_xV_2O_5$ ($M=Na, K, Cu, Cr, Mn, Fe, Al, Ga, Zn$ и др.). Эффективность зависит от способа допирования. Нам удалось улучшить разрядные характеристики тонкослойного V_2O_5 оксида, допируя его натрием электрохимически

и ионообменным путем с образованием моноклинной бронзы $\beta\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ [2–4].

Ионы калия и натрия укрепляют слоистую структуру ванадий-оксидного соединения, действуя по способу, известному в англоязычной транскрипции как pillars [5, 6].

Подобно ванадий-оксидным бронзам, ванадаты калия структурно более стабильны при электрохимическом взаимодействии с литием, чем V_2O_5 оксид, и считаются перспективными электродными материалами для следующей генерации литиевых батарей [7–10].

Ванадаты $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{V}_3\text{O}_8$ получали реакцией водного раствора, содержащего NaOH и KOH , с V_2O_5 [11]. Ванадат $\text{Na}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{V}_3\text{O}_8$ может интеркалировать 4 Li^+ на формульную единицу с быстрой диффузией Li^+ в слоистой структуре и высокой обратимостью емкости при циклировании.

В данной работе положительный результат получен при исследовании совместного эффекта – ионов калия и натрия – на электрохимическое преобразование ванадий-оксидных соединений в электродах для использования в литиевом макетном аккумуляторе.

Ванадий-оксидные соединения синтезировали технически простым способом электролиза, осаждая их на аноде из растворов метаванадата калия в присутствии ионов натрия, а также из растворов ванадилсульфата в присутствии ионов калия и натрия. В экспериментах испытывали электроды применительно к реальным литиевым батареям, в числе которых микроаккумуляторы для миниатюрных электронных устройств.

1. СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ В РЕДОКС-РЕАКЦИИ С ЛИТИЕМ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ МЕТАВАНАДАТА КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ НАТРИЯ ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА

В 500 см³ дистиллированной воды, доведенной до pH 7,5 с помощью сухого гидроксида натрия при температуре 40–65°C и перемешивании до полного растворения соли, добавляли 16 г метаванадата калия (KVO_3). Раствор охлаждали до комнатной температуры и доводили pH до 2,0 при медленном добавлении H_2SO_4 , затем фильтровали и использовали в электролизе.

В электролизере анодом служила пластина из нержавеющей стали ($S = 8 \text{ см}^2$), катодом – никелевая пластина. Соотношение $S_{\text{анод}} : S_{\text{катод}} = 1:10$. K,Na,V -оксид получали на аноде при

$i_{\text{анод}} = 3,5\text{--}4,0 \text{ мА/см}^2$. Температура электролита 80–85°C, время выдержки – 2,5 ч. Состав исходного раствора: K^+ – 0,5 г-ион/л; Na^+ – 0,05 г-ион/л. Осадок со дна электролизера был собран, промыт дистиллированной водой, высушен при температуре 110°C в течение 24 ч и затем термообработан (при 300°C в течение 2,5 ч в атмосфере воздуха).

Изготовление электродов

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

Структуру и состав осадков определяли с помощью дифрактометра ДРОН–2 в Cu K_α -излучении.

Разрядно-зарядные характеристики синтезированных образцов устанавливали на испытательном стенде с программным обеспечением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с данными справочной рентгенометрической программы PCPDF WIN в составе осадков содержатся ванадаты натрия $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$ [PCPDF WIN № 24–1156] и калия KV_5O_{13} [PCPDF WIN № 40–45] (рис. 1).

Изготовленные электроды циклировали с определением разрядной емкости в первых десяти циклах в зависимости от массы электрода и состава электролита.

В таблице представлены результаты, полученные с K,Na,V -оксидными электродами, активная масса которых составляет 30–40 мг/см², и литиевым противоэлектродом в электролите LiClO_4 1 моль/л, пропиленкарбонат (ПК), диметоксиэтан (ДМЭ). Электролитом заполняли изолированную стеклянную ячейку. Разрядно-зарядные кривые этих электродов показаны на рис. 2–4.

Общей характерной особенностью исследуемых электродов является высокое напряжение разомкнутой цепи ($\text{НРЦ} > 3,70 \text{ В}$).

Электроды с повышенной массой активного компонента были загерметизированы в габаритах источника тока 2325 с литиевым противоэлектродом и сепаратором УФИМ (толщина 25 мкм, 3 слоя). Разрядные кривые в электролите ПК, ДМЭ, 1 моль/л LiClO_4 показывают возможность обратимого преобразования синтезированного материала с отдачей 130 мАч/г

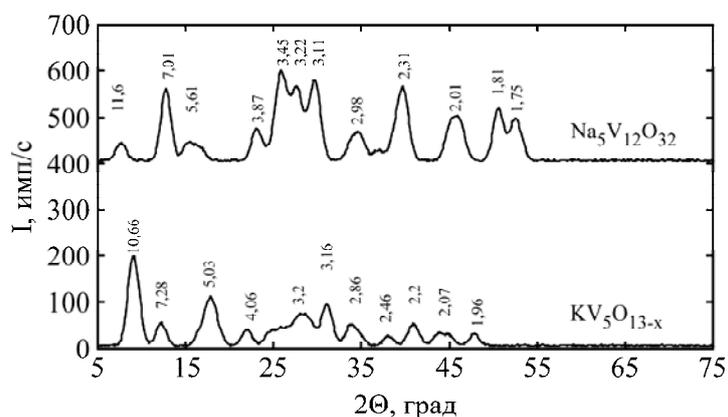


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма осадков, полученных из растворов метаванадата калия в присутствии ионов натрия.

Таблица. Результаты исследования электродов на основе K,Na,V-оксидного материала с массой 30–40 мг/см², полученного на аноде из раствора метаванадата калия в присутствии Na⁺

Масса, мг/см ²	НРЦ, В	№ цикла	Q _{разр.} , мАч/г	
			E _{разр.} = 3,8–2,0 В	E _{разр.} = 3,8–2,4 В
31,0	3,70	1	325	–
		4	300	–
		21	–	175
37,6	3,75	1	280	–
		3	–	235
		10	–	215
40,0	3,76	1	280	–
		5	275	–
		11	–	218

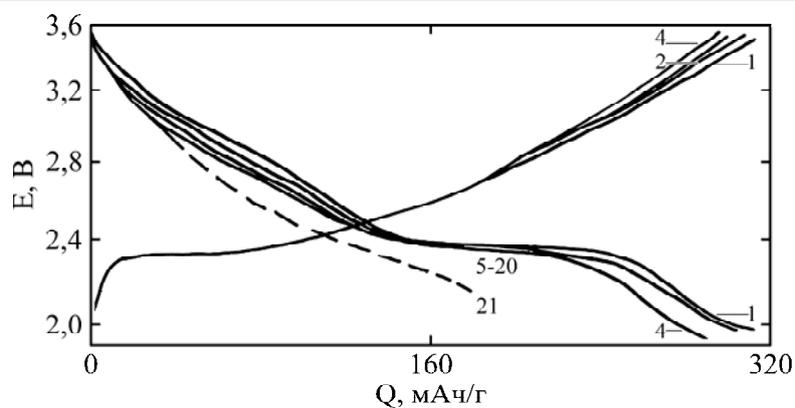


Рис. 2. Разрядно-зарядные кривые продукта синтеза, полученного на аноде из раствора метаванадата калия в присутствии Na⁺. Масса 31,0 мг/см². Цифры у кривых – номера циклов. Электролит LiClO₄ 1 моль/л, ПК, ДМЭ. Плотность тока $i_{\text{разряд}} = 0,2 \text{ мА/см}^2$, $i_{\text{заряд}} = 0,05 \text{ мА/см}^2$.

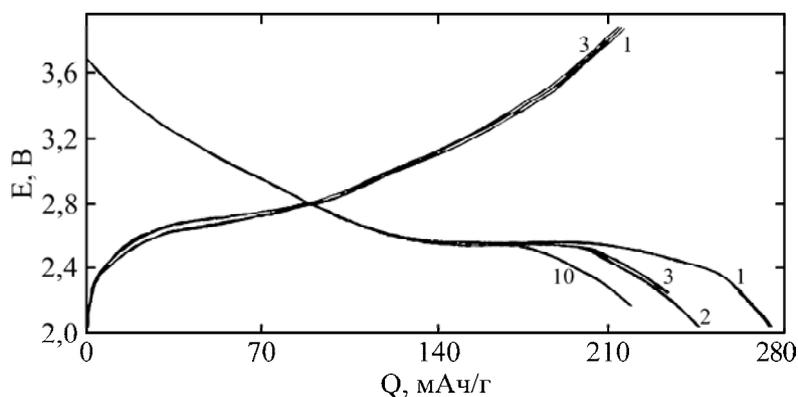


Рис. 3. Разрядно-зарядные кривые продукта синтеза, полученного на аноде из раствора метаванадата калия в присутствии Na⁺. Масса 37,6 мг/см². Цифры у кривых – номера циклов. Электролит LiClO₄ 1 моль/л, ПК, ДМЭ. Плотность тока $i_{\text{разряд}} = 0,2 \text{ мА/см}^2$, $i_{\text{заряд}} = 0,05 \text{ мА/см}^2$.

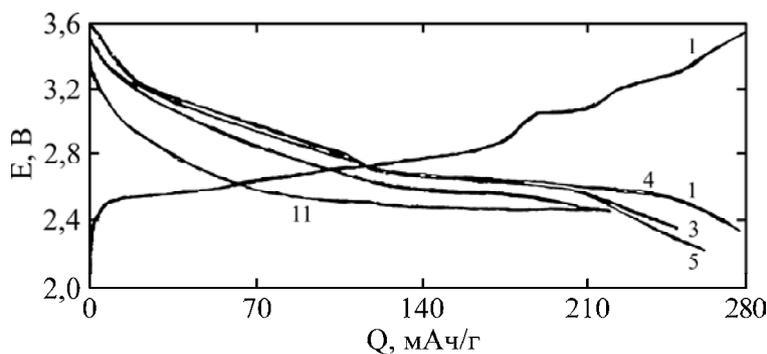


Рис. 4. Разрядно-зарядные кривые продукта синтеза, полученного на аноде из раствора метаванадата калия в присутствии Na^+ . Масса $40,0 \text{ мг/см}^2$. Цифры у кривых – номера циклов. Электролит LiClO_4 1 моль/л, ПК, ДМЭ. Плотность тока $i_{\text{разряд}} = 0,2 \text{ мА/см}^2$, $i_{\text{заряд}} = 0,05 \text{ мА/см}^2$.

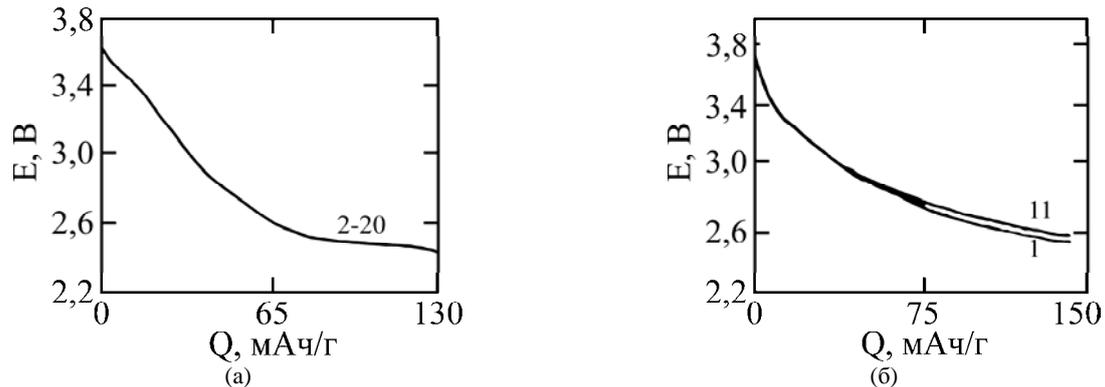


Рис. 5. Разрядные кривые продукта синтеза, полученного на аноде из раствора метаванадата калия в присутствии Na^+ . Масса: (а) – $125,0 \text{ мг/см}^2$; (б) – 91 мг/см^2 . Цифры у кривых – номера циклов. Электролит LiClO_4 1 моль/л, ПК, ДМЭ. Плотность тока $i_{\text{разряд}} = 0,2 \text{ мА/см}^2$, $i_{\text{заряд}} = 0,05 \text{ мА/см}^2$.

электродом с массой 125 мг/см^2 и 150 мАч/г – с массой 91 мг/см^2 (рис. 5а,б).

Разрядные характеристики синтезированного материала в редокс-реакции с литием зависят от состава электролита. В электролите 1 моль/л LiAsF_6 , тетрагидрофуран (ТГФ), 2-метилтетрагидрофуран (2М-ТГФ) НРЦ (3,60–3,65 В) и разрядная емкость меньше, чем в перхлоратном электролите на основе ПК, ДМЭ. При разряде до 2,4 В разрядная емкость образца с массой 40 мг/см^2 при плотности тока $i_{\text{разряд}} = i_{\text{заряд}} = 0,1 \text{ мА/см}^2$ составляет 120–130 мАч/г.

2. СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ В РЕДОКС-РЕАКЦИИ С ЛИТИЕМ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА, ПОЛУЧЕННЫХ НА АНОДЕ ИЗ РАСТВОРОВ ВАНАДИЛСУЛЬФАТА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА

Осадки получали в виде дисперсного порошка на пластине из нержавеющей стали 18Н12Х9Т площадью 10 см^2 и плотного покрытия на сетке из нержавеющей стали площадью 1 см^2 . Условия осаждения: катоды – титановый сплав ВТ-1, плотность анодного тока 15–20 мА/см², соотношение анодной площади к катодной

$S_{\text{анод}} : S_{\text{катод}} = 1:(5-6)$. Температура электролита 80–85°C. Состав электролита: VO_2SO_4 – 0,2 моль/л, K^+ – 0,5 г-ион/л, Na^+ – 0,05 г-ион/л. Осадок черного цвета формируется на аноде в течение 1 ч. Электрод после каждого периода осаждения извлекали из электролизера, промывали дистиллированной водой, подвергали сушке в атмосфере воздуха при температуре 100–110°C в течение 1 ч. После этого осадок очищали с поверхности электрода и перетирали в фарфоровой чашке для размельчения. Средняя масса осадка после каждого цикла – 60 мг. Его нагревали при 300°C в течение 2,5 ч в атмосфере воздуха.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские дифрактограммы (рис. 6) свидетельствуют о наличии в составе осадков ванадатов натрия $\text{Na}_{10}\text{V}_2\text{O}_{64}$ [PCPDF WIN, № 19–1257] и калия KV_5O_{13} [PCPDF WIN, № 40–45], установленных по межплоскостному расстоянию d (нм) и интенсивности рефлексов I в соответствии с рентгено-метрической программой PCPDF WIN.

Традиционные композитные электроды на основе синтезированного дисперсного порошка при разряде до 2,6 В обеспечивают емкость 130–140 мАч/г (рис. 7).

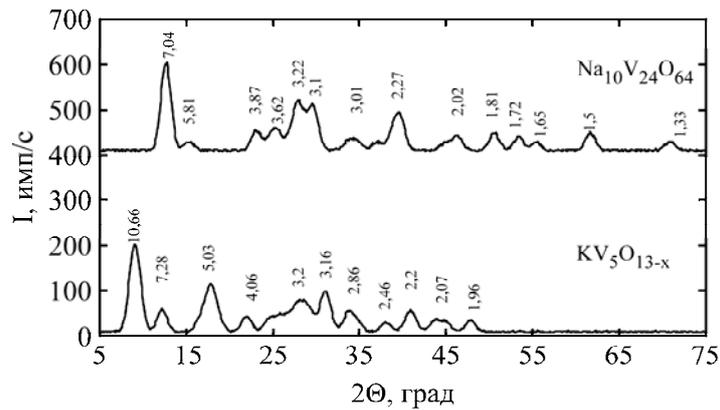


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма продукта синтеза, полученного на аноде из раствора ванадилсульфата в присутствии ионов натрия и калия.

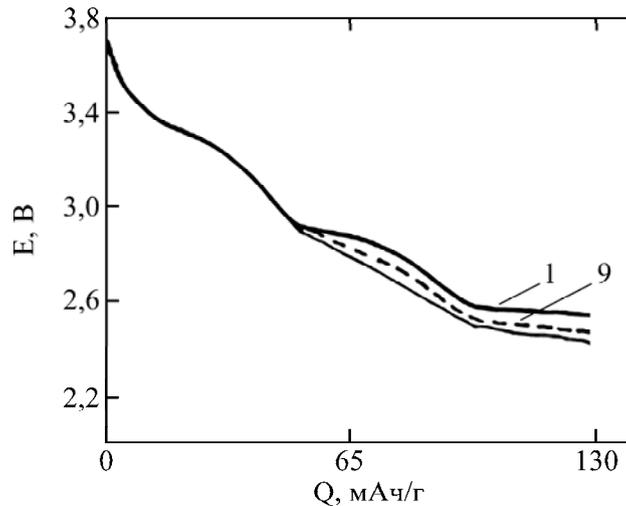


Рис. 7. Разрядные кривые электрода на основе К,Na,V-оксидных соединений, полученных из раствора ванадилсульфата в присутствии ионов натрия и калия. Масса синтезированного материала 75 мг на сетке с диаметром 16 мм. Образец загерметизирован в габаритах источника тока 2325 с электролитом ПК, ДМЭ, 1 моль/л LiClO_4 . $i_{\text{разряд}} = 0,2 \text{ мА/см}^2$. Цифры у кривых – номера циклов.

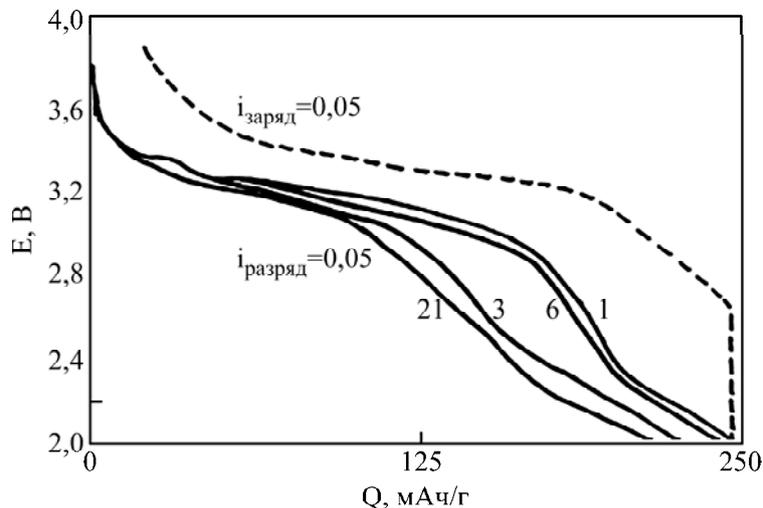


Рис. 8. Разрядно-зарядные кривые тонкослойных безбалластных К, Na, V-оксидных соединений с массой 3 мг/см^2 , полученных на аноде из раствора ванадилсульфата в присутствии ионов натрия и калия. Электролит ПК, ДМЭ, 1 моль/л LiClO_4 . Цифры у кривых – номера циклов. $i_{\text{разряд}} = i_{\text{заряд}} = 0,05 \text{ мА/см}^2$. Сплошные линии – разряд, пунктирная – заряд.

Из К,Na-ванадилсульфатного раствора были осаждены также тонкослойные покрытия, которые могут представлять интерес для миниатюрных литиевых аккумуляторов. Разрядно-зарядные характеристики тонкослойного электрода, не содержащего традиционных

добавок композитных электродов сажи и связующего, показаны на рис. 8.

При цикловании тонкослойного электрода в паре с литиевым противоэлектродом в пределах напряжения 3,8–2,0 В разрядная емкость составляет 250 мАч/г в первом цикле и

224 мАч/г в 20-ом при плотности тока 0,05 мА/см². В отсутствие электропроводящего наполнителя с увеличением плотности разрядного тока до 0,10 мА/см² емкость снижается (рис. 8, кривая 21). Емкость ограничена падением напряжения, обусловленным низкой проводимостью синтезированного материала. Ее можно повысить при соосаждении оксида ванадия с электропроводящим полимером (полипирролом или полиацетиленом).

Разрядная емкость стабилизируется после 10 циклов на уровне 220–225 мАч/г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осаждение электролизом из растворов метаванадата и ванадилсульфата при одинаковом содержании в них ионов калия и натрия приводит к различию в структуре кристаллической решетки ванадатов. Из раствора К,Na-метаванадата осаждаются ванадаты со структурой Na₅V₁₂O₃₂ и KV₅O₁₃, из раствора К,Na-ванадилсульфата – ванадаты со структурой Na₁₀V₂₄O₆₄ и KV₅O₁₃. Для разрядных кривых продуктов синтеза из раствора К,Na-метаванадата характерным является монотонное снижение напряжения от НРЦ, равного 3,70–3,75 до 2,60 В, переходящего в протяженный горизонтальный участок вблизи 2,60 В. Из раствора KVO₃ в присутствии Na⁺ электролизом можно получить электродный материал для литиевого аккумулятора, способный обеспечить стартовую 280–325 мАч/г, а также стабильную емкость при цикловании на протяжении более 10 циклов, равную 180–225 мАч/г, при конечном разрядном напряжении 2,40 В в электролите ПК, ДМЭ, 1 моль/л LiClO₄ в электродах с массой активного компонента 30–40 мг/см².

Разрядные кривые продуктов синтеза, полученных из К,Na-содержащего раствора ванадил-сульфата, в редокс-реакции с литием отличаются от разрядных кривых материала, синтезированного из К,Na-содержащего раствора метаванадата.

На разрядных кривых в высоковольтной части синтезированного материала, полученного из раствора К,Na-ванадилсульфата, в композитных намазных, а также в тонкослойных электродах напряжение изменяется не монотонно от НРЦ до 2,60 В. Имеются горизонтально-наклонные участки напряжения, более выраженные в тонкослойных электродах (рис. 8) – вблизи 3,4 и 3,2 В, а также вблизи 2,3 В. Такие участки являются характерной особенностью разрядных кривых кристаллического V₂O₅ оксида. В отличие от кривых V₂O₅ оксида на разрядных

кривых материала, синтезированного из ванадилсульфатного К,Na-содержащего электролита, протяженность верхних горизонтально-наклонных участков напряжения увеличена под влиянием ионов калия.

Горизонтальные участки V₂O₅ оксида вблизи 3,4 и 3,2 В характеризуют фазовые переходы (α–ε) и (ε–δ), обеспечивающие теоретическую емкость при образовании Li_xV₂O₅ (x = 1) 147 мАч/г [12]. Фактическая разрядная емкость в объемных V₂O₅-электродах составляет на высоковольтном участке 120–100 мАч/г и меньше. Синтезированным из ванадилсульфатного электролита К,Na-V-оксидным материалом на верхнем участке напряжения достигается теоретическая емкость V₂O₅ оксида или ее превышение (рис. 8). Повышение среднего разрядного напряжения при этом обеспечивает выигрыш в удельной разрядной энергии тонкослойного К,Na-V-оксидного материала при сопоставлении его с V₂O₅. Необратимая емкость синтезированного материала при разряде до 2,0 В не превышает 10% от стартовой емкости на 20-м цикле, что значительно меньше, чем в V₂O₅ оксиде.

В исследованиях тонкослойного оксида V₂O₅, полученного электролизом на подложке из нержавеющей стали, показана существенная роль поверхностной структурной организации осадка в обеспечении эффективного преобразования V₂O₅ в редокс-реакции с литием. Установлено, что из метаванадатного раствора образуются крупноблочные осадки, тогда как в осадках из раствора ванадилсульфата формируется разветвленная структура [13]. 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 V₂O₅, а также удалить из осадка электрохимически неактивные примеси. Осадки с разветвленной структурой образуются из ванадилсульфатных растворов, которые в большей мере дают такую возможность.

Различия в свойствах материалов, синтезированных из двух используемых К,Na-содержащих растворов, можно связать с разницей предшественников ионов калия в электролите осаждения. В метаванадатный раствор K⁺ введен в составе ванадата KVO₃. Равное количество K⁺ содержится в ванадилсульфатном электролите, однако введенном в составе КОН. В исследовании [14] мы показали, что электрохимическое превращение V₂O₅ в редокс-реакции с литием существенно зависит от сольватации ионов лития анионами неводного

электролита. Аналогичный эффект предположительно может проявляться также в водной среде при синтезе ванадий-оксидных соединений.

Итак, сделаем вывод. Положительный совместный калий-натриевый эффект способствует улучшению разрядных характеристик ванадий-оксидного соединения и может быть полезным для реализации тонкослойных литиевых аккумуляторов на основе электрохимически синтезированного Na,K,V-оксидного материала, полученного из раствора ванадил-сульфата.

Для более эффективного преобразования K,Na-ванадий-оксидных соединений, полученных из K,Na-метаванадатного электролита, необходимо найти способы модификации поверхностной структуры осадка. Одним из способов может быть осаждение ванадий-оксидных соединений из метаванадатного раствора в присутствии ионов Co^{2+} , изменяющих морфологию осадков с нарушением крупно-блочного строения [15].

Работа выполнена в Научно-исследовательской лаборатории химических источников тока (научный руководитель НИЛ ХИТ, Зав. Лабораторией, профессор Е.М. Шембель).

ЛИТЕРАТУРА

1. Yue, Y., Liang, H., Micro- and nano-structured vanadium pentoxide (V_2O_5) for electrodes of lithium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2017, vol. 7, 1602545. doi: 10.1002/aenm.201602545.
2. Shembel, E., Apostolova, R., Nagirny, V., Markovsky, B., et al., Electrolytic synthesis and investigations of vanadium oxides and $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ bronze. I. Physical-chemical, structural properties and morphological characteristics of electrolytic vanadium oxides and $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ bronze, *Вопросы химии и химической технологии*, 2003, №5, с. 203.
3. Апостолова, Р., Шембель, Е., Нагирный, В., Орбах, Д., и др., Синтез и исследование электролитических натрий-ванадиевых оксидных соединений (Na-BOC) для катодов аккумуляторов. Механизм образования электролитической бронзы $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$, *Электрохимия*, 2000, т. 37, с. 1205.
4. Markovsky, B., Apostolova, R., Nagirny, V., Aurbach, D., et al., Vanadium pentoxide and sodium-vanadium oxide thin films: the study of their electroanalytical and Li transport characteristics as cathodes in lithium batteries, *Вопросы химии и химической технологии*, 2003, № 5, с. 138.
5. Meng, J., Liu, Z., Niu, C., Xu, X., et al., A synergistic effect between layer surface configurations and K ions of potassium vanadate nanowires for enhanced energy storage performance, *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, p. 4893.
6. Pistoia, G., Wang, G., Zane, D. Mixed Na,K-vanadates for rechargeable Li batteries, *Solid State Ion.*, 1995, vol. 76, p. 285.
7. Chen, R., Wang, P., Fang, G., Zhou, J., et al., Synthesis of $\text{K}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5$ hierarchical microspheres as a high-rate and long-cycle cathode for lithium metal batteries, *J. Alloy Compd.*, 2019, vol. 772, p. 852.
8. Hao, P., Zhu, T., Su, Q., Lin, J., et al., Electrospun single crystalline fork-like $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{21}$ as high-performance cathode materials for lithium-ion batteries, *Front. Chem.*, 2018, vol. 6, Article № 195.
9. Ni, E., Quan, Z., Goto, S., Sonoyama, N., Electrochemical property for the metal-doped vanadium bronze $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{21}$ as a cathode material of lithium battery, *Electrochemistry-Tokyo*, 2015, vol. 83, p. 902.
10. Fang, G., Zhou, J., Liang, C., Cai, Y., et al., General synthesis of three-dimensional alkali metal vanadate's aerogels with superior lithium storage properties, *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, p. 14408.
11. Kawakita, J., Makino, K., Katayama, Y., Miura, T., et al., Preparation and lithium insertion of $\text{Li}_y\text{Na}_{1-2y}\text{V}_3\text{O}_8$, *Solid State Ion.*, 1997, vol. 99, p. 165.
12. Cheah, Y.L., Gupta, N., Pramana, S.S., Aravindan, V., et al., Morphology, structure and electro-chemical properties of single phase electrospun vanadium pentoxide nanofibers for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 6465.
13. Апостолова, Р.Д., Физико-химические, структурные свойства и особенности электрохимического преобразования в редокс-реакции с литием оксида V_2O_5 , синтезированного электролизом из раствора метаванадата, *ЭОМ*, 2019, т. 55, № 4, с. 32.
14. Apostolova, R., Markovsky, B., Shembel, E., Aurbach, D., Effect of superhalogen anions on the electrochemical behavior of V_2O_5 electrodes in redox reactions with lithium in EC-DMC/Li-salt solutions, *ECS Transactions*, 2019, vol. 95, no. 1, p. 183.
15. Нагирный, В., Апостолова, Р., Шембель, Е., Морфология поверхности электролитических осадков оксидов ванадия, кобальта и марганца, *Журнал прикладной химии*, 2006, т. 20, № 9, с. 1459.

Summary

Heterogeneous vanadium-oxide compounds (bronzes, vanadates) attract the attention of developers of lithium batteries due to an increased structural stability of those oxides in the redox reaction with lithium as compared with the resistance of V_2O_5 oxide, a traditional intercalation electrode material for Li-batteries. Structural stabilization improves the discharge characteristics of Li-batteries based on potassium-containing and sodium-containing vanadium oxide compounds. In this work, the combined effect of potassium and sodium ions on the electrochemical transformation of vanadium oxide compounds in electrodes for usage in a Li-battery was investigated. According to the data of the X-ray phase analysis, dispersed deposits were obtained at the anode,

depending on the composition of the electrolyte. From the solutions of potassium metavanadate in the presence of sodium ions, the deposits contain $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$ and KV_5O_{13} vanadates; from the solutions of vanadyl sulfate in the presence of potassium and sodium ions, vanadates $\text{Na}_{10}\text{V}_{24}\text{O}_{64}$ and KV_5O_{13} are formed. The evaluation of the electrochemical parameters of the synthesized material indicates the possibility of its use in Li-batteries. The cycling efficiency of vanadates obtained from vanadyl sulfate solutions in thin-layer ballastless

electrodes of a lithium battery exceeds that of V_2O_5 oxide. The positive combined potassium-sodium effect can be useful for the implementation of thin-layer lithium batteries based on electrochemically synthesized K,Na (V-oxide compounds) obtained from a solution of vanadyl sulfate.

Keywords: lithium battery, K,Na-vanadates, electrochemical synthesis, discharge capacity, metavanadate and vanadyl sulfate electrolytes