

Оригинальные статьи

Научная статья
УДК 54.05 + 544.6

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния; 1.4.6. Электрохимия
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13973>

Влияние фазового состава катодного материала на основе нанонитей оксидов ванадия на электрохимические характеристики литий-ионного аккумулятора

А. С. Шарлаев^{1✉}, О. Я. Березина¹, Ф. С. Волков², С. Н. Елисеева²

¹ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет»,
пр. Ленина, 33, Петрозаводск 185910, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург 199034, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Прогресс в улучшении эксплуатационных характеристик литий-ионных аккумуляторов в значительной степени определяется материалом катода. В качестве катодного материала интерес исследователей привлекают различные модификации оксидов ванадия. Например, ион ванадия или вакансия в узле кристаллической решетки пентаоксида ванадия могут удерживать два положительно заряженных иона лития, что приводит к большой теоретической удельной ёмкости (~294 мАч·г⁻¹). Однако в процессе работы материал быстро деградирует и теряет свою изначальную удельную ёмкость. Для сохранения ёмкости исследователи предлагают ряд методов модификации материала: изменение структуры, фазового состава, добавка ионов других металлов и др. Главная цель представленной работы – оценка влияния фазового состава катодного материала на основе нанонитей оксидов ванадия на эксплуатационные характеристики литий-ионного аккумулятора.

Экспериментальная часть: Катодный материал изготавливался на основе нанонитей оксидов ванадия, полученных методом электроспиннинга. Фазовый состав и морфология поверхности нанонитей исследовались методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Материал катода исследовался электрохимическими методами.

Выводы: Все образцы представляют собой смесь оксидов ванадия (V_2O_5 , VO_2 , V_4O_9 , V_6O_{13}) в различных соотношениях. По мере увеличения молярной доли щавелевой кислоты при отжиге процентное содержание пентаоксида ванадия уменьшается, а диоксида возрастает. Электрохимические исследования материала показали, что замена в катодном материале нанонитей пентаоксида ванадия на нанонити из смеси оксидов ванадия приводит к уменьшению начальной удельной ёмкости и не увеличивает стабильность при циклировании.

Ключевые слова: катодный материал, литий-ионный аккумулятор, оксиды ванадия, электроспиннинг, нанонити

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке СПбГУ, шифр проекта 125022002749-4.

Благодарности: Исследования методами порошковой рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии были выполнены на оборудовании Ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета: «Рентгенодифракционные методы исследования» и Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии».

Для цитирования: Шарлаев А. С., Березина О. Я., Волков Ф. С., Елисеева С. Н. Влияние фазового состава катодного материала на основе нанонитей оксидов ванадия на электрохимические характеристики литий-ионного аккумулятора. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(3): 436–443. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13973>

✉ Шарлаев Андрей Сергеевич, e-mail: sharlaev-andrew@yandex.ru

© Шарлаев А. С., Березина О. Я., Волков Ф. С., Елисеева С. Н., 2026



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13973>**Effect of the phase composition of cathode material based on vanadium oxide nanofibers on the electrochemical characteristics of a lithium-ion battery****A. S. Sharlaev¹✉, O. Ya. Berezina¹, F. S. Volkov², S. N. Eliseeva²**¹*Petrozavodsk State University,
33, Lenin aven., Petrozavodsk 185910, Russian Federation*²*St. Petersburg State University,
7-9, Universitetskaya Embankment, St. Petersburg 199034, Russian Federation***Abstract**

Objectives: Progress in improving the performance characteristics of lithium-ion batteries is largely determined by the cathode material. Various modifications of vanadium oxides attract interest as cathode materials. For example, a vanadium ion or a vacancy at a vanadium pentoxide lattice site can accommodate two positively charged lithium ions, resulting in a high theoretical specific capacity ($\sim 294 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). However, during operation, the material rapidly degrades and loses its initial specific capacity. A variety of strategies has been proposed to mitigate capacity degradation, including structural modification, phase composition control, and heteroatom doping with foreign metal ions. The main aim of this work was to evaluate the effect of the phase composition of cathode material based on vanadium oxide nanofibers on the performance characteristics of a lithium-ion battery.

Experimental: The cathode material was fabricated from vanadium oxide nanofibers synthesized via electrospinning. The phase composition and surface morphology of the nanofibers were studied by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The cathode material was evaluated using standard electrochemical techniques.

Conclusions: All samples were mixtures of vanadium oxides (V_2O_5 , VO_2 , V_4O_9 , V_6O_{13}) in various ratios. With increasing molar fraction of oxalic acid during annealing, the percentage of vanadium pentoxide decreases while that of vanadium dioxide increases. Electrochemical studies of the material showed that replacement of vanadium pentoxide nanofibers in the cathode material with nanofibers consisting of a mixture of vanadium oxides led to a decrease in initial specific capacity and did not increase cycling stability.

Keywords: Cathode material, Lithium-ion battery, Vanadium oxides, Electrospinning, nanofibers

Funding: The work was supported by St. Petersburg State University (project code 125022002749-4).

Acknowledgments: The studies using powder X-ray diffraction and scanning electron microscopy methods were performed using the equipment of the Resource Centers of St. Petersburg State University: “X-ray Diffraction Methods of Investigation” and the Interdisciplinary Resource Center “Nanotechnology.”

For citation: Sharlaev A. S., Berezina O. Ya., Volkov F. S., Eliseeva S. N. Effect of the phase composition of cathode material based on vanadium oxide nanofibers on the electrochemical characteristics of a lithium-ion battery. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(3): 436–443. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13973>

✉ Andrey S. Sharlaev, e-mail: sharlaev-andrew@yandex.ru
© Sharlaev A. S., Berezina O. Ya., Volkov F. S., Eliseeva S. N., 2026

1. Введение

В настоящее время одним из самых распространенных видов аккумуляторов являются литий-ионные аккумуляторы. Они используются в мобильных устройствах (смартфоны, планшеты, ноутбуки, фотоаппараты), медицинских устройствах (кардиостимуляторы) и электромобилях. Современные аккумуляторы выдерживают до 2 тысяч циклов заряда-разряда, но обладают недостаточной удельной ёмкостью, что не позволяет расширять сферы их применения.

Характеристики аккумуляторов в значительной мере определяются материалом катода. В качестве катодного материала исследователей привлекают различные модификации оксидов ванадия. Например, каждый узел решётки пентаоксида ванадия может удерживать два положительно заряженных иона лития, что приводит к большой теоретической удельной ёмкости ($\sim 294 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) [1]. Однако в процессе работы материал быстро деградирует и теряет свою изначальную удельную ёмкость. Один из воз-

можных способов улучшения электрохимических характеристик – увеличение концентрации ионов V^{4+} [2].

Цель представленной работы – оценка влияния фазового состава катодного материала на основе нанонитей оксидов ванадия на эксплуатационные характеристики литий-ионного аккумулятора.

2. Экспериментальная часть

Нанонити пентаоксида ванадия синтезированы методом электроспиннинга. Прекурсор синтезировался путем растворения порошка пентаоксида ванадия в перекиси водорода, в полученный гель добавлялся высокомолекулярный поливинилпирролидон (ПВП) [3]. Скорость подачи раствора составляла 0.3–0.35 мл/ч, напряжение между коллектором и иглой – 17 кВ.

Затем нанонити пентаоксида ванадия отжигались: сначала на воздухе, затем в аргоне в присутствии порошка щавелевой кислоты [4]. На первом этапе из нитей удалялся ПВП. Второй этап приводил к частичному восстановлению пентаоксида ванадия. Применялись три варианта молярных соотношений между нанонитями пентаоксида ванадия и щавелевой кислотой: (2:1); (1:2) и (1:3). В результате получали различные соотношения ионов V^{4+}/V^{5+} в нитях.

С помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа Melytec SM 32 с использованием детектора EDAX Octane Elite Super (ускоряющее напряжение – 20 кВ) были получены фотографии образцов, а также проведен элементный анализ (обработка результатов проводилась с использованием программного обеспечения aEDAX APEX Advanced без использования стандартов).

Рентгенофазовый анализ проводился с использованием автоматического порошкового дифрактометра D2 Phaser (Bruker), излучение рентгеновской трубки – $CuK\alpha_{1+2}$, длины волн $\lambda_{CuK\alpha1} = 1.54059 \text{ \AA}$ и $\lambda_{CuK\alpha2} = 1.54443 \text{ \AA}$. Образцы готовили сухим прессованием исследуемого вещества в низкофоновую кювету из монокристаллического кремния. Идентификация фаз, а также количественный анализ методом Ритвельда проводились с использованием программного обеспечения PDXL2 (Rigaku) и TOPAS, базы порошковых дифракционных данных Powder Diffraction File (PDF-2, 2020), а также с использованием структурных данных из базы Inorganic Crystal Structure Database (ICSD, 2023).

Катодный материал изготавливали, перетирая в ступке до однородного состояния исследуемый материал (активная компонента), проводящую сажу (SuperP) и связующее вещество (поливинилиденфторид, PVDF, battery-grade) в соотношении 60:30:10. Затем добавляли N-метилпирролидон. Полученную смесь наносили на графитизированную алюминиевую фольгу с помощью аппликатора (толщина намазки – 150 мкм). Образцы высушивали в сушильном шкафу при температуре 100 °C в течение суток. Далее образцы прокатывали на вальцах для улучшения контакта между намазкой и алюминиевой подложкой. Затем выбивали электроды, средняя массовая загрузка готовых электродов составила 1.01 мг/см².

Для исследования электрохимических характеристик материала собирались дисковые литий-ионные аккумуляторы CR2032 (аккумуляторы монетного типа). Сборка проводилась в атмосфере аргона в перчаточном боксе. Противоэлектродом служила литиевая фольга. Электроды были разделены сепаратором Cellgard, в качестве электролита использовался 1 M LiPF₆ в смеси EC:DMC:DEC (1:1:1).

Циклическую вольтамперометрию проводили с помощью потенциостата-гальваностата Biologic VMP-3 в диапазоне потенциалов 2.0–4.0 В и скорости развертки 0.1 мВ/с. Заряд-разрядное циклирование при постоянной и переменной плотности тока осуществляли с помощью циклера аккумуляторных батарей Neware BTS4000 в том же диапазоне потенциалов при плотности тока 0.2 А/г.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Сканирующая электронная микроскопия

Фотографии образцов с различным молярным соотношением между нанонитями пентаоксида ванадия и щавелевой кислотой при отжиге представлены на рис. 1. Средний диаметр нанонитей, а также массовые процентные соотношения между ванадием и кислородом по результатам элементного анализа представлены в табл. 1. Все образцы представляют собой многофазные образцы.

Во время отжига в атмосфере аргона происходит восстановление пентаоксида ванадия за счёт угарного газа (щавелевая кислота распадается с выделением монооксида углерода). По результатам элементного анализа видно: по мере увеличения молярной доли щавелевой кислоты при отжиге увеличивается процентное содер-

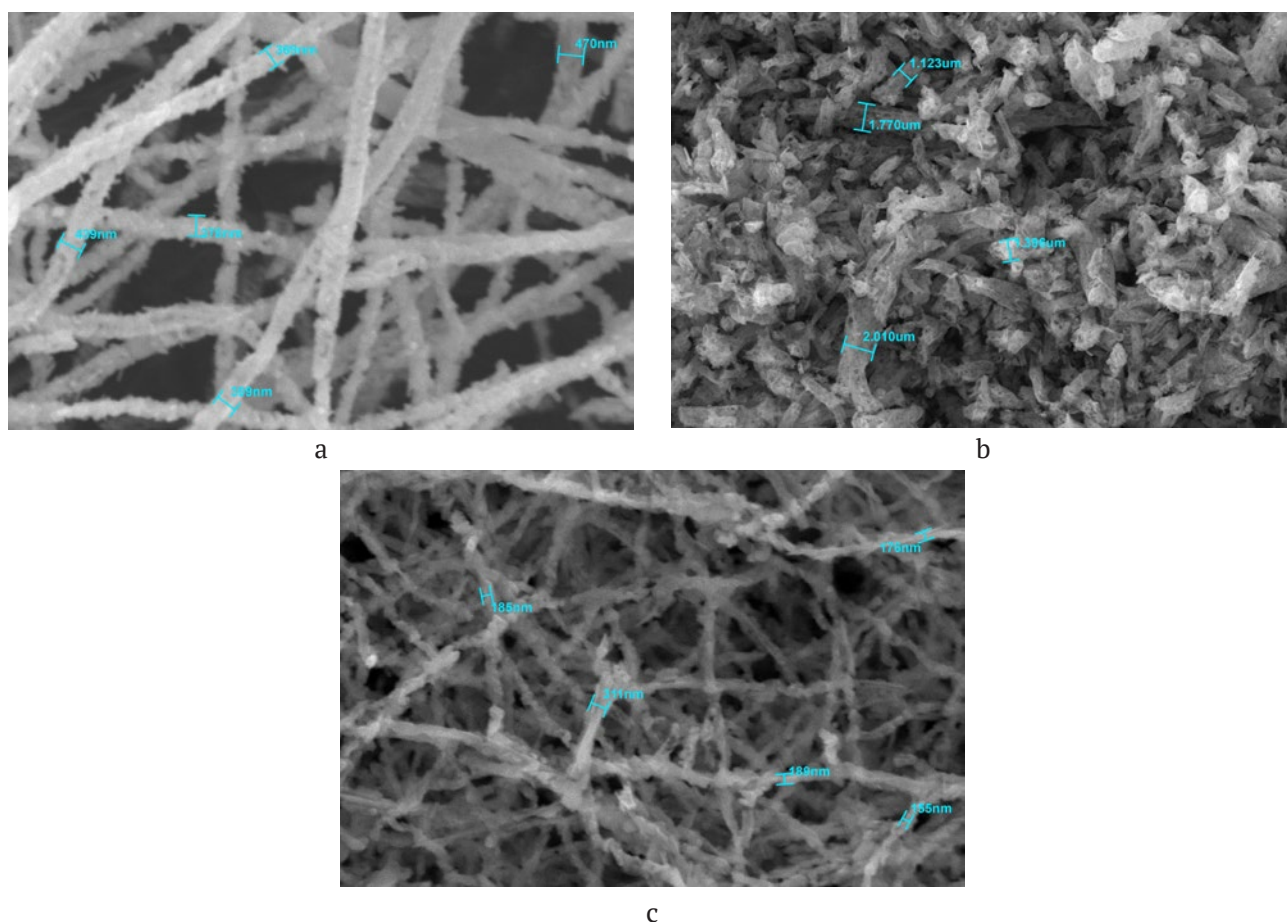


Рис. 1. Фотографии образцов с различным молярным соотношением между нанонитями пентаоксида ванадия и щавелевой кислотой, полученные на сканирующем электронном микроскопе: *a* – 2:1; *b* – 1:2; *c* – 1:3

Таблица 1. Результаты элементного анализа образцов с различным молярным соотношением между нанонитями пентаоксида ванадия и щавелевой кислотой

Молярное соотношение	Средний размер частиц, нм	Кислород, %	Ванадий, %
2:1	408	51.5	39.2
1:2	1666	30.0	67.1
1:3	281	8.8	87.2

жание ванадия, а процентное содержание кислорода уменьшается.

3.2. Рентгенофазовый анализ

Рентгенограммы образцов с различным молярным соотношением между нанонитями пентаоксида ванадия и щавелевой кислотой при отжиге показаны на рис. 2. По результатам рентгенофазового анализа образцы представляют собой смесь оксидов ванадия (V_2O_5 , VO_2 , V_4O_9 , V_6O_{13}) в различных соотношениях. Для образцов с молярным соотношением 2:1 и 1:2 было определено количественное соотношение между фазами, которое представлено в табл. 2. Для

образца с молярным соотношением 1:3 определить количественное соотношение не удалось, поскольку отсутствуют структурные данные по некоторым из карточек оксидов ванадия. По результатам рентгенограммы для третьего образца можно утверждать, что преобладающими фазами являются V_6O_{13} и VO_2 . По мере увеличения молярной доли щавелевой кислоты при отжиге процентное содержание пентаоксида ванадия уменьшается, а диоксида возрастает.

3.3. Электрохимические исследования

Вольтамперограммы образцов с различным молярным соотношением между нанонитями

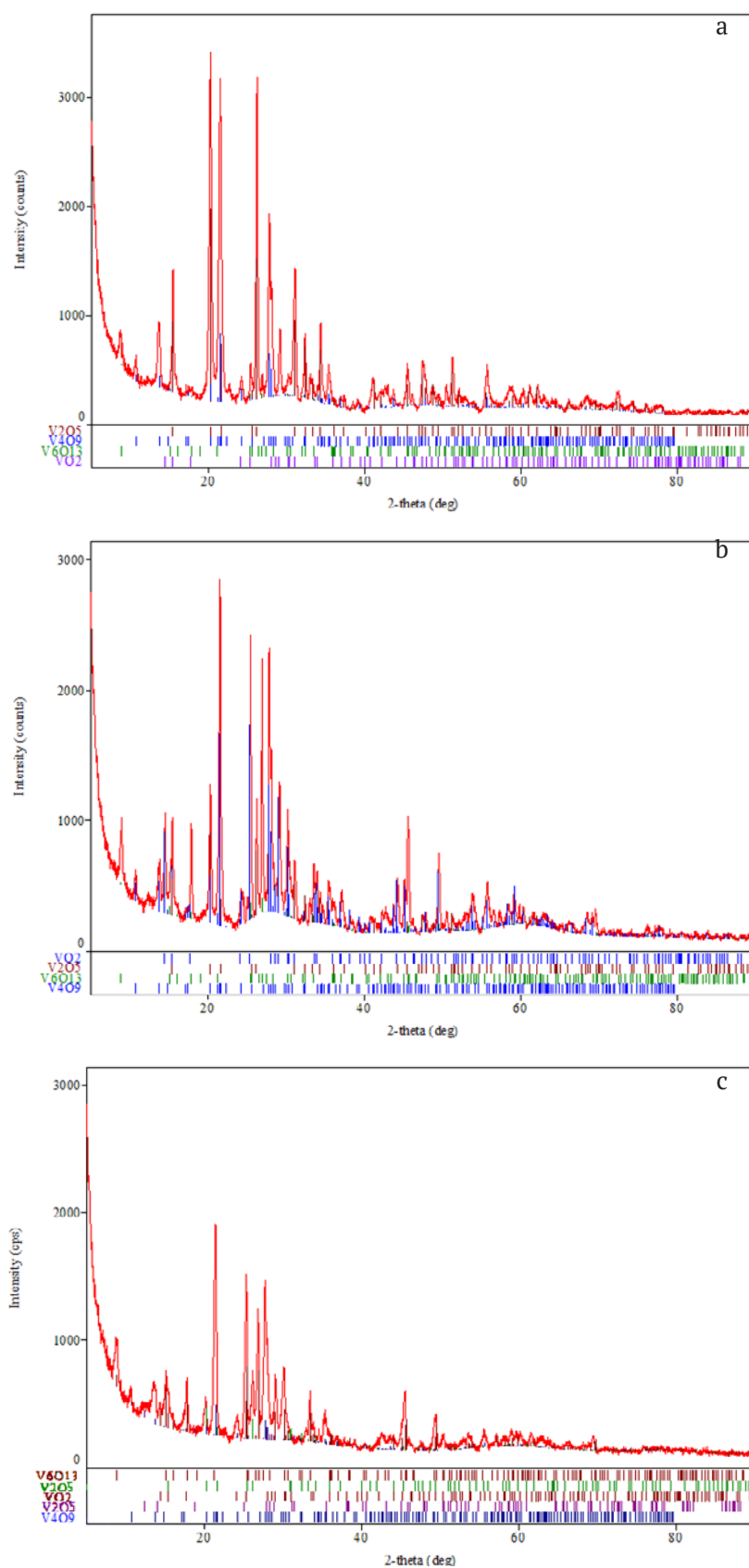


Рис. 2. Рентгенограммы образцов с различным молярным соотношением между нанонитями пентаоксида ванадия и щавелевой кислотой: а – 2:1; б– 1:2; с – 1:3

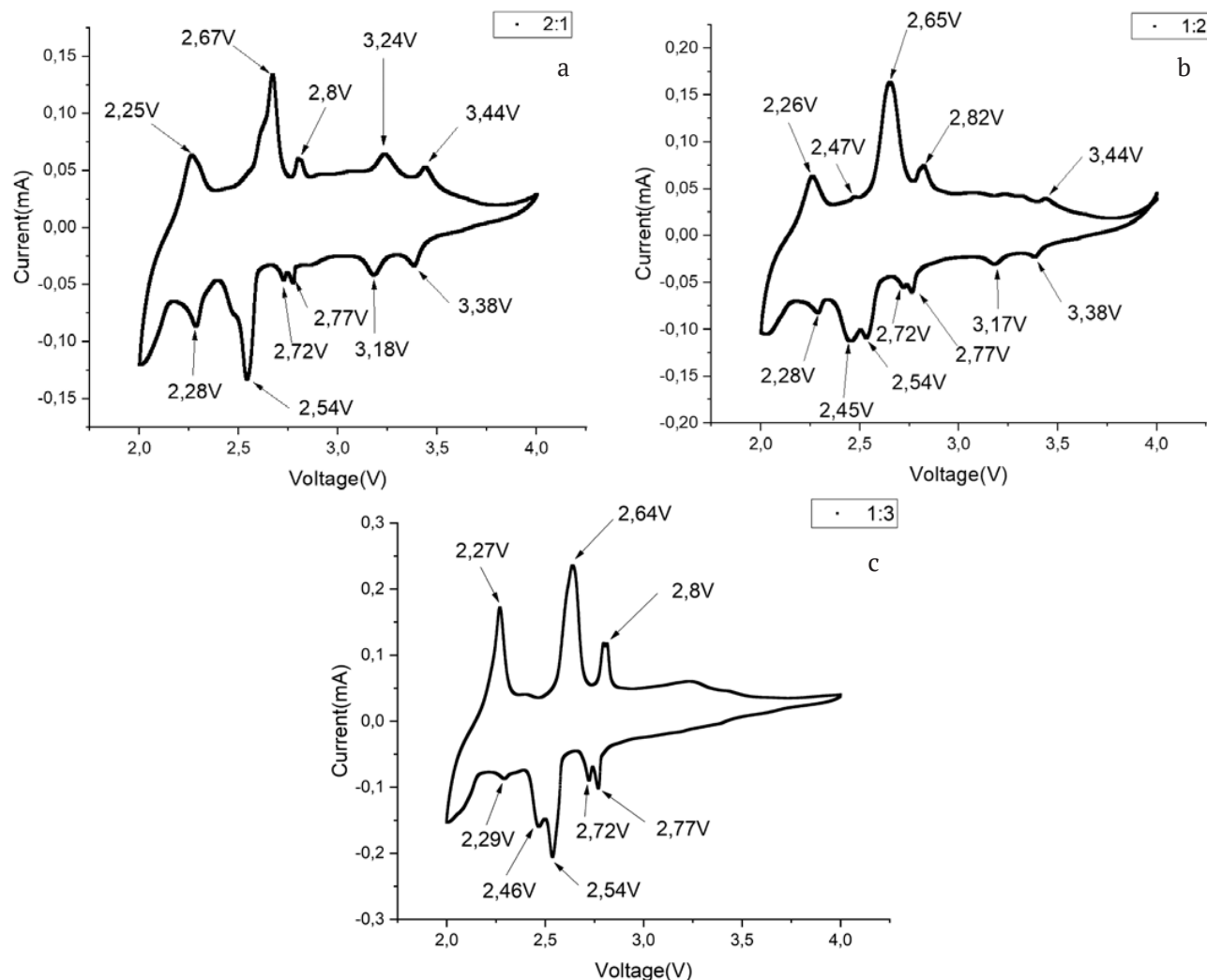
Таблица 2. Количественный фазовый состав образцов с различным молярным соотношением между нанонитями пентаоксида ванадия и щавелевой кислотой

Молярное соотношение	V_2O_5 , % ICDD 01-085-0601	VO_2 , % ICDD 01-084-7141	V_4O_9 , % ICDD 01-079-7317	V_6O_{13} , % ICDD 01-072-1278
2:1	43.94	4.2	39.96	11.89

пентаоксида ванадия и щавелевой кислотой при отжиге представлены на рис. 3. Вольтамперограммы снимались в стандартном для материала диапазоне 2.0–4.0 В против Li^+ . Как и ожидалось для многофазных материалов, на графике наблюдается большое количество пиков. Пики ~2.67 В и ~2.54 В относятся к VO_2 , пики ~3.44 В, ~3.38 В, ~3.24 В, ~3.18 В, ~2.25 В и ~2.28 В – к V_2O_5 , остальные пики – к другим модификациям оксидов ванадия (V_3O_4 , V_6O_{13}) [5–11]. При увеличении доли щавелевой кислоты при отжиге уменьшается интенсивность пиков, относящихся к пен-

таоксиду ванадия, и растет интенсивность пиков, соответствующих VO_2 и V_6O_{13} . В образце с молярным соотношением 1:3 между нанонитями пентаоксида ванадия и щавелевой кислотой при отжиге соответственно пики пентаоксида ванадия практически отсутствуют.

Результаты длительного циклирования заряд-разряда материалов представлены на рис. 4. Как и предполагалось, при увеличении в нанонитях концентрации ионов V^{4+} уменьшается начальная удельная ёмкость, что согласуется с литературными данными [6, 7, 12–14]. Однако, во-

**Рис. 3.** Вольтамперограммы образцов с различным молярным соотношением между нанонитями пентаоксида ванадия и щавелевой кислотой: а – 2:1; б – 1:2; в – 1:3

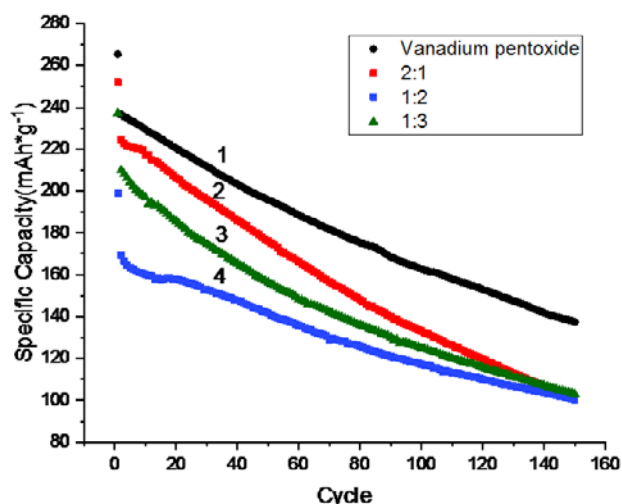


Рис. 4. Зависимость удельной ёмкости образцов с различным молярным соотношением между нанонитями пентаоксида ванадия и щавелевой кислотой при отжиге от порядкового номера цикла заряда-разряда: 1 – чистый пентаоксид ванадия; 2 – 2:1; 3 – 1:3; 4 – 1:2

преки ожиданиям, материал не становится более стабильным. У образца с молярным соотношением между нанонитями пентаоксида ванадия и щавелевой кислотой при отжиге 3:1 начальная ёмкость снова возрастает. Это может быть связано с большей стехиометричностью материала (в материале преобладают диоксид ванадия и очень близкая к нему фаза V_6O_{13}). После первого цикла все материалы теряют около 11–12 % от своей первоначальной удельной ёмкости. Это может быть связано с протеканием необратимых процессов, а также первоначальной перестройкой материала. После 50 циклов заряда-разряда материалы теряют порядка 15–20 % своей удельной ёмкости по отношению к ёмкости второго цикла. Потери ёмкости после 100 циклов заряда-разряда составили: 31 % – нанонити пентаоксида ванадия, 43.2 % – материал с молярным соотношением между нанонитями пентаоксида ванадия и щавелевой кислотой при отжиге 2:1, 29.9 % – материал с молярным соотношением между нанонитями пентаоксида ванадия и щавелевой кислотой при отжиге 1:2, 37.6 % – материал с молярным соотношением между нанонитями пентаоксида ванадия и щавелевой кислотой при отжиге 1:3.

4. Заключение

Синтезированы катодные материалы, состоящие из смеси оксидов ванадия с различным соотношением между фазами. Все полученные

материалы продемонстрировали существенное снижение удельной ёмкости в процессе циклирования. По мере увеличения в нанонитях концентрации ионов V^{4+} начальная удельная ёмкость материала ниже по сравнению с нанонитями пентаоксида ванадия. Увеличение концентрации ионов V^{4+} не привело к повышению стабильности в ходе длительного циклирования.

Для достижения стабильности, по всей видимости, недостаточно одного лишь контроля степени восстановления V_2O_5 . Для решения этой задачи в будущих исследованиях перспективным будет использовать комбинированные подходы модификации структуры, такие как совместное применение восстановления и легирования посторонними катионами, что потенциально позволит получить материал с высокой циклической стабильностью.

Заявленный вклад авторов

Шарлаев А. С. – проведение исследования, развитие методологии, написание текста, итоговые выводы. Березина О. Я. – научное руководство, развитие методологии, редактирование текста. Волков Ф. С. – проведение исследования. Елисеева С. Н. – научное руководство, методология электрохимического исследования, редактирование текста.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Zhang X., Sun X., Li X., Hu X., Cai S., Zheng C. Recent progress in rate and cycling performance modifications of vanadium oxides cathode for lithium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*. 2021;59: 343–363. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.11.022>
2. Armer C. F., Yeoh J.S., Li X., Lowe A. Electrospun vanadium-based oxides as electrode materials. *Journal of Power Sources*. 2018;395: 414–429. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.076>
3. Шарлаев А. С., Березина О. Я., Кондратьев В. В., Колобова Е. Н. Материалы на основе нановолокон оксида ванадия для электродов электрохимических источников энергии. *Электрохимия*. 2022;58(5): 226–233. <https://doi.org/10.31857/S0424857022050103>
4. Zhong S., Zou Z., Lv S., ... Rao J. V_6O_{13} nanosheets self-assembled into 3D hollow microflowers for long-life and high-rate Li-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;903: 163845. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163845>

5. Шарлаев А. С. Березина О. Я., Кондратьев В. В., Елисеева С. Н., Праслов Н. А., Ларионов Д. Н. Катодный материал литий-ионного аккумулятора на основе нанонитей из смеси фаз оксидов ванадия. *Письма в журнал технической физики*. 2024;50(12): 12–14. <https://doi.org/10.61011/PJTF.2024.24.59429.6590k>
 6. Subramaniam C. M., Kuhn A., Gonzalez E. G., Guerrero-Perez O., Rodriguez-Castellon E., Garcia-Alvarado F. Cost effective synthesis of 3-dimensional V_4O_9 : a promising high-capacity lithium cathode. *Catalysis Today*. 2024;429: 114507. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114507>
 7. Fei H., Lin Y., Wei M. Facile synthesis of V_6O_{13} microflowers for Li-ion and Na-ion battery cathodes with good cycling performance. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2014;425: 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.03.028>
 8. Khan Z., Singh P., Ansari S. A., Manippady S. R., Kaiswal A., Saxena M. VO_2 nanostructures for batteries and supercapacitors: a review. *Small*. 2020;17(4): 2006651. <https://doi.org/10.1002/sml.202006651>
 9. Li S., Liu G., Liu J., ... Han M. Carbon fiber cloth@ VO_2 (B): excellent binder-free flexible electrodes with ultrahigh mass-loading. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016;4(17): 6426–6432. <https://doi.org/10.1039/C6TA00728G>
 10. Pan A. Wu H. B., Yu L., Zhu T., Lou X. W. Synthesis of hierarchical three-dimensional vanadium oxide microstructures as high-capacity cathode materials for lithium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012;4(8): 3874–3879. <https://doi.org/10.1021/am3012593>
 11. Zou Z., Zhang Z., Li S. A review of the preparation and performance improvement of V_6O_{13} as a cathode material for lithium-ion batteries. *Materials Technology*. 2020;35(5): 300–315. <https://doi.org/10.1080/10667857.2019.1678858>
 12. Liu X., Li B., Yao L., Wang P., Kong X., Zhang Y. Flower-like $VO_2(B)$ @C structure: high rate capacity and stability as lithium-ion batteries. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2019;19: 4052–4057. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16325>
 13. Dai L., Gao Y., Cao C., ... Liu Y. VO_2 (A) nanostructures with controllable feature sizes and giant aspect ratios: one-step hydrothermal synthesis and lithium-ion battery performance. *RSC Advances*. 2012;2: 5265–5270. <https://doi.org/10.1039/C2RA20587D>
 14. Senguttuvan P., Lee E., Key B., Johnson S. C. Synthesis, structural and electrochemical properties of V_4O_9 cathode for lithium batteries. *Frontiers in Chemistry*. 2023;11: 1161053. <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1161053>
- Информация об авторах**
- Шарлаев Андрей Сергеевич*, старший преподаватель кафедры общей физики, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0001-9012-5306>
sharlaev-andrew@yandex.ru
- Березина Ольга Яковлевна*, к. ф.-м. н., доцент кафедры общей физики, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0003-4055-5759>
berezina@petsu.ru
- Волков Филипп Сергеевич*, аспирант кафедры электрохимии, Санкт-Петербургский государственный университет (Санкт-Петербург, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0002-7214-499X>
Sokkorat@gmail.com
- Елисеева Светлана Николаевна*, к. х. н., доцент кафедры электрохимии, Санкт-Петербургский государственный университет (Санкт-Петербург, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0003-2015-2151>
svetlana.eliseeva@spbu.ru
- Поступила в редакцию 03.09.2025; одобрена после рецензирования 25.10.2025; принята к публикации 07.11.2025; опубликована онлайн 25.09.2026.