

УДК 544.643:621.357

*Р.Д. Апостолова***СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦИНК-ПРОИЗВОДНЫХ ОКСИДА  $V_2O_{5-x} \cdot yH_2O$ , ПОЛУЧЕННЫХ ИОНООБМЕННЫМ СПОСОБОМ, ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЭЛЕКТРОДАХ ЛИТИЕВОГО АККУМУЛЯТОРА**

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

Кристаллический  $V_2O_5$  со слоистой структурой, известный как интеркаляционный катодный материал в литиевом аккумуляторе, привлекает высокой удельной энергией и емкостью, низкой стоимостью и распространенностью в природе. Развитие производства перезаряжаемых литий-ионных батарей с  $V_2O_5$ -катодом ограничивается нестойкостью его структуры, приводящей к нестабильности разрядной емкости. В данной работе использована способность электрохимически синтезированного оксида ванадия  $V_2O_{5-x} \cdot yH_2O$  к эффективному ионному обмену в кислой среде, что позволяет включить ионы цинка в его структуру с целью повышения стабильности разрядной емкости в редокс-реакции с литием. В результате ионного обмена  $V_2O_{5-x} \cdot yH_2O$  с раствором сульфата оксованадия в присутствии  $ZnCl_2$  или  $Zn(NO_3)_2$  получены ванадаты цинка: орторомбический и моноклинный  $ZnV_2O_6$  с примесью орторомбического  $V_2O_5$ . Монотонный профиль разрядных характеристик ванадатов цинка свидетельствует об отсутствии в них нежелательных фазовых переходов и о повышении структурной стойкости. Это обеспечивает повышенную стабильность разрядной емкости ванадатов цинка в сравнении с таковой для оксида  $V_2O_5$ .

**Ключевые слова:**  $V_2O_{5-x} \cdot yH_2O$ , ионный обмен, ванадат цинка, стабильность разрядной емкости, фазовые переходы.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-125-4-12-18

**Введение**

Ванадиевые оксидные соединения (ВОС) вызывают постоянный интерес как электродный материал для литиевых аккумуляторов. В оксидных соединениях ванадия может иметь разные степени окисления (V(II), V(III), V(IV) и V(V)) и используется в катодах и анодах литиевого аккумулятора. В катодах включения литиевого аккумулятора использовали множество ВОС:  $V_2O_5$ ,  $V_6O_{13}$ ,  $Na_xV_2O_5$ ,  $Li_xV_3O_8$ ,  $K_xV_yO_z$  и др. Теоретическая емкость оксида ванадия с высшей степенью окисления  $V_2O_5$  составляет 442 мА·ч/г. На практике она не достигается из-за нестабильности структуры оксида, вызванной включенными ионами лития. Используя современные нанотехнологии, удастся достигнуть высокой разрядной емкости и разрядной скорости в наноструктурированных оксидах  $V_2O_5$  [1,2]. Однако, способы изготовления наноструктурированного материала зачастую не пригодны для производства Li-аккумулятора на его основе из-за

сложности технологического процесса и значительных финансовых затрат. Поэтому актуальными являются поиск и совершенствование простых способов получения энергоемких ВОС. Была проведена сравнительная оценка эффективности преобразования в редокс-реакции с литием синтезированных оксидов ванадия – аморфного, продукта анодного осаждения из раствора оксованадия и термически синтезированного кристаллического [3]. Лучшими оказались тонкослойные оксиды ванадия, синтезированные электролизом из растворов сульфата оксованадия в присутствии ионов натрия. Данная работа продолжает цикл исследований, направленных на совершенствование ВОС с использованием различных способов синтеза.

Одним из способов стабилизации  $V_2O_5$  оксида является включение в его структуру ионов цинка. Ванадаты цинка предложены как перспективные соединения для высокоэнергоемких источников энергии [4–7]. Моноклинные (m)-

ZnV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> микро/наноструктуры были синтезированы гидротермальным способом для анодов литий-ионных батарей с большей обратимой емкостью, чем мезопористые структуры и объемные аналоги [4].

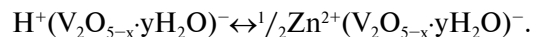
ZnV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> был синтезирован в виде порошка мягким реологическим способом и исследован как катодный материал в литий-ионной батарее [5]. Электрохимические свойства определены в интервале потенциалов 2,0–3,6 В. После 40 циклов потеря емкости составила 16,7% от начальной (347,4 мА·ч·г<sup>-1</sup>). Полученная при 550°C структура браннерита ZnV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> высокостабильна при зарядно-разрядном циклировании [5].

Наноструктуры ванадата ZnV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> являются потенциальными перспективными материалами-накопителями энергии. Простой синтез ZnV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> наноструктур предложен для масштабного производства суперконденсаторов с максимальной разрядной емкостью 380 Ф/г [6].

Нанопластины ванадата Zn<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> кристаллической модификации с толщиной 27,9 нм синтезированы гидротермальным способом [7]. Они были использованы в литий-ионных батареях и суперконденсаторах. Во втором цикле разрядная емкость составляет 558 мА·ч·г<sup>-1</sup>. Zn<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> нанопластины обладают максимальной удельной емкостью 302 Ф/г при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с. После 2000 циклов Zn<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> электрод отдает около 98% первоначальной емкости [7].

Известно, что используя ионообменные свойства V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-геля, можно получить гетерогенные оксидные соединения Me<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (где Me=Al, Fe, Na и др.) с высокими разрядными характеристиками [8]. Электрохимически полученный оксид V<sub>2</sub>O<sub>5-x</sub>·yH<sub>2</sub>O, подобно гелям, является эффективным ионообменником, который в кислой среде протонирован и способен обмениваться с ионным окружением. Показано, что ионы натрия могут включаться в этот оксид ионообменным путем [9]. Обмену содействует открытая слоистая структура ванадиевого оксидного соединения, величина межплоскостного пространства которого достигает 13,6 нм. Включение Na<sup>+</sup> в ванадиевый оксид улучшает его характеристики в редокс-реакции с литием.

В данной работе был осуществлен подобный ионный обмен для включения Zn<sup>2+</sup> в предшественник V<sub>2</sub>O<sub>5-x</sub>·yH<sub>2</sub>O в соответствии с ниже приведенной схемой для улучшения его разрядных характеристик в электродах для литиевого аккумулятора:



Для эффективного ионного обмена использовали продукты электрохимического синтеза из раствора сульфата оксованадия без последующей термообработки [10,11]. В результате термообработки (500°C) образуется кристаллический орторомбический V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с более закрытой структурой, не склонный к ионному обмену. Синтезированные цинк-ванадий-оксидные соединения были апробированы при электрохимическом взаимодействии с литием и показали повышенную стабильность разрядной емкости при циклировании в сравнении с таковой для немодифицированного оксида ванадия.

#### *Методика эксперимента*

Модифицированные цинком ванадий-оксидные соединения получали в виде дисперсного порошка. Предшественник, порошковый оксид ванадия черного цвета, полученный электрохимически, по данным электронной Оже-спектроскопии и термического анализа, характеризуется неупорядоченной структурой орторомбического пентаоксида ванадия V<sub>2</sub>O<sub>5-x</sub>·yH<sub>2</sub>O (где x=0,4–0,6, y=1,1–1,6) [9]. Размер зерна оксида составляет 1–3 мкм, размер кристаллитов 13–15 нм. Электрохимически синтезированный порошок оксида V<sub>2</sub>O<sub>5-x</sub>·yH<sub>2</sub>O экспонировали в течение 24 ч в растворе 0,2 моль/л сульфата оксованадия (pH 2,0), содержащего Zn<sup>2+</sup> после добавления ZnCl<sub>2</sub> или Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в количестве 0,1 г-экв/л. Затем порошок промывали подкисленной до pH 2,0 дистиллированной водой и нагревали при 500°C в течение 7 ч.

Конечные продукты синтеза исследовали методами рентгенофазового анализа (ДРОН-2), абсорбционной ИК-спектроскопии (Specord-75 IR) и термоаналитического анализа (Q-1500 D).

Электрохимическое поведение синтезированных продуктов исследовали в редокс-реакции с литием в гальваностатическом разрядно-зарядном процессе на испытательном стенде с программным обеспечением. Для этого были изготовлены электроды нанесением активной массы на сетку из нержавеющей стали 18Н12Х9Т размером 1×1 см. Активная масса состоит из смеси порошка модифицированного цинком оксида ванадия (80 мас.%), ацетиленовой сажи (10 мас.%) и связующего Ф4-Д (10 мас.%) в этиловом спирте. Электроды сушили при 250°C в течение 5–7 ч. Их исследовали в изолированной стеклянной ячейке с литиевым противоэлектродом в электролите 1 моль/л LiClO<sub>4</sub> (Иодобром), пропиленкарбонат (Sigma-Aldrich), диме-

токсизан (ALFA-AESAR). Операции сборки ячейки проводили в перчаточном боксе в сухой атмосфере аргона.

### Результаты и обсуждение

*Zn-модифицированные ванадий-оксидные соединения, полученные из  $ZnCl_2$ -содержащего раствора сульфата оксованадия*

По данным рентгенофазового анализа в составе модифицированного цинком оксида ванадия содержатся: 47%  $ZnV_2O_6$  моноклинной сингонии (PCPDF WIN № 23-757), 36%  $ZnV_2O_6$  орторомбического (PCPDF WIN № 27-1458) и 11%  $V_2O_5$  – (PCPDF WIN № 9-387) (рис. 1).

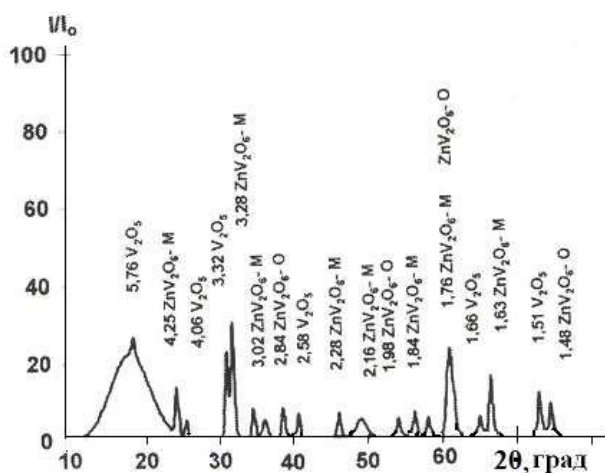


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма оксида ванадия, экспонированного в  $ZnCl_2$ -содержащем растворе. Co-K $\alpha$ -излучение

Включение ионов цинка в структуру оксида ванадия сопровождается изменением колебаний связи V–O, показанным в области самых низких значений волновых чисел  $486\text{ см}^{-1}$  и  $513\text{ см}^{-1}$  на ИК-спектрах поглощения (рис. 2).

Данные термоаналитического анализа модифицированного цинком оксида ванадия, экспонированного в  $ZnCl_2$ -содержащем растворе, указывают на наличие в их составе  $V_2O_5$  и дополнительного компонента (рис. 3). На представленной дериватограмме отражены процессы, происходящие при нагревании со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ : потеря физически связанной воды вблизи  $404^\circ\text{C}$ , плавление оксида  $V_2O_5$ , происходящее с эндотермическим эффектом при  $655^\circ\text{C}$ , и плавление дополнительного компонента с эндотермическим эффектом при  $620^\circ\text{C}$ , отнесенное к плавлению ванадатов цинка.

Электрохимическое поведение ванадатов цинка отличается от такового для «чистого» ок-

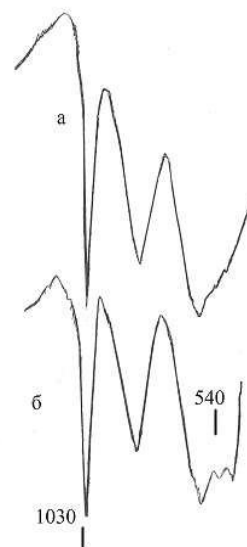


Рис. 2. ИК-спектры поглощения: а – оксидного соединения ванадия, полученного из  $ZnCl_2$ -содержащего раствора; б –  $V_2O_5$

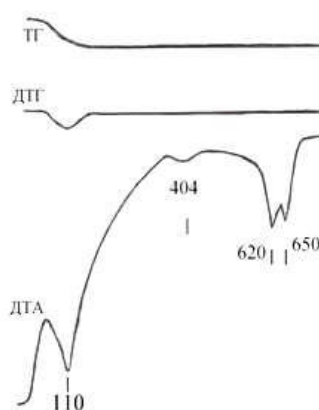


Рис. 3. Данные термоаналитического исследования образца, полученного из  $ZnCl_2$ -содержащего раствора: ТГ – термогравиметрическая кривая; ДТГ – дифференциальная термогравиметрическая кривая; ДТА – дифференциальный термический анализ

сида  $V_2O_5$  кристаллической модификации. Кристаллический  $V_2O_5$  образуется после нагревания продукта электролиза из раствора сульфата оксованадия при  $500^\circ\text{C}$  (5–7 ч). Его преобразование в редокс-реакции с литием происходит с тремя последовательными двухфазовыми переходами в интервалах напряжения 3,8–2,0 В:  $\alpha$ – $\varepsilon$  фазы (вблизи 3,4 В),  $\varepsilon$ – $\delta$  фазы (вблизи 3,2 В),  $\delta$ – $\gamma$  фазы (вблизи 2,3 В) [12], подобно поведению кристаллического термически синтезированного  $V_2O_5$  [13,14]. На разрядной кривой  $V_2O_5$  имеются горизонтальные площадки напряжения

при указанных выше переходах (рис. 4).

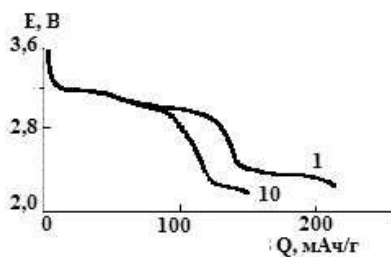


Рис. 4. Разрядные кривые оксида  $V_2O_5$ ,  $i_{\text{разряд}}=0,1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  на первом и десятом циклах

В отличие от этого, разрядная кривая и соответствующая ей зарядная кривая синтезированных ванадатов цинка изменяются монотонно без горизонтальных участков (рис. 5).

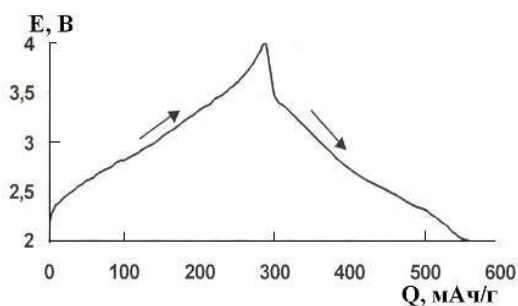


Рис. 5. Зарядно-разрядная кривая ванадатов цинка, полученных из  $ZnCl_2$ -содержащего раствора,  $i$ ,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ : заряд 0,05, разряд 0,10. Четвертый цикл

Разрядная емкость достигает значения 280  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ . Достоинство синтезированного электродного материала проявляется в повышенной стабильности разрядной емкости при циклировании (рис. 6).

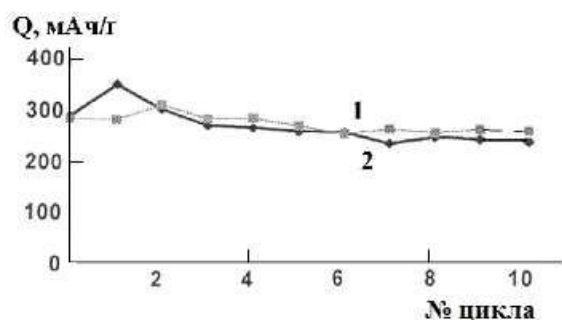


Рис. 6. Изменение разрядной емкости ванадатов цинка, полученных из  $ZnCl_2$ -содержащего раствора в зависимости от числа цикла: 1 – заряд; 2 – разряд

Гистерезис разрядно-зарядной емкости на кривых незначительный, и разрядная емкость стабильна на протяжении первых 10 циклов, в то время, когда происходит наибольшее ее снижение в случае оксида  $V_2O_5$ . В связи с этим тестирование синтезированных материалов проводили, оценивая результаты циклирования в пределах десяти циклов.

*Модифицированные ванадий-оксидные соединения, полученные из  $Zn(NO_3)_2$ -содержащего сульфата оксованадия*

Состав продуктов синтеза при экспонировании оксида ванадия  $V_2O_{5-x}\cdot yH_2O$  в  $Zn(NO_3)_2$ -содержащем растворе определен, исходя из соответствия рентгеновской дифрактограммы (рис. 7) стандартам ICPDS: 26%  $ZnV_2O_6$  моноклинного (PCPDF WIN № 23-757), 34%  $ZnV_2O_6$  орторомбического (PCPDF WIN № 27-1498) и 40%  $V_2O_5$  (PCPDF WIN № 9-387).

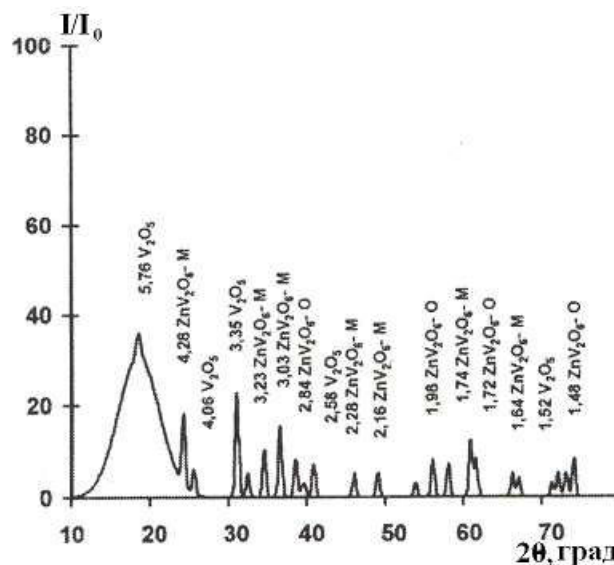


Рис. 7. Рентгеновская дифрактограмма оксида ванадия, экспонированного в  $Zn(NO_3)_2$ -содержащем растворе. Co-K $_{\alpha}$ -излучение

При сравнении ИК-спектров  $V_2O_5$  (рис. 8,а) с ИК-спектрами поглощения ванадий-оксидных соединений, модифицированных цинком (рис. 8,б), существенные изменения не обнаруживаются. Это можно объяснить значительным содержанием оксида  $V_2O_5$  в образцах и низким разрешением ИК-спектров в области 500–400  $\text{cm}^{-1}$ .

Дериватограмма ванадатов цинка, полученных из  $Zn(NO_3)_2$ -содержащего раствора, в ос-

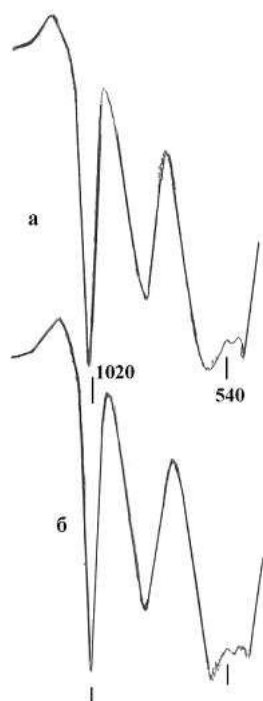


Рис. 8. ИК-спектры поглощения: а –  $V_2O_5$ ; б – оксидного соединения ванадия, полученного из  $Zn(NO_3)_2$ -содержащего раствора

новном, не отличается от дериватограммы образцов, полученных из  $ZnCl_2$ -содержащего раствора. Разница проявляется только в менее выраженном эндотермическом эффекте при  $620^\circ C$ . Объясняется это меньшим содержанием ванадатов цинка в образце по сравнению с таковым в аналоге, полученном из  $ZnCl_2$ -содержащего раствора.

Разрядная кривая ванадатов цинка, полученных из  $Zn(NO_3)_2$ -содержащего раствора, изменяется монотонно, но с некоторыми перегибами (рис. 9), вызванными значительной долей оксида  $V_2O_5$  (40%), для разрядных кривых кото-

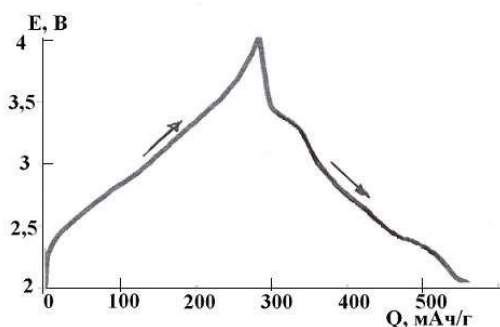


Рис. 9. Зарядно-разрядная кривая ванадатов цинка, полученных из  $Zn(NO_3)_2$ -содержащего раствора.  $i$ ,  $mA/cm^2$ : заряд 0,05, разряд 0,10

рых характерны горизонтальные участки напряжения вблизи 3,4; 3,2; 2,3 В. Ванадаты цинка, полученные из  $Zn(NO_3)_2$ -содержащего раствора, обеспечивают стабильную емкость на первых циклах, незначительно уступая аналогам, полученным из  $ZnCl_2$ -содержащего раствора (рис. 10).

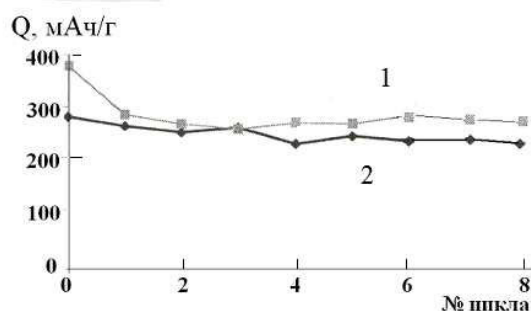


Рис. 10. Изменение зарядно-разрядной емкости ванадатов цинка, полученных из  $Zn(NO_3)_2$ -содержащего раствора, в зависимости от числа цикла. 1 – заряд, 2 – разряд

С повышением содержания ванадатов цинка в конечном продукте ионообменного синтеза его разрядно-зарядные характеристики улучшаются. Можно ожидать усиленного положительного эффекта при полном замещении оксида ванадия ванадатами цинка. Полное замещение возможно при электрохимическом осаждении ванадатов цинка из раствора сульфата оксованадия, содержащего ионы цинка. При определенных условиях электролиза можно получить ванадаты  $Zn_2V_2O_7$ ,  $ZnV_2O_6$ ,  $Zn_3V_2O_8$  или их смеси (рис. 11).

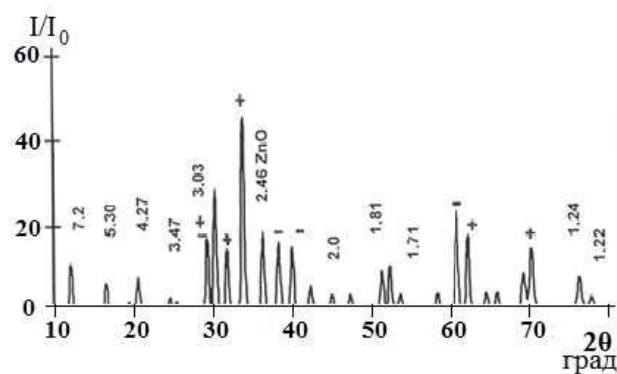


Рис. 11. Рентгеновская дифрактограмма продуктов электролиза, полученных на аноде из раствора сульфата оксованадия в присутствии ионов цинка.  $Su-K_\alpha$ -излучение. (+) –  $Zn_3V_2O_8$ ; (-) –  $ZnV_2O_6$

### Заключение

Ионообменная модификация цинком электрохимически синтезированного оксида ванадия  $V_2O_{5-x} \cdot yH_2O$  показывает положительный эффект, проявляющийся в повышенной стабильности разрядной емкости при циклировании в процессе электрохимического взаимодействия с литием. Повышенную стабильность разрядной емкости при циклировании цинк-обменных производных предшественника  $V_2O_{5-x} \cdot yH_2O$  можно объяснить их повышенной структурной устойчивостью. Известно, что структурная устойчивость снижается при двухфазовых переходах, в частности, протекающих в оксиде  $V_2O_5$  вблизи 3,4; 3,2; 2,3 В. Монотонное изменение разрядного профиля синтезированных ванадатов цинка свидетельствует об отсутствии нежелательных двухфазовых переходов и, как следствие, повышения их структурной устойчивости. Двухзарядные ионы цинка, менее подвижные, чем однозарядные ионы лития из-за повышенного электростатического взаимодействия с ионным окружением, могут действовать как посредники (по типу pillar), скрепляющие структурные слои ванадатов цинка.

Синтезированные ванадаты цинка, подобно перспективным аналогам, описанным в литературе и полученным другими методами, могут быть кандидатами в электродные материалы для высокоэнергоемких источников энергии. Это важно для развития производства перезаряжаемых литий-ионных батарей с  $V_2O_5$ -катодом, которое ограничивается его структурной нестабильностью, низкой проводимостью и замедленной электрохимической кинетикой [15]. Технически простой способ ионного обмена для стабилизации емкости может способствовать развитию производства Li-аккумуляторов на основе ванадатов цинка.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu D., Cao G. Engineering nanostructured electrodes and fabrication of film electrodes for efficient lithium ion intercalation // *Energy Environ. Sci.* – 2010. – Vol.3. – P.1218-1237.
2.  $V_2O_5$  nano-electrodes with high power and energy densities for thin film Li-ion batteries / Liu Y., Clark M., Zhang Q., Yu D., Liu D., Liu J., Cao G. // *Adv. Energy Mater.* – 2011. – Vol.1. – P.196-202.
3. Apostolova R.D., Shembel E.M. Vanadium oxide compounds prepared by anodic deposition and also as glasses for the lithium accumulators // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2015. – № 2. – С.74-77.
4. Ultralong monoclinic  $ZnV_2O_6$  nanowires: their shape-controlled synthesis, new growth mechanism, and highly reversible lithium storage in lithium-ion batteries / Sun Y., Li C., Wang L., Wang Y., Ma X., Ma P., Song M. // *RSC Adv.* – 2012. – Vol.2. – P.8110-8115.
5. Liu H., Tang D. Synthesis of  $ZnV_2O_6$  powder and its cathodic performance for lithium secondary battery // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – Vol.114. – No. 2-3. – P.656-659.
6. Fabrication of  $ZnV_2O_6$  nanostructures: their energy storage and PL properties / Butt F.K., Idrees F., Tahir M., Cao C., Hussain R., Ahmed R., Haq B.U. // *Mater. Lett.* – 2015. – Vol.155. – P.15-17.
7. Vijayakumar S., Lee S.-H., Ryu K.-S. Synthesis of  $Zn_3V_2O_8$  nanoplatelets for lithium-ion battery and supercapacitor applications // *RSC Adv.* – 2015. – Vol.5. – P.91822-91828.
8. Pereira-Ramos J.P. Electrochemical properties of cathodic materials synthesized by low-temperature techniques // *J. Power Sources.* – 1995. – Vol.57. – P.120-126.
9. Синтез и исследование электролитических натрий-ванадиевых оксидных соединений (Na-ВОС) для катодов аккумуляторов. Механизм образования электролитической бронзы  $\beta-Na_xV_2O_5$  / Апостолова Р., Шембель Е., Нагирный В., Орбах Д., Марковский Б., Лангзам Я. // *Электрохимия.* – 2000. – Т.37. – № 10. – С.1205-1213.
10. Нагирный В., Апостолова Р., Шембель Е. Характер анодных процессов при электроосаждении  $V_2O_5$  // *Журн. прикл. химии.* – 2007. – Т.80. – № 1. – С.72-74.
11. Анодное осаждение оксида ванадия (V) из растворов сульфата оксованадия (IV) / Шембель Е., Нагирный В., Апостолова Р., Чайковская В. // *Журн. прикл. химии.* – 2000. – Т.73. – № 3. – С.409-412.
12. Vanadium pentoxide and sodium-vanadium oxide thin films: the study of their electroanalytical and Li transport characteristics as cathodes in lithium batteries / Markovsky B., Apostolova R., Nagirny V., Aurbach D., Shembel E. // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2003. – № 5. – С.138-142.
13. The  $Li_xV_2O_5$  system: an overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation / Delmas C., Cognac-Auradou H., Cocciantelli J., Menetrier M., Doumerc J.P. // *Solid State Ionics.* – 1994. – Vol.69. – No. 3-4. – P.257-264.
14. Structural and electrochemical properties of  $\omega-Li_xV_2O_5$  ( $0.4 \leq x \leq 3$ ) as rechargeable cathodic material for lithium batteries / Leger C., Bach S., Soudan P., Pereira-Ramos J.-P. // *J. Electrochem. Soc.* – 2005. – Vol.152. – P.236-241.
15. Raman microspectrometry study of electrochemical lithium intercalation into sputtered crystalline  $V_2O_5$  thin films / Baddour-Hadjean R., Perreira-Ramos J. P., Navone C., Smirnov M. // *Chem. Mater.* – 2008 – Vol.20. – P.1916-1923.

Поступила в редакцию 29.01.2019

*Synthesis and characterization of zinc-containing derivatives of  $V_2O_{5-x} \cdot yH_2O$  oxide obtained via ion exchange for the application in the electrodes of lithium batteries*

**СИНТЕЗ І ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦИНК-ПОХІДНИХ  
ОКСИДУ  $V_2O_{5-x} \cdot yH_2O$ , ОДЕРЖАНИХ ІОНООБМІННИМ  
СПОСОБОМ, ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В ЕЛЕКТРОДАХ  
ЛІТІЄВОГО АКУМУЛЯТОРА**

**Р.Д. Апостолова**

*Кристалічний  $V_2O_5$  із шаруватою структурою, відомий як інтеркаляційний катодний матеріал у літійовому акумуляторі, приваблює високою питомою енергією і ємністю, низькою вартістю і розповсюдженням у природі. Розвиток виробництва літій-іонних батарей, що здатні перезаряджатися, із  $V_2O_5$ -катодом обмежується через нестійкість структури, що призводить до нестабільності розрядної ємності. У даній роботі використано здатність електрохімічно синтезованого ванадій оксиду  $V_2O_{5-x} \cdot yH_2O$  до ефективного іонного обміну у кислому середовищі, що дозволяє впровадити іони цинку в його структуру з метою підвищення стабільності розрядної ємності в редокс-реакції з літієм. У результаті іонного обміну оксиду  $V_2O_{5-x} \cdot yH_2O$  з розчином оксованадій сульфату у присутності  $ZnCl_2$  або  $Zn(NO_3)_2$  одержано цинк ванадати: орторомбічний і моноклінний  $ZnV_2O_6$  з домішками орторомбічного  $V_2O_5$ . Монотонний профіль розрядних характеристик цинк ванадатів свідчить про відсутність небажаних фазових переходів і про підвищення структурної стійкості. Це забезпечує підвищену стабільність розрядної ємності ванадатів цинку у порівнянні з такою для оксиду  $V_2O_5$ .*

**Ключові слова:**  $V_2O_{5-x} \cdot yH_2O$ , іонний обмін, ванадати цинку, стабільність розрядної ємності, фазові переходи.

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZINC-  
CONTAINING DERIVATIVES OF  $V_2O_{5-x} \cdot yH_2O$  OXIDE  
OBTAINED VIA ION EXCHANGE FOR THE  
APPLICATION IN THE ELECTRODES OF LITHIUM  
BATTERIES**

**R.D. Apostolova**

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro,  
Ukraine

e-mail: apostolova.rd@gmail.com

*Crystal  $V_2O_5$  with layered structure, known as an intercalation cathode material in reversible lithium battery, attracts attention due to its high energy density and capacity, low cost and abundance. The development of the production of Li-ion batteries with  $V_2O_5$  cathode is limited by the instability of its structure which leads to the instability of discharge capacity. In the present study, the ability of electrochemically synthesized  $V_2O_{5-x} \cdot yH_2O$  oxide to participation in ion exchange in an acidic environment was used for the inclusion of Zn ions in its structure with the view of increasing the discharge capacity stability. The following zinc vanadates were prepared as a result of ion exchange of  $V_2O_{5-x} \cdot yH_2O$  oxide with oxovanadium sulfate in the presence of  $ZnCl_2$  or  $Zn(NO_3)_2$  in solutions: orthorhombic and monoclinic  $ZnV_2O_6$  with the additive of orthorhombic  $V_2O_5$ . A sloping profile of the discharge curves of zinc vanadates indicates both the absence of the undesirable phase transitions and the increase in the structure stability. This provides enhanced discharge capacity stability in comparison with that of  $V_2O_5$  oxide.*

**Keywords:**  $V_2O_{5-x} \cdot yH_2O$ ; ion exchange; zinc vanadate; discharge capacity stability; phase transition.

**REFERENCES**

- Liu D., Cao G. Engineering nanostructured electrodes and fabrication of film electrodes for efficient lithium ion intercalation. *Energy & Environmental Science*, 2010, vol. 3, pp. 1218-1237.
- Liu Y., Clark M., Zhang Q., Yu D., Liu D., Liu J., Cao G.  $V_2O_5$  nano-electrodes with high power and energy densities for thin film Li-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2011, vol. 1, pp. 191-202.
- Apostolova R.D., Shembel E.M. Vanadium oxide compounds prepared by anodic deposition and also as glasses for the lithium accumulators. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2015, no. 2, pp. 74-77.
- Sun Y., Li C., Wang L., Wang Y., Ma X., Ma P., Song M. Ultralong monoclinic  $ZnV_2O_6$  nanowires: their shape-controlled synthesis, new growth mechanism, and highly reversible lithium storage in lithium-ion batteries. *RSC Advances*, 2012, vol. 2, pp. 8110-8115.
- Liu H., Tang D. Synthesis of  $ZnV_2O_6$  powder and its cathodic performance for lithium secondary battery. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, vol. 114, issues 2-3, pp. 656-659.
- Butt F.K., Idrees F., Tahir M., Cao C., Hussain R., Ahmed R., Haq B.U. Fabrication of  $ZnV_2O_6$  nanostructures: their energy storage and PL properties. *Materials Letters*, 2015, vol. 155, pp. 15-17.
- Vijayakumar S., Lee S.-H., Ryu K.-S. Synthesis of  $Zn_3V_2O_8$  nanoplatelets for lithium-ion battery and supercapacitor applications. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, pp. 91822-91828.
- Pereira-Ramos J.P. Electrochemical properties of cathodic materials synthesized by low-temperature techniques. *Journal of Power Sources*, 1995, vol. 57, pp. 120-126.
- Apostolova R.D., Shembel E.M., Nagirniy V.M., Aurbach D., Markovskij B., Langzam J. Sintez i issledovanie elektroliticheskikh natrii-vanadievkykh oksidnykh soedinenii (Na-VOS) dl'ya katodov akumul'atorov. Mekhanizm obrazovaniya elektroliticheskoi bronzy  $\beta$ - $NaV_2O_5$  [Synthesis and investigation of the electrolytic sodium-vanadium oxide compounds (Na-VOC) for the cathodes of the accumulators. The mechanism of the formation of electrolytic bronze  $\beta$ - $NaV_2O_5$ ]. *Elektrokhimiya*, 2000, vol. 37, no. 10, pp. 1205-1213. (in Russian).
- Nagirniy V., Apostolova R., Shembel E. Kharakter anodnykh protsessov pri elektroosazhdenii  $V_2O_5$  [The character of anode processes at the electrodeposition of  $V_2O_5$ ]. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 2007, vol. 80, no. 1, pp. 72-74. (in Russian).
- Shembel E., Nagirniy V., Apostolova R., Chaykovskaya V. Anodnoe osazhdenie oksida vanadiya (V) iz rastvora sul'fata oksovanadiya (IV) [Anode deposition of oxide vanadium (V) from the solution of oxo-vanadium sulfate (IV)]. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 2000, vol. 73, no. 3, pp. 409-412. (in Russian).
- Markovsky B., Apostolova R., Nagirniy V., Aurbach D., Shembel E. Vanadium pentoxide and sodium-vanadium oxide thin films: the study of their electroanalytical and Li transport characteristics as cathodes in lithium batteries. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2003, no. 5, pp. 138-142.
- Delmas C., Cognac-Auradou H., Cocciantelli J., Menetrier M., Doumerc J.P. The  $Li_xV_2O_5$  system: an overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation. *Solid State Ionics*, 1994, vol. 69, no. 3-4, pp. 257-264.
- Leger C., Bach S., Soudan P., Pereira-Ramos J.-P. Structural and electrochemical properties of  $\omega$ - $Li_xV_2O_5$  ( $0.4 \leq x \leq 3$ ) as rechargeable cathodic material for lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, vol. 152, pp. A236-A241.
- Baddour-Hadjean R., Pereira-Ramos J.P., Navone C., Smirnov M. Raman microspectrometry study of electrochemical lithium intercalation into sputtered crystalline  $V_2O_5$  thin films. *Chemistry of Materials*, 2008, vol. 20, pp. 1916-1923.