

УДК 544.6

## СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТНИХ КАТОДІВ НА ОСНОВІ ВАНАДАТУ ЗАЛІЗА ТА ПОЛІПІРОЛУ ДЛЯ ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

Я. Ковалишин\*, М. Коров'яков

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
\*e-mail: yaroslav.kovalyshyn@lnu.edu.ua*

Синтезовано електроактивні матеріали FeVO<sub>4</sub>-поліпірол-графіт, досліджено вплив умов синтезу та порядку змішування компонентів на їх властивості як електроактивних матеріалів позитивних електродів літєвих джерел струму. З'ясовано, що найкращі результати можна отримати за поетапного синтезу компонентів електроактивного матеріалу та введенні струмопровідного додатка на останньому етапі. Оптимальним підходом синтезу електроактивного матеріалу є синтез ванадату заліза та диспергування його в 50 % водному розчині перхлорату магнію з наступним синтезом поліпіролу і додаванням графіту на останньому етапі.

*Ключові слова:* ванадат заліза, поліпірол, електроактивний матеріал, літєві джерела струму.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6501.326>

### 1. Вступ

З розвитком технології зростають також стандарти і потреби в ефективних, дешевих та безпечних для екології пристроях для зберігання енергії. Літій-іонні батареї розвиваються та виявляють ефективність уже понад 30 років, але їх вивчення ще досі є перспективною темою для сучасних досліджень [1, 2]. Від вибору матеріалу позитивного електрода дуже сильно залежать характеристики джерела струму [3]. Катоди, які застосовують у комерційних літєвих елементах, зазвичай містять інтеркаляційні сполуки (наприклад, LiCoO<sub>2</sub>, LiFePO<sub>4</sub>). Хоча ці сполуки забезпечують у реакції хорошу оборотність, вони мають обмежену електричну ємність, яка визначається кількістю доступних для іонів літію місць у структурі [4]. Основними типами матеріалів для позитивного електрода в комерційному виробництві є олівінові матеріали (наприклад, LiFePO<sub>4</sub>), шпінельні матеріали (наприклад, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) та шаруваті матеріали (наприклад, LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub>) [5]. Оксиди, що містять ванадій і мають шарувату структуру, є одними з найбільш привабливих завдяки відповідності вимогам стабільності фаз, екологічності, економічності та високій продуктивності [6]. Як електроактивні матеріали катода літєвих ХДС також широко досліджують різноманітні неорганічні та полімерні матеріали. З органічних матеріалів найчастіше використовують полімери з системою спряжених зв'язків, які володіють багатьма специфічними властивостями, зокрема електричною провідністю та здатністю до оборотних редокс-перетворень [7].

Цей клас матеріалів володіє такими перевагами, як дешевизна, простота синтезу, низька чутливість до забруднень, екологічність та ін. До електроактивних полімерів, які застосовують під час виготовлення літєвих джерел струму, належать: поліацетилен, поліпірол, поліанілін, полікарбазол, полііндол, їх похідні та ін. Електроактивні полімери найчастіше використовують у матеріалах для виготовлення позитивно зарядженого електрода. Також широко досліджують композитні електроактивні матеріали на основі неорганічних сполук та електроактивних полімерів зі структурою типу ядро-оболонка, в яких частинка оксиду, сульфїду тощо покривається шаром полімеру [8]. При цьому відбувається збільшення ефективної площі поверхні неорганічного матеріалу. Полімерний шар завдяки високій пористості полегшує та пришвидшує транспорт іонів у матеріалі електрода, що відображається у зростанні струмів заряду та розряду елемента. Електроактивний полімер може брати участь у електрохімічних редокс-процесах під час заряду-розряду елемента. Також шар полімеру запобігає агрегації неорганічних часточок під час експлуатації ХДС. Як наслідок, ємнісні характеристики джерел струму збільшуються та залишаються стабільнішими за багатократних циклів заряду-розряду, покращується оборотність реакції. Також на структуру та морфологію впливає зміна та порядок змішування реагентів під час синтезу та пошук його оптимальних умов [9, 10].

Низька вартість, мала токсичність та привабливі потенційні електрохімічні характеристики  $\text{FeVO}_4$  роблять його перспективним для дослідження та застосування в літій-іонних акумуляторах. Пошук нових методів оптимізації умов синтезу з метою одержання аморфних матеріалів з оптимізованою структурою  $\text{FeVO}_4$  може покращити його електрохімічні характеристики.

## 2. Матеріали та методика експерименту

У дослідженнях використовували літій металічний (технічно чистий), пірол (Sigma-Aldrich, reagent grade, 98 %, без подальшої очистки), метаванадат натрію  $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.), нітрат заліза (III)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.), пероксодисульфат натрію  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (х.ч.), натрію гідроксид  $\text{NaOH}$  (х.ч.), графіт марки ABG-81 "Superior Graphite".

Для синтезу електроактивного матеріалу позитивного електрода елемента 1 18,18 г  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  розчиняли в 20 мл води за кімнатної температури. 1,706 г  $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  змішували з 0,864 г  $\text{NaOH}$  і розчиняли в 40 мл води, далі розчин доводили до кипіння. Розчини зливали за постійного перемішування, одразу додаючи 0,48 мл піролу та 0,330 г графіту, 10 хв перемішували та поміщали в герметичний реактор на 24 год за температури 140 С. Значний мольний надлишок іонів  $\text{Fe}^{3+}$  запобігав утворенню інших форм ванадатів заліза, а також виконував роль окисника під час полімеризації піролу. Теоретичний вихід  $\text{FeVO}_4 = 1,846$  г, що становить 70 % маси електроактивного матеріалу. Маса взятого для синтезу піролу становить 17,5 %, маса графіту – 12,5 % від сумарної маси ванадату заліза (теоретичний вихід), піролу та графіту. Реакційну суміш перемішували протягом 3 год, відфільтровували через 24 год після початку синтезу. Висушували у вакуумній пічці за температури 70 °С та тиску 0,01 атм.

Під час синтезу електроактивного матеріалу позитивного електрода елемента 2 загалом було використано ту саму методику, що й для елемента 1. Відмінність полягала в тому, що нітрат феруму був узятий у набагато меншій кількості – 6,06 г  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , а для забезпечення окиснювальної конденсації піролу було взято пероксидисульфат у молярному надлишку 1,2 щодо піролу. Також графіт було додано в суміш через 0,5 год після початку реакції.

Для синтезу електроактивного матеріалу позитивного електрода елемента 3 замість ортованадату натрію, який утворювався під час взаємодії  $\text{NaVO}_3$  та  $\text{NaOH}$ , було використано ортованадат літію, який утворювався за розчинення 1,09 г  $\text{V}_2\text{O}_5$  та 0,86 г  $\text{LiOH}$  у воді. Решта процедур була така сама, як і за синтезу електроактивного матеріалу для елемента 2.

Під час отримання електроактивного матеріалу позитивного електрода елемента 4 спочатку окремо синтезували ванадат заліза. Синтез ванадату заліза виконували 12 год за температури  $140^\circ\text{C}$  у герметичному реакторі, синтезований матеріал відфільтровували та висушували. Після цього його диспергували в 50 мас. % водному розчині перхлорату магнію, далі в розчин додавали пірол та пероксидисульфат натрію. Реагенти додавали ті самі і в тих самих кількостях, що й за отримання електроактивного матеріалу елемента 3.

Позитивні електроди виготовляли шляхом напресовування електроактивного матеріалу на нікелеву сітку за тиску  $250 \text{ кг/см}^2$ . Розміри електрода  $2 \times 4 \text{ см}$ .

Літій для негативного електрода попередньо механічно очищали, промивали спиртом та бензолом від залишків масла, в якому зберігався метал, далі висушували його фільтрувальним папером. Літій наносили пресуванням на латунну сітку. Розміри отриманого літійового електрода  $2 \times 4 \text{ см}$ .

Елементи виготовляли за триелектродною схемою: використовували один катод та два аноди, які розділялись пористим поліпропіленовим сепаратором, електроліт – 1 М розчин  $\text{LiClO}_4$  в суміші етиленкарбонату та пропіленкарбонату (об'ємне співвідношення 1:1). Вивчали електричні характеристики елементів, розряджаючи їх за постійного опору зовнішнього кола 300 Ом. Розрядні ємність та енергію розраховували інтегруванням кривих струм – час розряду та потужність – час розряду. Питомі характеристики наведено з розрахунку на 1 г електроактивного матеріалу.

### 3. Результати досліджень та їх обговорення

Під час синтезу електроактивного матеріалу елемента 1 було використано надлишок солі заліза, достатній для синтезу ванадату заліза та окиснення піролу до поліпіролу. Результати дослідження розрядних характеристик сконструйованого елемента наведено на рис. 1, в табл. 1.

Виконати перезаряд елемента не вдалося. Розрядні характеристики елемента є низькі, також він характеризується великим внутрішнім опором. Розрядні струм та напруга швидко спадають, на відповідних графіках немає областей плато. Великий внутрішній опір, очевидно, зумовлений тим, що графіт додавали до реакційної суміші одночасно з рештою реагентів. Тому під час отримання електроактивного матеріалу його поверхня могла покриватись поліпіролом та ванадатом заліза, які мають низьку електричну провідність. Як наслідок, електропровідність синтезованого матеріалу була низька, що й зумовило великий внутрішній опір елемента. Велика кількість нітрату заліза у розчині могла призвести до його гідролізу

та утворення гідроксиду заліза під час нагрівання реакційної суміші. Це призвело до відкладення його на поверхні частинок синтезованого матеріалу, подальшого збільшення опору матеріалу та погіршення його електричних характеристик.

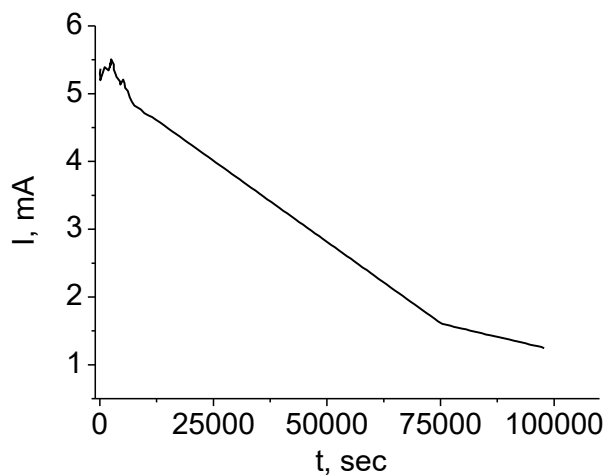


Рис. 1. Залежність сили струму від часу розряду елемента 1

Fig. 1. Dependence of the current strength on the discharge time of element 1

Розрядні характеристики елемента 1

Таблиця 1

Discharge characteristics of element 1

Table 1

Цикл	Q, mA*год	Q <sub>шт</sub> , mA*год/г	W, мВт*год	W <sub>шт</sub> , мВт*год/г	r, Ом
Розряд	97,54	39	80,8	32,32	300

Тому за синтезу наступного матеріалу було зменшено кількість нітрату заліза до 1,25-кратного молярного надлишку стосовно кількості ортованадату натрію, а для окиснення піролу було використано пероксидисульфат натрію. Графіт додавали пізніше. Результати досліджень відповідного джерела струму наведено на рис. 2 та в табл. 2.

Напряга розімкнутого кола сконструйованого елемента 3,55 В. Для елемента 2 простежується суттєве зменшення внутрішнього опору та деяке зростання розрядних характеристик. Порівняно з попереднім елементом розрядна ємність збільшилась майже в 1,5 рази, а розрядна потужність – у два рази. На розрядній кривій простежується слабо виражене плато близько 2 В. Виконати перезаряд елемента також не вдалося внаслідок різкого зростання напруги за спроби перезаряду. Тим не менше, пізніше додавання графіту дозволило покращити електропровідність синтезованого матеріалу.

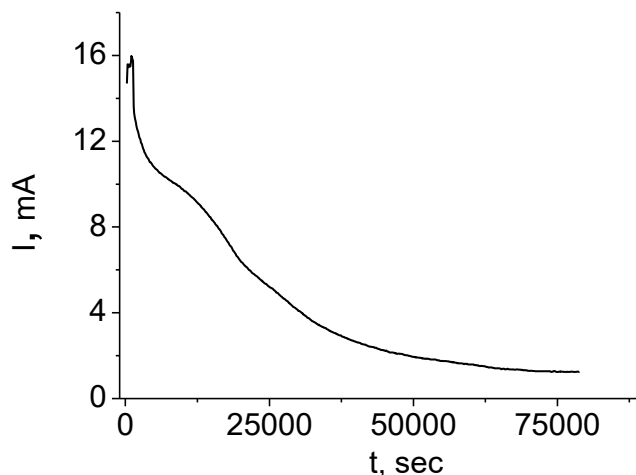


Рис. 2. Залежність сили струму від часу розряду елемента 2  
Fig. 2. Dependence of the current strength on the discharge time of element 2

Розрядні характеристики елемента 2

Таблиця 2

Discharge characteristics of element 2

Table 2

Цикл	Q, mA*год	Q <sub>пит.</sub> , mA*год/г	W, мВт*год	W <sub>пит.</sub> , мВт*год/г	г, Ом
Розряд	95,99	44,11	138,69	63,95	46,4

З метою подальшого покращення властивостей електроактивного матеріалу було вирішено зменшити кількість сторонніх іонів у реакційній суміші. Ванадат натрію було замінено ванадатом літію, який синтезували з оксиду ванадію (V) та гідроксиду літію у водному розчині за нагрівання до температури кипіння. Розрядну криву відповідного елемента 3 зображено на рис. 3, а його розрядні характеристики – в табл. 3.

Розрядна ємність елемента 3 дещо зросла порівняно з елементом 2. Напруга розімкнутого кола елемента 3 становила 3,63 В. Під час розряду джерела струму спостерігалось плато напруги близько 1,7 В. Розрядна потужність є низькою у зв'язку з великим внутрішнім опором елемента. Було зроблено спробу перезаряду, однак за прикладеної зарядної напруги 4,5 В струм заряду протягом 7 год зменшився приблизно з одного міліамперу до 0,5 мА. Причиною незадовільних характеристик елементів 2 та 3 може бути те, що під час синтезу використовували незначний надлишок (25 %) нітрату заліза (III). Це може бути причиною утворення гідроксиду заліза під час гідротермічного синтезу. Гідроксид заліза може покривати частинки твердих компонентів, збільшуючи внутрішній опір матеріалу, та перешкоджати дифузії йонів літію. Тому в наступному синтезі використано двократний надлишок ванадату літію порівняно з кількістю нітрату заліза.

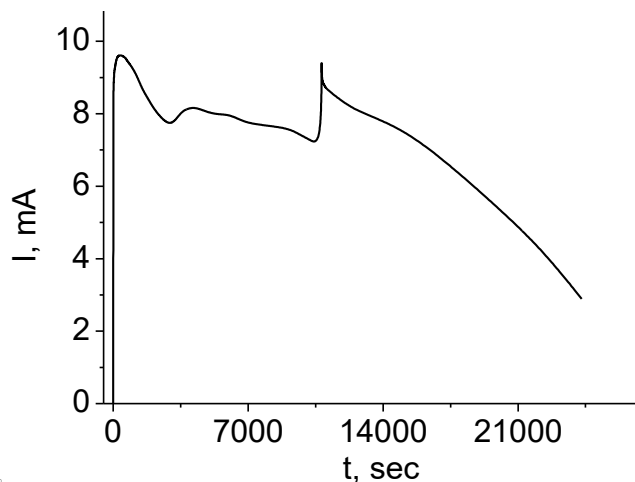


Рис. 3. Залежність сили струму від часу розряду елемента 3  
 Fig. 3. Dependence of the current strength on the discharge time of element 3

Розрядні характеристики елемента 3

Таблиця 3

Discharge characteristics of element 3

Table 3

Цикл	Q, mA*год	Q <sub>пит.</sub> , mA*год/г	W, мВт*год	W <sub>пит.</sub> , мВт*год/г	r, Ом
Розряд	76,84	47,05	47,64	29,17	195,2

Крім того, спершу синтезували ванадат заліза, який промивали водою та висушували. Після цього ванадат заліза диспергували в 50 % водному розчині перхлорату магнію, в розчин додавали пірол та пероксидисульфат натрію. Таким чином, у розчин забезпечувався великий надлишок перхлорат-іонів порівняно з кількістю інших аніонів. Тому поліпірол міститиме у своєму складі як аніоні-допанти переважно іони перхлорату. Завдяки цьому суттєво зменшиться ймовірність утворення нерозчинних солей літію (наприклад, сульфатів, нітратів) під час роботи елемента, що, своєю чергою, сприятиме зменшенню внутрішнього опору. Синтез поліпіролу тривав 1 год, після цього в суміш додавали графіт, перемішували, фільтрували та висушували. Результати досліджень елемента наведено рис. 4. та в табл. 4.

Напряга розімкнутого кола елемента 4 становить 3,66 В. Сконструйований елемент виявив добрі розрядні характеристики, характеризується високими розрядними ємністю та потужністю. Внутрішній опір елемента є доволі низьким. На розрядній кривій у області розрядних напруг 2,5–2,3 В простежується незначне плато, на якому напруга спадає повільно. Судячи з кількості електрики, отриманої за розряду у цій області, тут відбувається інтеркаляція одного атома літію з розрахунку на одну структурну одиницю FeVO<sub>4</sub>. Надалі напруга розряду зменшується швидше.

Розряд елемента завершено за розрядної напруги 1 В. На основі кількості електрики, отриманої за розряду елемента, з'ясовано, що при цьому ванадат заліза відновився до сполуки  $\text{Li}_{2,56}\text{FeVO}_4$ . Виконати перезаряд елемента не вдалося, причина цього, очевидно, полягає у необоротному включенні іонів літію у ванадат заліза.

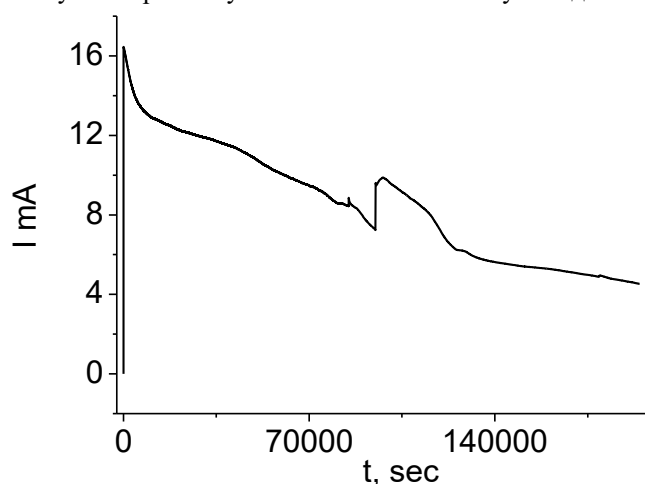


Рис. 4. Залежність сили струму від часу розряду елемента 4  
Fig. 4. Dependence of the current strength on the discharge time of element 4

Розрядні характеристики елемента 4

Таблиця 4

Discharge characteristics of element 4

Table 4

Цикл	Q, МА*год	Q <sub>штп</sub> , МА*год/г	W, мВт*год	W <sub>штп</sub> , мВт*год/г	r, Ом
Розряд	459,50	281,38	871,87	533,9	33,7

#### 4. Висновки

Досліджено вплив умов одержання електроактивних матеріалів типу ванадат–поліпірол–графіт на розрядні характеристики літійових джерел струму. Визначено, що найкращі результати можна отримати за поетапного синтезу компонентів електроактивного матеріалу та введення струмопровідного додатка на останньому етапі. У такому випадку спершу синтезували ванадат заліза. Після цього ванадат заліза диспергували в 50 % водному розчині перхлорату магнію. Таким чином, у розчині забезпечувався великий надлишок перхлорат-іонів порівняно з кількістю інших аніонів. Тому синтезований на наступному етапі поліпірол міститиме у своєму складі як аніони-допанти переважно перхлорат іони. Завдяки цьому суттєво зменшиться ймовірність утворення нерозчинних у органічному розчиннику електроліту солей літію під час роботи елемента. Це, своєю чергою, сприятиме зменшенню внутрішнього опору джерела струму. Додавання графіту на останньому

етапі дає змогу уникнути покриття графітових часточок шаром малопровідного компонента. Це дає їм можливість сформувати в матеріалі тримірну струмопровідну структуру.

### 5. Подяка

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (номер державної реєстрації держбюджетної теми: 0123U101857 “Фізико-хімія функціональних наноматеріалів для електрохімічних систем”).

This work was partly supported by the Simons Foundation (Award Number: 1290588).

1. *Matthew Li, Jun Lu, Zhongwei Chen, Khalil Amine*. Review: 30 years of lithium-ion batteries // *Adv. Mat.* 2018. Vol. 30, Iss. 33. P. 1800561.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201800561>
2. *Hailin Zhang, Hongbin Zhao, Muhammad Arif Khan*, et al. Recent progress in advanced electrode materials, separators and electrolytes for lithium batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2018. Vol. 6. P. 20564–20620.  
DOI: <https://doi.org/10.1039/C8TA05336G>
3. *Pu Hu, Lintao Dou, Tao Huang, Aishui Yu*. Chapter 5. Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // *In Rechargeable Ion Batteries: Materials, Design and Applications of Li-Ion Cells and Beyond*. Editor(s): R. Kumar, Katerina Aifantis, Pu Hu. John Wiley & Sons, Ltd. 2023. P. 105–126. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527836703.ch5>
4. *Moti Ram*. Electrical relaxation in the compound:  $\text{LiFeVO}_4$ . *Mater. Chem. Phys.* 2008. Vol. 109, Iss. 2, 3. P. 465–468. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.12.020>
5. *Wang, X., Meng, X. B.* Surface modifications of layered  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  cathodes via atomic and molecular layer deposition // *Rare Met.* 2023. Vol. 42. P. 2121–2156.  
DOI: <https://doi.org/10.1007/s12598-022-02243-3>
6. *Dedy Setiawan, Hyojeong J. Kim, Jeyne Lyoo*, et al. Novel layered iron vanadate as a stable high-voltage cathode material for nonaqueous magnesium-ion batteries // *Chem. Eng. J.* 2023. Vol. 474. P. 145596.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145596>
7. *Zhu T., Sternlicht H., Ha Y.* et al. Formation of hierarchically ordered structures in conductive polymers to enhance the performances of lithium-ion batteries // *Nat. Energy*. 2023. Vol. 8. P. 129–137. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41560-022-01176-6>
8. *Haiyan Yan, Gai Zhang, Yongfei Li*. Synthesis and characterization of advanced  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  nanocrystals@conducting polymer PEDOT for high energy lithium-ion batteries // *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 393. P. 30–36.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.156>
9. *Yang Renjie, Tingting Yu, and Xiangyu Zhao*. Polypyrrole-coated iron oxychloride cathode material with improved cycling stability for chloride ion batteries // *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 788. P. 407–412.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.234>
10. *Chen R., Zhao T., Zhang X.* et al. Advanced cathode materials for lithium-ion batteries using nanoarchitectonics // *Nanoscale Horiz.* 2016. Vol. 1. P. 423–444.  
DOI: <https://doi.org/10.1039/C6NH00016A>



**SYNTHESIS AND ELECTRICAL CHARACTERISTICS  
OF COMPOSITE CATHODES BASED ON IRON VANADATE  
AND POLYPYRROLE FOR LITHIUM CURRENT SOURCES****Ya. Kovalyshyn<sup>\*</sup>, M. Korov'yakov***Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
<sup>\*</sup>e-mail: yaroslav.kovalyshyn@lnu.edu.ua*

The influence of the conditions for obtaining electroactive materials of the vanadate–polypyrrole–graphite type on the discharge characteristics of lithium current sources was studied. It has been established that the best results can be obtained with the step-by-step synthesis of electroactive material components and the introduction of a conductive additive at the last stage. In this case, iron vanadate was first synthesized. An excess of iron nitrate should not be used during synthesis, as it will hydrolyze to form hydroxide, which adversely affects the properties of the electroactive material. After that, iron vanadate was dispersed in a 50 % aqueous solution of magnesium perchlorate. Thus, a large excess of perchlorate ions compared to the amount of other anions was provided in the solution. Therefore, the polypyrrole synthesized at the next stage will mainly contain perchlorate ions as dopant anions. In this way, the probability of formation of lithium salts (sulfates, nitrates) insoluble in the organic solvent of the electrolyte will be significantly reduced during the operation of the element. This, in turn, will help reduce the internal resistance of the current source. The addition of graphite at the last stage avoids covering the graphite particles with a layer of low-conductivity iron vanadate and polypyrrole. This allows them to form a three-dimensional conductive structure in the material. The synthesized electroactive material was used to manufacture the positive electrode. The designed element showed good discharge characteristics, characterized by high discharge capacity and power. the element's internal resistance is quite low (33.7 Ohms). A slight plateau is observed on the discharge curve in the region of 2.5–2.3 V potentials, on which the voltage decreases slowly. In this region, one lithium atom is intercalated per  $\text{FeVO}_4$  structural unit. In the future, the discharge voltage decreases faster. The cell discharge was completed at a discharge voltage of 1 V. Based on the discharge capacity of the cell, it was determined that iron vanadate was reduced to the  $\text{Li}_{2.56}\text{FeVO}_4$  compound.

*Keywords:* iron vanadate, polypyrrole, electroactive material, lithium power sources.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2023  
Прийнята до друку 09.09.2024