

Влияние введения никеля на морфологию катодного материала на основе $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$

© Щелканова Мария Сергеевна

Лаборатория химических источников тока. Институт высокотемпературной электрохимии.

УрО РАН. ул. Академическая, 20. г. Екатеринбург, 620990. Россия.

Тел.: +7 (343) 362-34-79. E-mail: shchelkanova.mariya@mail.ru

Ключевые слова: литиевые химические источники тока, катоды, литий-ванадиевые оксиды, проводимость, модифицирующие добавки.

Аннотация

Литий-ванадиевый оксид состава $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 0.3$) является перспективным катодным для химических источников тока, поскольку он способен обеспечивать высокую емкость и плотность энергии устройства, при этом $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ можно получать относительно простым способом. Основными факторами, определяющими эффективность работы катода, являются его микроструктура и величина ионной и электронной проводимости. Согласно литературным данным, в настоящее время с целью повышения характеристик катодных материалов на основе литий-ванадиевых бронз широко используется введение в их состав различных модифицирующих добавок, которые могут повлиять на размеры элементарной ячейки, размер зерна и морфологию $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, способствуя облегчению диффузии лития и повышению электронной проводимости. С этой целью в работе исследованы физико-химические свойства материалов, полученных введением в $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ катионов Ni^{2+} . Растворным методом с последующей термообработкой при 550 °C получены составы литий-ванадиевых бронз в системе $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_8$ ($x = 0, 0.10$). Методом рентгенофазового анализа аттестован фазовый состав полученных бронз. Согласно результатам, РЭМ допирование никелем позволяет, при одних и тех же условиях синтеза, получать более мелкодисперсные порошки бронзы с размером зерна менее 1 мкм. Для всех полученных составов исследована проводимость в интервале температур 25-280 °C. Было показано, что в исследованном температурном интервале зависимости проводимости от обратной температуры линейны и подчиняются закону Аррениуса для всех составов. Установлено, что частичное замещение ионами никеля по подрешетке ванадия в литий-ванадиевой бронзе $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ приводит к увеличению проводимости твердых растворов $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_8$ на порядок величины и снижению энергии активации проводимости по сравнению с исходной фазой.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Щелканова М.С. Влияние введения никеля на морфологию катодного материала на основе $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$. *Бутлеровские сообщения*. 2025. Т.84. №12. С.21-27. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-21

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Щелканова М.С. Влияние введения никеля на морфологию катодного материала на основе $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$. *Бутлеровские сообщения А*. 2025. Т.11. №4. Id.12. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-21/ROI-jbc-RA/25-11-4-21

The output for citing the English online version of the article:

Maria S. Shchelkanova. The influence of nickel introduction on the morphology of cathode material based on $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$. *Butlerov Communications A*. 2025. Vol.11. No.4. Id.12. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-21/ROI-jbc-A/25-11-4-12

Литература

- [1] A.P. Thomas. Lithium Cobalt Oxide (LiCoO_2): A Potential Cathode Material for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Electrospinning for Advanced Energy Storage Applications*. 2021. P.455-477. DOI:10.1007/978-981-15-8844-0_16

- [2] H.R. Shaari, V. Sethuprakash. Review of Electrochemical Performance of LiNiO_2 and their Derivatives as Cathode Material for Lithium-ion Batteries. *Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering)*. **2014**. Vol.70. P.7-13. DOI:10.11113/jt.v70.2210
- [3] H. Xiaa, Z. Luob, J. Xieb. Nanostructured LiMn_2O_4 and their composites as high-performance cathodes for lithium-ion batteries. *Progress in Natural Science: Materials International*. **2012**. Vol.22. P.572-584. DOI:10.1016/j.pnsc.2012.11.014
- [4] L. Xiaowei, L. Yingbin, L. Ying, L. Heng, H. Zhigao. Surface modification of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ with Cr_2O_3 for lithium ion batteries. *RARE METAS*. **2012**. Vol.31. P.140. DOI: 10.1007/s12598-012-0479-6
- [5] J. Yao, F. Wu, F. Wu, B. Wu, N. Li. Electrochemical performance and kinetics of LiFePO_4/C cathode in a low-temperature electrolyte. *World Electric Vehicle Journal (WEVJ)*. **2010**. Vol.4. P.396-399. DOI:10.3390/wevj4020396
- [6] H. Tang, Z. Peng, L. Wu, F. Xiong, C. Pei, Q. An, L. Mai. Vanadium-based cathode materials for rechargeable multivalent batteries: challenges and opportunities. *Electrochemical Energy Reviews*. **2018**. Vol.1. P.169-199. DOI:10.1007/s41918-018-0007-y
- [7] N. Bensalah, H. Dawood. Review on synthesis, characterization and electrochemical properties of cathode materials for lithium ion batteries. *J. Mater. Sci.* **2016**. Vol.5. P.258. DOI:10.4172/2169-0022.1000258
- [8] D. Mc. Nulty, D.N. Buckley, C. O'Dwyer. Synthesis and electrochemical properties of vanadium oxide materials and structures as Li-ion battery positive electrodes. *J. Power Sources*. **2014**. Vol.267. P.831-873. DOI:10.1016/j.jpowsour.2014.05.115.
- [9] E.G. Tolstopyatova, Y.D. Salnikova, R. Holze, V.V. Kondratiev. Progress and challenges of vanadium oxide cathodes for rechargeable magnesium batteries. *Molecules*. **2024**. Vol.29. P.3349. DOI:10.3390/molecules29143349
- [10] Y. Tan, M. Xi, Y. Zhu, Z. Xu. Nanostructured Mn-doped V_2O_5 /carbon belts aggregation spheres composite synthesized via hydrothermal method for supercapacitors. *Diamond and Related Materials*. **2024**. Vol.141. P.110667. DOI:10.1016/j.diamond.2023.110667
- [11] N.A. Chernova, M. Roppolo, A.C. Dillon, M.S. Wittingham. Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics. *J. Mat. Chem.* **2009**. Vol.19. P.2526-2552. DOI:10.1039/B819629J
- [12] K.Y. Bae, S.H. Cho, B.H. Kim, B.D. Son, W.Y. Yoon. Energy-density improvement in Li-ion rechargeable batteries based on $\text{LiCoO}_2 + \text{LiV}_3\text{O}_8$ and graphite + Li-metal hybrid electrodes. *Materials*. **2019**. Vol.12. P.2025. DOI:10.3390/ma12122025
- [13] Y. Si, L. Zhao, Z. Yu, W. Wang, J. Qiu. A novel amorphous $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ as cathode material for lithium secondary batteries. *Materials Letters*. **2012**. Vol.72. P.145-147. DOI:10.1016/j.matlet.2011.12.104
- [14] K. Muthukumar, S. Rajendran, A. Sekar, Y. Chen, J. Li. Synthesis of V_2O_5 nanoribbon-reduced graphene oxide hybrids as stable aqueous zinc-ion battery cathodes via divalent transition metal cation-mediated coprecipitation. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2023**. Vol.11. P.2670-2679. DOI:10.1021/acssuschemeng.2c07629
- [15] Y. Liu, Y. Wang, Y. Zhang, S. Liang, A. Pan, Y. Liu. Controllable preparation of V_2O_5 /graphene nanocomposites as cathode materials for lithium-ion batteries. *Nanoscale Res Lett.* **2016**. Vol.11. P.549. DOI:10.1186/s11671-016-1764-3.
- [16] Y. Yang, E.G. Okonkwo, G. Huang, S. Hu, W. Sun, Y. He. On the sustainability of lithium ion battery industry – a review and perspective. *Energy Storage Materials*. **2020**. DOI:10.1016/j.ensm.2020.12.019
- [17] M.I. Pantyukhina, A.V. Kalashnova, S.V. Plaksin. Electric properties of $\text{Li}_2-2x\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$ solid solutions. *Butlerov Communications*. **2014**. Vol.40. No.11. P.132-136. DOI: 10.1016/j.jbc-01/14-40-11-132
- [18] A. Pan, J. Liu, J.-G. Zhang, G. Cao, W. Xu, Z. Nie, X. Jie, D. Choi, B. W. Arey, C. Wang, S. Liang. Template free synthesis of LiV_3O_8 nanorods as a cathode material for high-rate secondary lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry*. **2011**. Vol.21. P.1153. DOI:10.1039/C0JM02810J
- [19] H. Liu, Y. Wang, W. Yang, H. Zhou. A large capacity of LiV_3O_8 cathode material for rechargeable lithium-based batteries. *Electrochim. Acta*. **2011**. Vol.56. P.1392-1398. DOI:10.1039/C4RA02269F
- [20] N.N.M. Zorkipli, M.Z. Yahaya, N.A. Salleh. Synthesis and electrochemical performance of LiV_3O_8 /graphene for aqueous lithium batteries. *Ionics*. **2020**. Vol.26. P.2277-2292. DOI:10.1007/s11581-019-03303-y
- [21] V. Soundharajan, S. Nithiananth, J. Lee, J.H. Kim, J.Y. Hwang, J. Kim. LiV_3O_8 as an intercalation-type cathode for aqueous aluminum-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*. **2022**. Vol.10. P.18162-18169. DOI:10.1039/D2TA04823J
- [22] M. Wu, C. Shi, J. Yang, Y. Zong, Y. Chen, Z. Ren, Y. Zhao, Z. Li, W. Zhang, L. Wang, X. Huang, W. Wen, X. Li, X. Ning, X. Ren, D. Zhu. The LiV_3O_8 superlattice cathode with optimized zinc ion insertion chemistry for high mass-loading aqueous zinc-ion batteries. *Advanced Materials*. **2024**. Vol.36. P.2310434. DOI:10.1002/adma.202310434

- [23] M.S. Shchelkanova, G.Sh. Shekhtman, S.V. Pershina. Nanostructured $\text{Li}_{1.3}\text{V}_3\text{O}_8$ as a cathode material for a medium-temperature all solid state battery. *Butlerov Communications B.* **2022**. Vol.3. No.2. Id.15. DOI:10.37952/ROI-jbc-B/22-3-2-15.
- [24] Maria S. Shchelkanova, Georgy Sh. Shekhtman. Conductivity of lithium vanadium oxide $\text{Li}_{1.3}\text{V}_3\text{O}_8$. *Butlerov Communications B.* **2025**. Vol.10. No.2. Id.7. DOI:10.37952/ROI-jbc-01/25-82-5-50/ROI-jbc-B/25-10-2-7
- [25] Eric J. Wu, Patrick D. Tepesch, G. Ceder. Size and charge effects on the structural stability of LiMO_2 (M = transition metal) compounds. *Philosophical Magazine B.* **1998**. Vol.77. P.1039.
- [26] H. Song, Y. Liu, C. Zhang, C. Liua, G. Cao. Mo-doped LiV_3O_8 nanorod-assembled nanosheets as a high performance cathode material for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A.* **2015**. Vol.3. P.3547-3558. DOI:10.1039/c4ta05616g
- [27] L. Zhua, P. Ged, L. Xieb, Y. Miaoa, X. Cao. Doped- $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ as cathode materials for lithium-ion batteries: A mini review. *Electrochemistry Communications.* **2020**. Vol.115. P.106722. DOI:10.1016/j.elecom.2020.106722
- [28] L. Liu, L. Jiao, J. Sun, Y. Zhang, M. Zhao, H. Yuan, Y. Wang. Electrochemical performance of $\text{LiV}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_8$ cathode materials synthesized by a novel low-temperature solid-state method. *Electrochimica Acta.* **2008**. Vol.53. P.7321-7325. DOI:10.1016/j.electacta.2008.03.056
- [29] A.D. Wadsley. Crystal chemistry of non-stoichiometric pentavalent vanadium oxides: Crystal structure of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$. *J. Acta Crystallogr.* **1957**. Vol.10. P.261-267. DOI:10.1107/S0365110X5700021
- [30] Maria S. Shchelkanova. The influence of nickel introduction on the morphology of cathode material based on $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$. *Butlerov Communications A.* **2025**. Vol.11. No.4. Id.12. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-21/ROI-jbc-A/25-11-4-12
- [31] Щелканова М.С. Влияние введения никеля на морфологию катодного материала на основе $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$. *Бутлеровские сообщения А.* **2025**. Т.11. №4. Id.12. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-21/ROI-jbc-RA/25-11-4-21

The English version of the article have been published in the international edition of the journal

Butlerov Communications A
Advances in Organic Chemistry & Technologies

The Reference Object Identifier – ROI: jbc-A/25-11-4-12

The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-21/ROI-jbc-A/25-11-4-12

The influence of nickel introduction on the morphology of cathode material based on $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$

Maria S. Shchelkanova

*Institute of High-Temperature Electrochemistry of Ural Branch of RAS. Akademicheskaya St., 20.
Ekaterinburg, 620990. Russia. Phone: +7 (343) 362-34-79. E-mail: shchelkanova.mariya@mail.ru*

Keywords: lithium-ion batteries, cathode, lithium vanadium oxides, conductivity, solid electrolyte.

Abstract

Among the large number of compounds studied as cathode materials, lithium vanadium oxide with the composition $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 0.3$) is of interest, since it is capable of providing high capacity and energy density of the device, while $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ can be obtained in a relatively simple way. The main factors determining the efficiency of the cathode are its microstructure and the magnitude of ionic and electronic conductivity. According to the literature, the introduction of various modifying additives into the composition of cathode materials based on lithium vanadium bronzes is currently widely used to improve the characteristics of their composition. These additives can affect the unit cell size, grain size, and morphology of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, facilitating lithium diffusion and increasing electronic conductivity. For this purpose, the physicochemical properties of materials obtained by introducing Ni^{2+} cations into $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ were studied in this work. Lithium-vanadium bronzes in the $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_8$ ($x = 0.010$) system were synthesized using a solution method followed by heat treatment at 550 °C. The phase composition of the resulting bronzes was certified using X-ray diffraction analysis. According to the results, nickel doping allows, under the same synthesis conditions, to produce finer bronze powders with a grain size of less than 1 μm . Conductivity was studied for all obtained compositions in the temperature range of 25-280 °C. It was shown that, in the studied temperature range, the conductivity dependence on the reciprocal temperature is linear and obeys the Arrhenius law for all compositions. It has been established that partial substitution of nickel ions in the vanadium sublattice in lithium-vanadium bronze $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ leads to a twofold increase in the conductivity of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_x\text{V}_{3-x}\text{O}_8$ solid solutions and a decrease in the activation energy of conductivity compared to the initial phase.