

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РАН
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЁРДОГО ТЕЛА УРО РАН
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СО РАН

**ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«ХИМИЯ ТВЁРДОГО ТЕЛА И
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ - 2022»
И
XIV Симпозиум «ТЕРМОДИНАМИКА И
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»**

10-13 октября 2022 г.

Екатеринбург • 2022

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВАНАДИЯ И ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАК КАТОДОВ ЦИНК-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Е.Г. Толстопятова, В.В. Кондратьев, С.Н. Елисеева, А.И. Волков,
М.А. Каменский, Ф.С. Волков, А.О. Ефремова
*Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., д. 7–9, Санкт-Петербург, 199034*

В последнее время наблюдается растущая тенденция к разработкам Zn-ионных водных аккумуляторов (AZIB), которые считаются перспективными благодаря высокой конкурентоспособности по стоимости, безвредности для окружающей среды, сравнительно низкому редокс-потенциалу (0.76 В отн. н.в.э.), высокой теоретической удельной емкости и стабильным характеристикам при высоких скоростях заряда-разряда. Среди разрабатываемых в настоящее время катодных материалов для AZIB хорошие перспективы имеют оксиды ванадия, поскольку различные степени окисления ванадия (V^{5+} , V^{4+} , V^{3+}) могут обеспечить многоэлектронный перенос во время редокс-реакции и высокую ёмкость.

Синтез оксидов ванадия и композитов оксидов ванадия с проводящим полимером проводили гидротермальным методом с применением микроволновой печи. Морфология и другие структурно-физические характеристики материалов были изучены с использованием методов рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и EDX-анализа, XPS спектроскопии.

Электрохимические свойства ряда электродных материалов на основе оксидов ванадия и композитных материалов с проводящим полимером поли-3,4-этилендиокситиофеном (PEDOT) исследовались в составе макетов цинк-ионных аккумуляторов (CR2032) в 3М $ZnSO_4$ с цинковым анодом. Использовали методы циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда-разряда. Показано, что среди синтезированных соединений наилучшие результаты по удельной емкости были получены для композитных электродов $V_2O_5/PEDOT$. Наблюдалось отсутствие длительных процессов активации, типичных для немодифицированного V_2O_5 , увеличение начальной емкости и стабильности катодов на их основе при заряд-разрядном циклировании. Использование немодифицированных оксидов ванадия приводило к длительной активации, а затем в

процессах превалировало снижение удельной емкости электродов, что связано с постепенным растворением оксида ванадия.

Наличие полимерного покрытия заметно тормозит растворение катодного материала в водном электролите. Полученные значения удельных емкостей для $V_2O_5/PEDOT$ составляли 380 мАч/г при токе 0.3 А/г, наблюдались улучшенные характеристики при высоких скоростях заряда-разряда (274 мАч/г и 102 мАч/г при 5 и 20 А/г, соответственно), и улучшение стабильности при длительном циклировании (падение емкости 7% за 200 циклов при 5 А/г). Таким образом, оптимизация материала катода и улучшение ёмкостных характеристик могут быть достигнуты с помощью создания композитных материалов на основе оксида ванадия и проводящего полимера (в частности, поли-3,4-этилендиокситиофена). В этом случае достигается не только улучшенная электронная проводимость, обеспечивающая более быстрый перенос электрона в материале в ходе редокс-процесса, но и увеличение межслоевого расстояния в оксиде ванадия за счет введения PEDOT между слоями.

Проведено сравнение растворимости ряда материалов на основе оксидов ванадия, в том числе прединтеркалированных ионами металлов (натрия и кобальта) оксидов $NaVO$ и $CoVO$ в растворах сульфата цинка, используемых в качестве электролита. С использованием контроля растворимости оксида ванадия методом УФ-видимой спектроскопии показано, что растворимость заметно падает в случае модифицированных полимером и прединтеркалированных оксидов ванадия.

Проведено тестирование катодов на основе оксида ванадия V_2O_5 в составе макетов аккумуляторов с электролитом, содержащим насыщенный раствор оксида ванадия и сульфат цинка. Показано улучшение функциональных свойств катода в модифицированном электролите по сравнению с обычным электролитом (3M $ZnSO_4$).

Авторы выражают благодарность РЦ «Нанотехнологии», «Физические методы исследования поверхности» и «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ за проведение исследований методами SEM, EDX, XPS и XRD.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-53-53012).