

УДК 544.6

## ГІДРОТЕРМІЧНИЙ СИНТЕЗ $\text{FeVO}_4$ ТА ВИКОРИСТАННЯ КОМПОЗИТІВ НА ЙОГО ОСНОВІ ЯК КАТОДНИХ МАТЕРІАЛІВ ЛІТІЄВИХ ХДС

Я. Ковалишин<sup>1\*</sup>, І. Оранська<sup>1</sup>, Б. Остапович<sup>1</sup>, Т. Гречух<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

<sup>2</sup> Львівський торговельно-економічний університет,  
вул. Туган-Барановського, 10, 79005 Львів, Україна  
e-mail: kovalyshyn@yahoo.com

Синтезовано гідротермічним методом сполуку  $\text{FeVO}_4$  в присутності сульфанілової кислоти та приготовлено електроактивний матеріал на основі синтезованої сполуки, поліаніліну та терморозширеного графіту. Сконструйовано літєві джерела струму з катодом на основі цього матеріалу, визначено їх заряд-розрядні характеристики. Виявлено, що розрядні характеристики досліджуваних елементів є високими, однак залишається проблема ефективності їх перезаряду.

*Ключові слова:* ванадат заліза, літєві джерела струму, заряд-розрядні характеристики.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6002.357>

### 1. Вступ

Полімер-неорганічні катодні матеріали для літєвих хімічних джерел струму (ХДС), у яких частинки окиснювача інкорпоровані в структуру полімеру, є перспективними в плані можливості підвищення розрядних ємності та потужності, а також поліпшення ефективності зарядно-розрядних характеристик оборотних літєвих ХДС [1]. Детальну увагу в цьому разі варто приділяти не лише матеріалу, з якого виготовлений катод, а й впливу умов синтезу компонентів композитного катодного матеріалу на його властивості, оскільки ефективність деполяризатора визначають кількістю і швидкістю дифузії транспортваних через поверхню вглиб катода іонів, що залежатиме від розміру та будови структурних частинок композита, які формуються під час синтезу. Провідні полімери у цьому випадку можуть функціонувати як зв'язувальні та провідні матеріали, а також як електроактивний компонент [2, 3].

У цьому дослідженні  $\text{FeVO}_4$  синтезували в присутності сульфанілової кислоти, молекули якої, з одного боку, завдяки сульфогрупам можуть утворювати зв'язки з часточками ванадату заліза, з іншого, – завдяки амінофенільним групам можуть вступати в реакцію окиснювальної конденсації з молекулами аніліну під час синтезу поліаніліну. Отже, частинки окиснювача будуть не лише інкорпоровані в структуру поліаніліну, а й міцно з ним зв'язані. Крім того, передбачено, що шар молекул сульфанілової кислоти на поверхні частинок ванадату заліза запобігатиме їх агрегуванню, що дасть можливість, своєю чергою, уникнути суттєвого зменшення розрядних струмів за повторних циклів заряду-розряду елемента.

## 2. Матеріали та методика експерименту

У цьому дослідженні як електроактивну речовину позитивного електрода використовували композит на основі поліаніліну та ванадату заліза. Для проведення синтезу  $\text{FeVO}_4$  4,32 г  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  розчиняли в 120 мл води за температури 40 °С. 1,706 г  $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  змішували з 0,939 г  $\text{NaOH}$  і розчиняли в 60 мл води, отриману суміш за перемішування ввели у розчин  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і 2 г сульфанілової кислоти ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$ ) за кімнатної температури. Згодом додавали 180 мл води, розчин нагрівали до температури 120 °С, видаляючи воду дистиляцією. Після охолодження розчин розводили 100 мл води і нагрівали протягом 4 год за температури 100 °С [4].

До одержаної суспензії  $\text{FeVO}_4$  додавали перемішуючи графіт та анілін у хлорній кислоті. Масове співвідношення компонентів у реакційній суміші становить: 70 %  $\text{FeVO}_4$ , 17,5 % аніліну та 12,5 % графіту. Суміш нагрівали до температури 50 °С і за постійного перемішування додавали розчин пероксидисульфату натрію. Пероксидисульфат та хлорну кислоту взято у двократній кількості, порівняно з кількістю молей, взятого для синтезу аніліну. Одержаний електроактивний композит використано під час конструювання елемента 1. Для цього після завершення синтезу (через добу) суміш відфільтровували, багаторазово промивали етиловим спиртом та висушували за температури 60 °С і тиску 0,01 атм [5].

Позитивні електроди виготовляли шляхом нап्रेसовування електроактивного матеріалу на нікелеву сітку за тиску 250 кг/см<sup>2</sup>. Площа електрода становила 8 см<sup>2</sup>.

Літій для негативного електрода попередньо механічно очищали та промивали спиртом від залишків масла, в якому зберігався метал, далі висушували його фільтрувальним папером. Літій наносили пресуванням на латунну сітку. Площа електрода становила 8 см<sup>2</sup>.

Елементи виготовляли за триелектродною схемою: використовували один катод та два аноди, електроліт – 2 М розчин  $\text{LiClO}_4$  в суміші етиленкарбонату та пропіленкарбонату (1:1). Вивчали електричні характеристики елементів, розряджаючи їх за постійного опору зовнішнього кола 300 Ом.

## 3. Результати досліджень та їх обговорення

Зміну розрядного струму та напруги елемента 1 з часом зображено на рис. 1, 2. Проведено перезаряд джерела струму та аналіз його розрядних характеристик після заряду. Заряд-розрядні характеристики досліджуваного елемента наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Заряд-розрядні характеристики елемента 1

Table 1

Charge-discharge characteristics of element 1

Цикл	Q, мА·год	Q <sub>шт</sub> , мА·год/г	W, мВт·год	W <sub>шт</sub> , мВт·год/г	η <sub>q</sub> , %	η <sub>w</sub> , %	r, Ом
Розряд 0	8,72	2,957	10,325	3,501	–	–	188
Заряд 1	126,49	42,8	576,28	195,42			
Розряд 1	62,517	21,2	73,23	24,83	49,4	12,7	320

Q<sub>шт</sub>, W<sub>шт</sub> – розрядні ємність та енергія, віднесені до 1 (г) електроактивної суміші позитивного електрода ( $\text{FeVO}_4$  + ПАН + графіт).

Отримані результати свідчать про те, що розрядні і зарядні характеристики порівняно низькі. Це пов'язано з великою кількістю сульфанілової кислоти в електроактивному матеріалі, що утруднює участь часточок ванадату заліза в

електрохімічному процесі. Причиною цього може бути формування товстих та щільних шарів сульфанілової кислоти на поверхні ванадату заліза, а також взаємодія сульфанілової кислоти та іонів літію з утворенням нерозчинної в пропіленкарбонат-етиленкарбонатному електроліті солі. Також сульфанілова кислота може вступати у взаємодію з аніліном під час реакції окиснювальної конденсації, що призводить до збільшення імовірності обриву поліанілінового ланцюга. Це, своєю чергою, призводить до суттєвого погіршення електричних характеристик поліаніліну. Ще одним фактором є те, що йонами-допантами поліаніліну, крім перхлорат-іонів, можуть бути нітрат- та сульфат-іони, які є у реакційній суміші. Останні теж утворюють з іонами літію нерозчинні в пропіленкарбонат-етиленкарбонатному електроліті солі, що призводить до блокування електродної поверхні та різкого збільшення внутрішнього опору елемента 1.

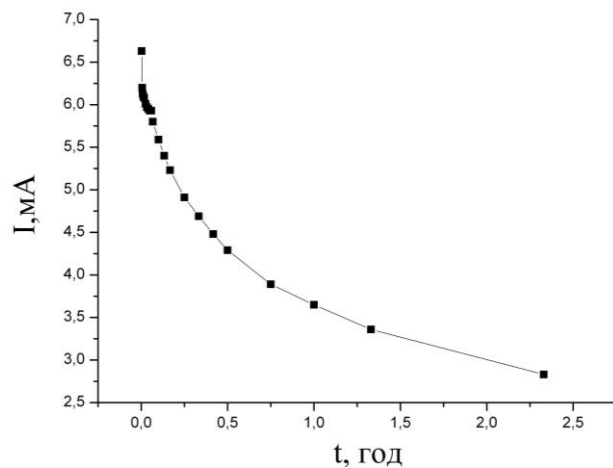


Рис. 1. Залежність сили струму від часу розряду елемента 1  
Fig. 1. Current dependence of the discharging time of element 1

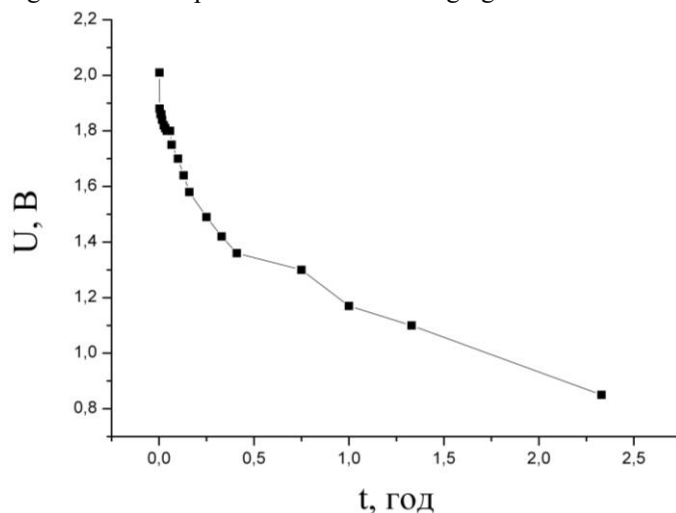


Рис. 2. Залежність напруги від часу розряду елемента 1  
Fig. 2. Voltage dependence of the discharging time of element 1

Тому за конструювання наступного елемента під час синтезу композита використано меншу кількість сульфанілової кислоти (1 г). Проведено дослідження розрядних характеристик елемента 2 за опору зовнішнього ланцюга 300 Ом. Зміну розрядного струму та напруги з часом представлено на рис. 3, 4.

Здійснено перезаряд джерела струму 2 та аналіз його розрядних характеристик після заряду. Заряд-розрядні характеристики досліджуваного елемента наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Заряд-розрядні характеристики елемента 2

Table 2

Charge-discharge characteristics of element 2

Цикл	Q, мА·год	Q <sub>шт.</sub> , мА·год/г	W, мВт·год	W <sub>шт.</sub> , мВт·год/г	η <sub>Q</sub> , %	η <sub>w</sub> , %	r, Ом
Розряд 0	260,55	74,67	541,35	155,34	–	–	16,1
Заряд 1	94,98	27,25	3639,7	1043,2			
Розряд 1	102,97	29,54	198,89	57	≈100	5,46	16,9

Q<sub>шт.</sub>, W<sub>шт.</sub> – розрядні ємність та енергія, віднесені до 1 (г) електроактивної суміші позитивного електрода (FeVO<sub>4</sub> + ПАН + графіт).

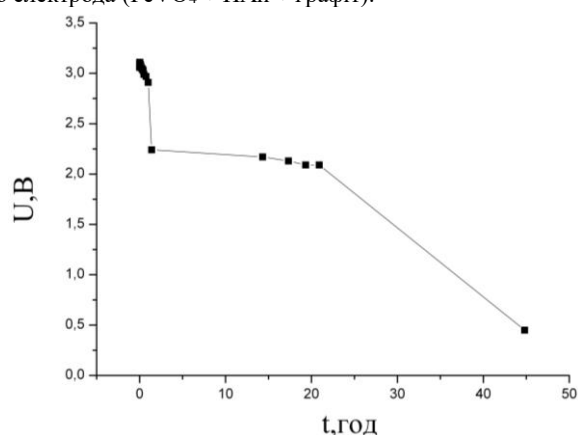


Рис. 3. Залежність сили струму від часу розряду елемента 2  
Fig. 3. Current dependence of the discharging time of element 2

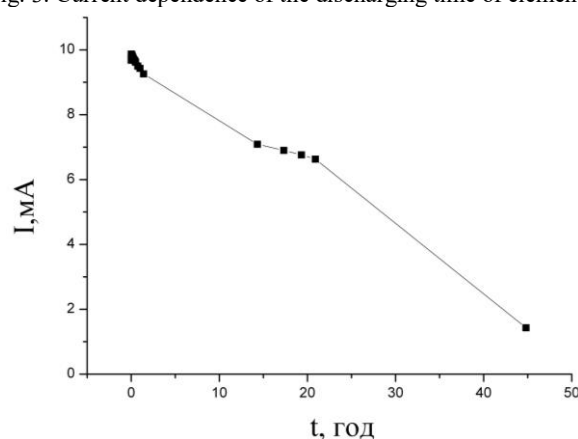


Рис. 4. Залежність напруги від часу розряду елемента 2  
Fig. 4. Voltage dependence of the discharging time of element 2

Результати досліджень свідчать про вищі розрядні характеристики елемента 2. Позитивним моментом є також те, що на отриманих залежностях простежується плато розрядних напруги та струму. Тобто після початкового спаду розрядних характеристик простежується стаціонарний перебіг електрохімічного процесу. Варто відзначити, що перезаряд елемента 2 відбувався важко, про що свідчать малі струми заряджання (1–1,5 мА). Тобто йони літію повільно дифундували з електроактивного матеріалу. Після перезаряду характеристики елемента 2 суттєво погіршились. Це свідчить про те, що не всі йони літію здатні оборотно інтеркалювати в синтезований електроактивний матеріал. Можливо це пов'язано з тим, що кількість сульфанілової кислоти була ще занадто велика і зумовлювала негативні явища, про які йшлося під час аналізу елемента 1.

#### 4. Висновки

Отримані результати свідчать про те, що розрядні характеристики сконструйованого елемента 1 відносно низькі. Це, насамперед, пов'язано з тим, що компоненти електроактивного матеріалу позитивного електрода утворюють з йонами літію нерозчинні в пропіленкарбонат-етиленкарбонатному електроліті солі, що, своєю чергою, призводить до блокування електродної поверхні та різкого збільшення внутрішнього опору елемента 1.

Результати досліджень демонструють кращі розрядні характеристики елемента 2. Перезаряд елемента 2 відбувався важко, про що свідчать малі струми заряджання. Тобто йони літію повільно дифундували з електроактивного матеріалу. Після перезаряду характеристики елемента 2 суттєво погіршились. Це свідчить про те, що не всі йони літію здатні оборотно інтеркалювати в синтезований електроактивний матеріал.

#### 5. Подяка

Представлені в даній статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках виконання науково-дослідної роботи “Нанокompозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями” (ДР № 0117U001235).

1. *Christopher A. H.* Microwave Synthesis Methods for Lithium–Ion Battery Cathodes // MScRes Thesis. University of Kent. 2015. 119 p.
2. *Hayashibara M., Eguchi M., Miura T. and Kishi T.* Lithiation characteristics of FeVO<sub>4</sub> // Solid State Ionics. 1997. Vol. 98. P. 119–125.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00107-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00107-0)
3. *Whittingham M. S.* Lithium batteries and cathode materials. // Chem. Rev. 2004. Vol. 104, No. 10. P. 4273–4275, 4278. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr020731c>
4. Pat. 2344162 (Russia). Synthesis of nanoparticles containing metal vanadate (III) / Heidelberg T., Meyer Ch., Kul I. 28.04.2004; publ. 20.01.2009 (in Russian).
5. *Kovalyshyn Ya. S., Novitsky T. I., Ostapovych B. B., Grechukh T. A.* LiFeVO<sub>4</sub> as cathode material for lithium chemical power sources // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2018. Iss. 59 (2). P. 486–490 (in Ukrainian).  
DOI: <http://dx.doi.org/10.30970/vch.5902.486>

## HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF FeVO<sub>4</sub> AND THE USE OF COMPOSITES ON THEIR BASIS AS THE CATHODE MATERIALS FOR LITHIUM POWER SOURCES

Ya. Kovalyshyn<sup>1\*</sup>, I. Orans'ka<sup>1</sup>, B. Ostapovych<sup>1</sup>, T. Grechukh<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*

<sup>2</sup>*Lviv Trade and Economic University,  
Tugan-Baranovsky Str., 10, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: kovalyshyn@yahoo.com*

The synthesis of finely divided FeVO<sub>4</sub> from aqueous solutions was carried out, iron vanadate particles were incorporated in the polyaniline matrix through the process of oxidative condensation of aniline in a suspension of FeVO<sub>4</sub> in the presence of graphite. In the first case, the content of sulfanilic acid in the initial mixture for the preparation of the composite was 2.0 g, in the second – 1.0 g. The obtained materials on the basis of FeVO<sub>4</sub> are used for making positive electrodes of lithium current sources.

Two kinds of lithium batteries were constructed and investigated. The discharge characteristics of the first element are relatively low. This may be due to the relatively higher content of sulfanilic acid on FeVO<sub>4</sub> surface in an electrically active material, which makes it difficult for vanadate particles to participate in the electrochemical process. Probably, sulfanilic acid on FeVO<sub>4</sub> surface can interact with lithium ions with producing insoluble salt. In addition to this case, nitrate and sulfate ions can be ion-dopants of polyaniline. The latter also form with lithium ions insoluble salts in propylene carbonate-ethylene carbonate electrolyte. That leads to the electrode surface blocking and leads to a sharp increase in the internal resistance of element 1.

In the case of element 2, a smaller amount of sulfanilic acid was used during the synthesis of the composite. The discharge characteristics of the second element are much higher. There is a small plateau on discharge voltage and current curves. It should be noted that the recharge of element 2 was difficult, as evidenced by small charging currents (1–1.5 mA). That is, the lithium ions slowly diffused from the electrically active material. After reloading the characteristics of element 2 significantly deteriorated. This indicates that not all lithium ions are capable of reversibly intercalating into synthesized electrically active material.

*Keywords:* iron (III) vanadate, lithium power sources, charge-discharge properties.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2018  
Прийнята до друку 23.01.2019