



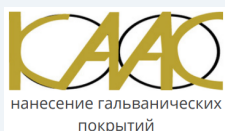
СБОРНИК ТРУДОВ VI МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО- ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ elchem-spb.ru

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА СОВРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

22-25 мая
2023



ГЕНЕРАЛЬНЫЕ
СПОНСОРЫ



нанесение гальванических
покрытий



СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ
СИСТЕМЫ



OhmLiberScience

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 ZnSO₄ в стационарных условиях. Медленное растворение V₁₀O₂₄/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 V₂O₅, V₁₀O₂₄/PEDOT, VO₂/PEDOT в 3 М ZnSO₄ [2].

| Катод | День 1, мг·дм ⁻³ | День 2, мг·дм ⁻³ | День 3, мг·дм ⁻³ | День 4, мг·дм ⁻³ | День 10, мг·дм ⁻³ | День 180, мг·дм ⁻³ |
|--|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| V ₂ O ₅ | 0.72 | 1.14 | 1.34 | 1.86 | 2.42 | 57.8 |
| V ₁₀ O ₂₄ /PEDOT | 0.60 | 0.70 | 0.99 | 1.56 | 1.87 | 6.53 |
| VO ₂ /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 V⁴⁺/V⁵⁺.

Данные, полученные при исследовании спектров поглощения электролита при растворении порошка композита V₁₀O₂₄/PEDOT в течение такого же временного промежутка (6 месяцев) коррелирует с данными, полученными для намазок на основе V₁₀O₂₄/PEDOT методом AES-ICP.

Качественная сравнительная оценка растворимости порошков V₂O₅ и его прединтеркалированных соединений (Na_xV₂O₅ и Co_xV₂O₅) 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