



# СБОРНИК ТРУДОВ

## VI МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

[elchem-spb.ru](http://elchem-spb.ru)

# ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА СОВРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

22-25 мая  
2023



ГЕНЕРАЛЬНЫЕ  
СПОНСОРЫ



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

VI Международная научно-практическая конференция  
**ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА СОВРЕМЕННЫХ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

**СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ**

Санкт-Петербург  
2023

*Сборник тезисов докладов V Международной научно-практической конференции  
«Теория и практика современных электрохимических производств»  
(22-25 мая 2023 г.) – СПб.: 2023.*

**Редакционная коллегия:**

д-р хим. наук, профессор В.Н. Нараев  
канд. технических наук, доцент Д.В. Агафонов  
канд. химических наук, доцент Е.С. Печенкина  
А.Р. Кузнецова  
Л.С. Полякова

В сборнике опубликованы тезисы докладов участников VI Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств» (22-25 мая 2023 г., г. Санкт-Петербург)

Материалы публикуются в авторской редакции  
Ответственный редактор: Д.В. Агафонов

# **ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ ПРОСТЫХ И ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ(V) В РАСТВОРЕ ЭЛЕКТРОЛИТА ЦИНК-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА**

**Е.Г. Толстопятова, Ф.С. Волков, С.Н. Елисеева, А.И. Волков,  
М.А. Каменский, А.С. Глухарев, В.В. Кондратьев**

Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб., д. 7–9, Санкт-Петербург, 199034, Россия  
e.tolstopyatova@spbu.ru

В последнее время наблюдается растущая тенденция к разработкам водных цинк-ионных аккумуляторов (ЦИА), 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 ЦИА 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 емкость, а также их композиты с проводящими полимерами. Однако химическая стабильность этих материалов в условиях применения в электролитах ЦИА мало исследована.

Водные растворы сульфата цинка являются одним из распространенных (благодаря низкой стоимости) электролитов для исследования электрохимических свойств материалов для ЦИА, но в них происходит частичное растворение оксидов ванадия. Процессы растворения оксидов ванадия связаны как с процессами электрохимической активации электродного материала и изменением его структуры в ходе заряд-разрядного циклирования, так и с постепенным гидролизом в ходе продолжительного контакта материала с электролитом при хранении. При этом в растворах сульфата цинка появляются растворимые соединения ванадия (V), такие как поливанадаты  $[VO_2(OH)_2]^-$  и декаванадаты  $[V_{10}O_{26}(OH)_2]^{4-}$  и соединения, содержащие ванадат (IV)-ионы -  $VO_3^{2-}$ ,  $V_4O_9^{2-}$ .

В данной работе были проведены исследования растворения оксида ванадия  $V_2O_5$ , прединтеркалированных оксидов ванадия  $Na_xV_2O_5$ ,  $Co_xV_2O_5$  и композитных материалов  $V_{10}O_{24}/PEDOT$  и  $VO_2/PEDOT$ , полученных при химическом гидротермальном синтезе в присутствии мономера 3,4-этилендиокситиофена, при их контакте со стандартным электролитом для ЦИА (3 М  $ZnSO_4$ ). Это позволило оценить химическую стабильность материалов в отсутствие протекания электрохимических процессов, что необходимо для понимания сохранности электродных материалов в составе ячеек в условиях длительного хранения.

Для изучения процесса растворения материалов на основе оксидов ванадия использовали количественный и качественный подходы. Количественный контроль содержания ионов ванадия при выдерживании в электролите образцов намазок осуществлялся методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICPE-9000, Япония), качественный – на основе измерения электронных спектров поглощения (Shimadzu UV-1700, Япония).

Результаты атомно-эмиссионного анализа (Таблица 1) показывают, что среди изученных образцов намазок  $V_{10}O_{24}/PEDOT$  имеет наименьшую скорость растворения, и даже через шесть месяцев содержание растворенных форм ванадия в электролите является низким (около 6.5% от массы активного вещества в образце) [1]. Таким образом,

включение PEDOT в структуру материала заметно замедляет растворение оксида ванадия в 3 М ZnSO<sub>4</sub> в стационарных условиях. Медленное растворение V<sub>10</sub>O<sub>24</sub>/PEDOT также является ключевым фактором, позволившим получить электродный материал с улучшенными заряд-разрядными характеристиками [1, 2].

Таблица 1. Результаты по определению количества растворенного активного материала катодов на основе V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>10</sub>O<sub>24</sub>/PEDOT, VO<sub>2</sub>/PEDOT в 3 М ZnSO<sub>4</sub> [2].

Катод	День 1, мг·дм <sup>-3</sup>	День 2, мг·дм <sup>-3</sup>	День 3, мг·дм <sup>-3</sup>	День 4, мг·дм <sup>-3</sup>	День 10, мг·дм <sup>-3</sup>	День 180, мг·дм <sup>-3</sup>
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.72	1.14	1.34	1.86	2.42	57.8
V <sub>10</sub> O <sub>24</sub> /PEDOT	0.60	0.70	0.99	1.56	1.87	6.53
VO <sub>2</sub> /PEDOT	1.44	2.21	2.56	3.80	4.67	10.8

Контроль присутствия ионов ванадия в растворе электролита по электронным спектрам поглощения позволяет проводить, в первую очередь, качественный мониторинг растворения активных материалов (как в первые часы контакта образца с раствором электролита, так и при длительном хранении), а также раздельно определять растворенные формы ванадия V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup>.

Данные, полученные при исследовании спектров поглощения электролита при растворении порошка композита V<sub>10</sub>O<sub>24</sub>/PEDOT в течение такого же временного промежутка (6 месяцев) коррелирует с данными, полученными для намазок на основе V<sub>10</sub>O<sub>24</sub>/PEDOT методом AES-ICP.

Качественная сравнительная оценка растворимости порошков V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и его прединтеркалированных соединений (Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Co<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) в растворе сульфата цинка показала, что растворимость в случае прединтеркалированных оксидов ванадия заметно падает.

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

1. F.S. Volkov, E.G. Tolstopjatova, S.N. Eliseeva, M.A. Kamenskii, A.I. Vypritskaia, A.I. Volkov, V.V. Kondratiev, Vanadium(V) oxide coated by poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as cathode for aqueous zinc-ion batteries with improved electrochemical performance, *Materials Letters*, 2022, 308, 131210. DOI: 10.1016/j.matlet.2021.131210
2. F.S. Volkov, S.N. Eliseeva, M.A. Kamenskii, A.I. Volkov, E.G. Tolstopjatova, O.V. Glumov, L. Fu, V.V. Kondratiev, Vanadium oxide-poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanocomposite as high-performance cathode for aqueous Zn-ion batteries: The structural and electrochemical characterization, *Nanomaterials*, 2022, 12, 3896. DOI: 10.3390/nano12213896.



ISBN 978-5-905240-92-8



9 785905 240928