

ФІЗИКА МАТЕРІАЛІВ

ORCID: 0000-0001-8186-9354

Я. Д. Король

Кандидат фіз.-мат. наук, доцент,
директор навчально-наукового центру фізико-хімічних досліджень, Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
yaking@ukr.net

УДК: 538.9

PACS: 61.46.+w, 68.35.Rh, 81.10.-h

DOI: 10.31651/2076-5851-2021-3-11

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСУ ФОРМУВАННЯ НАНОРОЗМІРНОГО V_2O_5 ПРИ ПЕРЕМІШУВАННІ ВОДНИХ СУСПЕНЗІЙ¹

*У роботі експериментально вивчено особливості гідромеханічного способу формування нанокристалів оксиду (V) ванадію із традиційної сировини. Описано конструкції пристроїв, що забезпечують інтенсивне, перемішування суспензії з регулюванням швидкості обертання та неперервний запис *in situ* параметру, пропорційного в'язкості. Показано, що величина водневого показника рН, в'язкість та колір суспензії змінюються синхронно та можуть використовуватись для контролю перебігу реакції. Отримано залежності кінетики морфологічного перетворення кристалів порошку V_2O_5 від інтенсивності перемішування суспензії. Показано, що можливою причиною такої залежності може бути зростання швидкості розчинення кристалів при збільшенні інтенсивності перемішування. З'ясовано критичну роль натрій хлориду для утворення нанофази та визначено оптимальну концентрацію NaCl у розчині, що забезпечує утворення нанокристалів пентаоксиду ванадію.*

Методом рентгенівської дифрактометрії досліджено зміну структурного стану кристалів V_2O_5 в процесі перемішування водної суспензії/розчину. За допомогою скануючої електронної мікроскопії отримані зображення типових форм кристалів пентаоксиду ванадію на різних стадіях перетворення та оцінено характерні розміри нанокристалів.

Ключові слова: наноструктури, нанопояски, пентаоксид ванадію, провідність.

1. Вступ

Нанокристалічний пентаоксид ванадію є перспективним катодним матеріалом для виробництва літій-іонних акумуляторів [1-3]. Отримання цього матеріалу перемішуванням водного розчину/суспензії комерційного порошку пентаоксиду ванадію є простим та енергоощадним методом [4]. Проте фізичний механізм морфологічної трансформації та технологічні особливості процесу наразі недостатньо вивчені.

¹ Статтю написано за результатами виконання спільного проекту Україна-Польща з «Утворення нанопоясків оксидів при інтенсивному перемішуванні – експеримент, теорія, застосування» (№ державної реєстрації 0121U113851).

Автор вдячний професорам Мареку Данілевському (Краків) та Андрію Гусаку (Черкаси) за плідні дискусії та аспіранту Денису Коломійцю за технічну допомогу.

2. Методи та матеріали

Для реалізації технології гідромеханічного отримання нанокристалічного V₂O₅ та дослідження впливу різних факторів на протікання реакції нами створено дві конструкції пристрою для перемішування – по верхньоприводній схемі та модифікована магнітна мішалка. Ротор має спеціальну форму для забезпечення однакової швидкості колового руху шарів рідини по усій висоті циліндричної посудини, матеріали реактора хімічно нейтральні. Приводом слугує електричний двигун постійного струму з електронною схемою регулювання та стабілізації швидкості обертання.

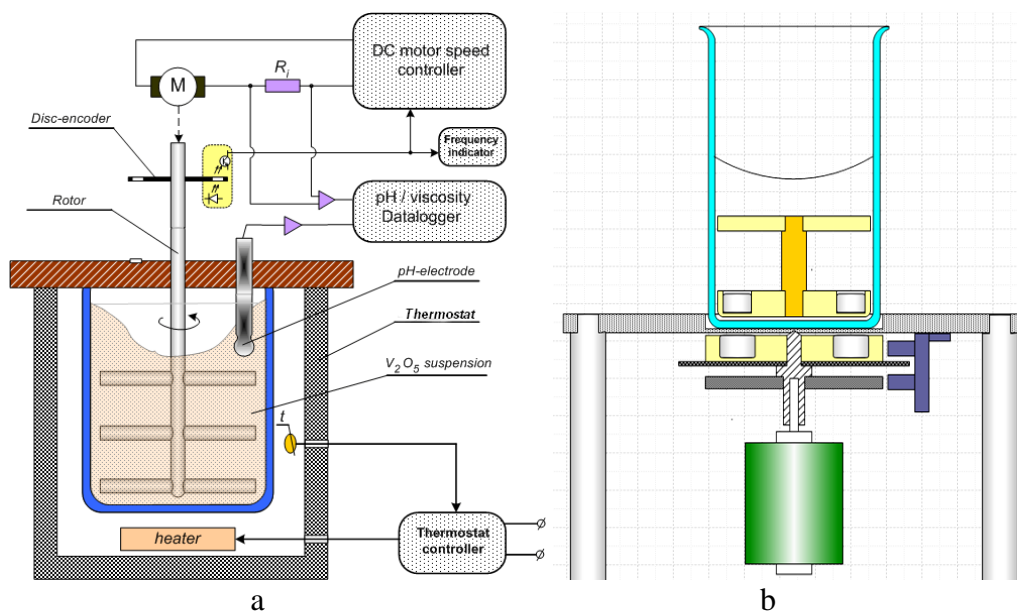


Рис. 1. а) верхньоприводна мішалка, б) магнітна мішалка
Fig. 1. a) upper drive stirrer, and b) magnetic stirrer

Оптоелектронний датчик формує імпульси напруги, що використовуються в колі зворотного зв'язку для стабілізатора і поступають на частотомір для індикації частоти обертання. В схемі реалізовано вимірювання струму споживання двигуна, який змінюється при зміні консистенції суспензії і слугує кількісною характеристикою її в'язкості. Конструкції мішалок наведені на (рис.1). Очевидно, що при трансформації форми кристалів проходять процеси розчинення-кристалізації, тому важливими є чисельні характеристики водних розчинів пентаоксиду ванадію. Наявні дані про розчинність ванадій (V) оксиду неточні, а відомості про динаміку розчинення відсутні. В роботі були проведені дослідження впливу інтенсивності перемішування і концентрації суспензії на розчинення кристалів. Мірою концентрації розчину була прийнята електропровідність, яку вимірювали кондуктометром РС-800. Отримано, що при збільшенні швидкості перемішування швидкість розчинення зростає, при цьому рівень насичення залишається сталим і складає 0,76 г/л (рис.2).

Досліджено залежність швидкості утворення нанофази пентаоксиду ванадію від параметрів синтезу, зокрема – інтенсивності перемішування. На (рис.3) представлено зміну в часі споживаної двигуном мішалки потужності при сталій частоті обертання. Ця величина пропорційна в'язкості рідини і може слугувати опосередкованим показником проходження реакції розмірної трансформації кристалів пентаоксиду ванадію. Із графіків на рис.3а видно, що швидкість процесу збільшується при збільшенні частоти обертання ротора мішалки.

Також, звертає на себе увагу пороговий характер зміни в'язкості у вузькому часовому інтервалі, якому передує тривалий період «визрівання». В ході процесу вимірювали також значення водневого показника рН розчину. Спостерігається часова кореляція зміни величини рН із параметром в'язкості (рис.3.b).

Conductivity changing of the solution V2O5 during stirring

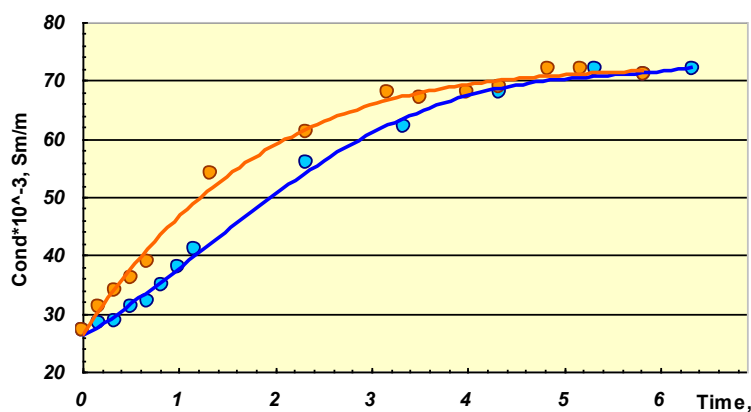


Рис. 2. Зміна провідності розчину V2O5 в процесі перемішування
Fig. 2. Changing the conductivity of the V2O5 solution during mixing

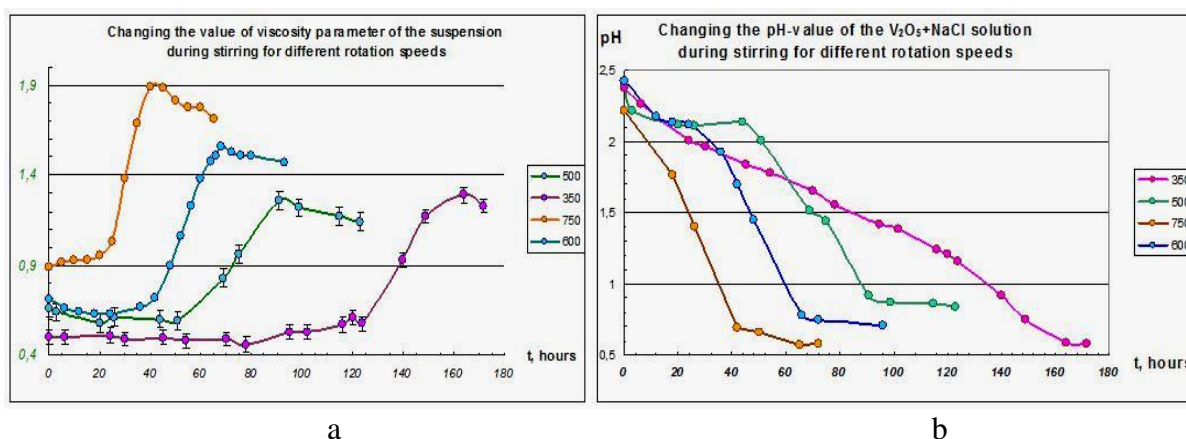


Рис. 3. а) зміна в часі параметра в'язкості суспензії, б) зміна величини рН розчину
Fig. 3. а) change in time of the viscosity parameter of the suspension, б) change in the pH of the solution

На (рис.4) показано залежність тривалості процесу морфологічної трансформації від швидкості обертання ротора мішалки. Також якісно встановлено суттєве прискорення реакції «мікро-нано»-перетворення при зростанні температури водної суспензії. Слід зауважити, що колір суспензії помітно змінюється від жовтого до червоного відтінку, що може бути пов'язано із зміною умов розсіяння світла в дисперсному середовищі. Це явище можна використати як додатковий параметр моніторингу реакції морфологічної трансформації.

Автори роботи [4] для приготування суспензії ванадій (V) оксиду використовували 2М розчин натрію хлориду та інших солей натрію. При цьому залишається неясною роль солі в процесі кристалічної трансформації та вплив її концентрації на динаміку протікання реакції та стан кінцевого продукту. Нами було досліджено вплив концентрації NaCl у розчині на процес утворення нанофази пентаоксиду ванадію. На рис.6 показано отримані при частоті обертання ротора

мішалки 500 об/хв залежності параметру в'язкості суспензії та рН розчину від вмісту хлориду натрію. Видно, що зміна концентрації цієї добавки вчетверо незначно впливає на процес, зменшення ж її до значення 0,1М/л помітно сповільнює перетворення. При цьому, в усіх випадках спостерігалось утворення нанокристалів у підсумку, без помітних відмінностей форми та розмірів. Можна передбачити, що оптимальним є вміст NaCl в діапазоні 0,3...0,2 М/л. Слід зазначити, що за повної відсутності натрій хлориду ріст нанофазу не спостерігався, принаймні, до 280 годин перемішування.

Дослідження кристалічного стану частинок ванадій (V) оксиду були проведені методом рентгенівської полікристалічної дифрактометрії на дифрактометрі ДРОН у Fe-Ка випромінюванні. Зразки готували відбором речовини через певні проміжки часу з наступним відмиванням від солі та висушуванням. Отримані дифрактограми наведені на (рис.7).

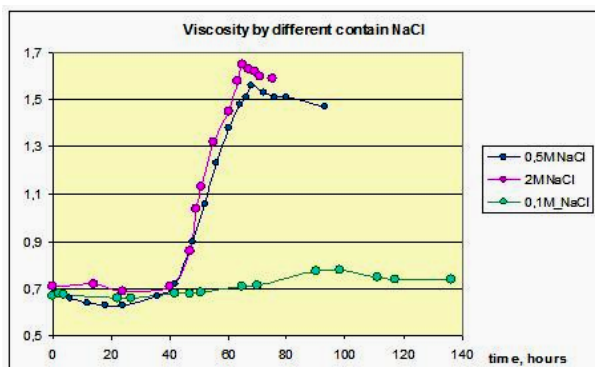
Протягом першої доби спостерігається «покращення» кристалічності порошку, що можна пов'язати із прискореним розчиненням дрібних та деформованих часок у конгломератах вихідного порошку. Надалі спостерігається зникнення дифракційних максимумів та значне зростання дифузного фону, що свідчить про зменшення частки кристалічної фази і перехід до рентгеноаморфного стану (розмір частинок менше 20 нм).



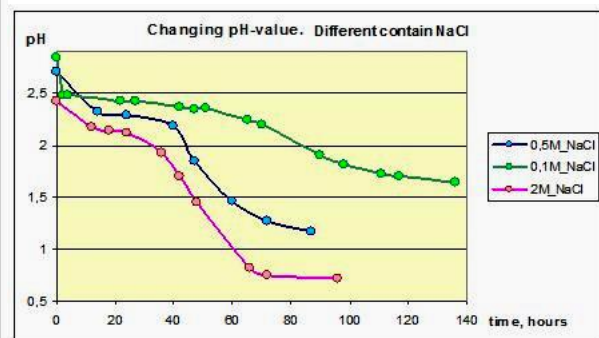
Рис.4. Залежність часу формування нанофазу від швидкості перемішування
Fig.4. Dependence of nanophase formation time on mixing rate



Рис. 5. Зміна кольору суспензії при переході до нанокристалів
Fig. 5. Color change of the suspension during the transition to nanocrystals



a



b

Рис. 6. а) динаміка в'язкості суспензії для різних концентрацій NaCl у розчині
б) динаміка зміни величини рН для різних концентрацій NaCl у розчині

Fig. 6. a) the dynamics of the viscosity of the suspension for different concentrations of NaCl in solution b) the dynamics of pH change for different concentrations of NaCl in solution

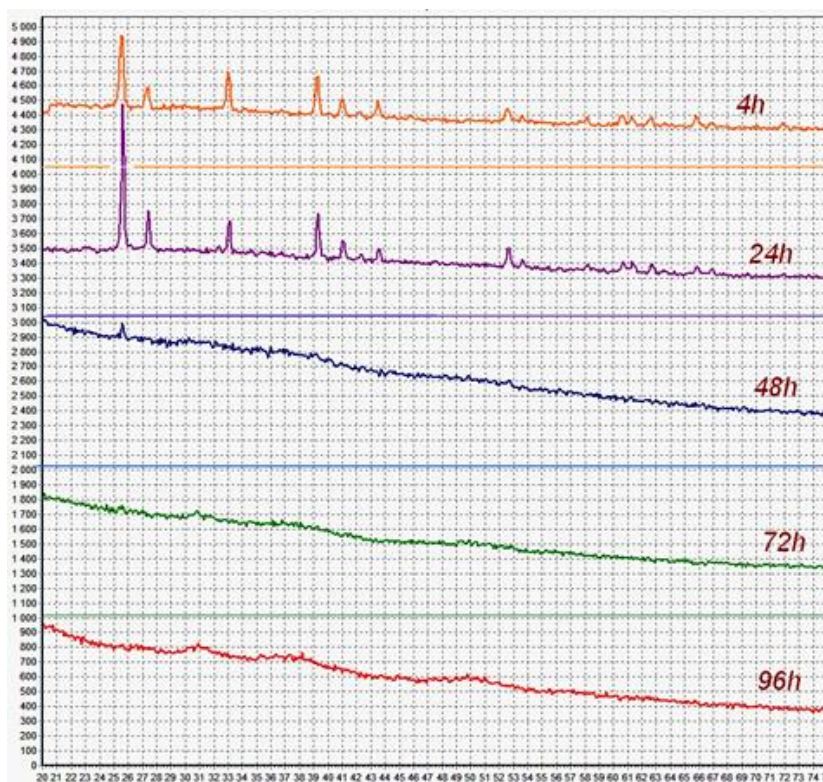


Рис.7. Дифрактограми порошку на різних стадіях перетворення
Fig.7. Diffraction patterns of powder at different stages of transformation

Еволюція форми і розмірів частинок ванадій (V) оксиду в процесі гідромеханічної обробки від крупнокристалічного порошку до нановолокон вивчали методом растрової електронної мікроскопії за допомогою модифікованого мікроскопу REM-200.

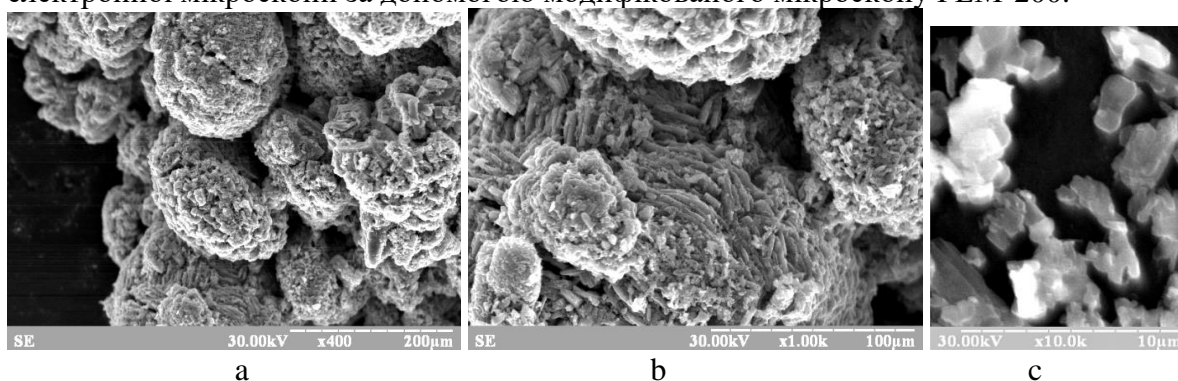


Рис.8. Вихідний порошок пентаоксиду ванадію (a,b,c)
Fig.8. The original powder of vanadium pentoxide (a,b,c)

На (рис.8) показано окремі частинки комерційного пентаоксиду ванадію при різних збільшеннях. Видно, що вони являють собою агломерати мікрокристалів тетрагональної сингонії (що відповідає структурі V_2O_5), що мають розміри 100-300 мікрометрів. Деяка частина мікрокристалів (близько 1% маси) відірвана від агломератів і створює мутне середовище при перемішуванні.

Через одну добу перемішування (швидкість 500 об/хв) частинки порошку покриваються своєрідним субстратом, що нагадує мох (рис.9). Через 36 годин перемішування частинки порошку втрачають чіткі форми і з'являється своєрідна форма матеріалу у вигляді полотна, що утворює складки, а подекуди «розривається», демонструючи волокнисту фактуру по краям (рис. 10).

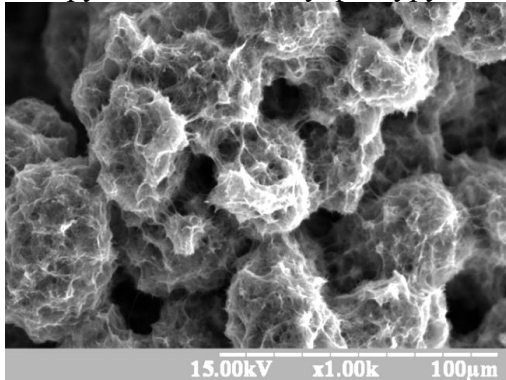


Рис.9. Тривалість перемішування 24 год
Fig.9. Stirring time 24 hours

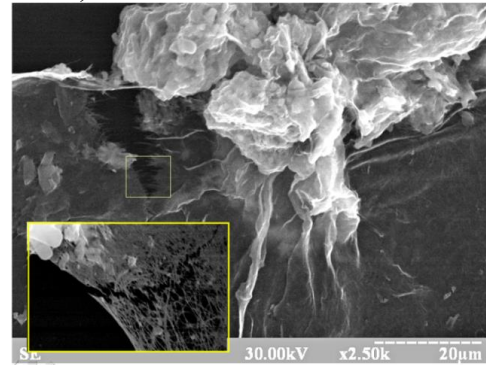
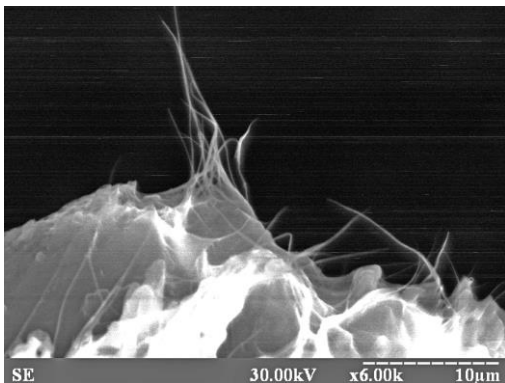


Рис.10. Тривалість перемішування 36 год
Fig.10. Stirring time 36 hours

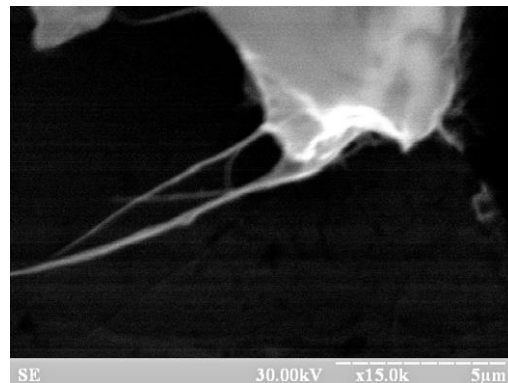
Також, в цей час на краях кристалів починають утворюватись видовжені структури довжиною кілька мікронів у вигляді «паростків», подібні до тих, що були зафіксовані в роботі [4], (рис.11).

В подальшому, після 42 годин реакції, первісні агрегати остаточно втрачають чіткі контури і розпадаються на окремі частини, оточені з усіх сторін ниткоподібними утвореннями (рис.12).

Типовий вигляд речовини після 48 годин являє собою густе переплетіння видовжених ниткоподібних нанокристалів, серед яких виділяються трансформовані початкові частинки (рис.13).



a



b

Рис.11. Ріст наноструктур
Fig.11. Growth of nanostructures

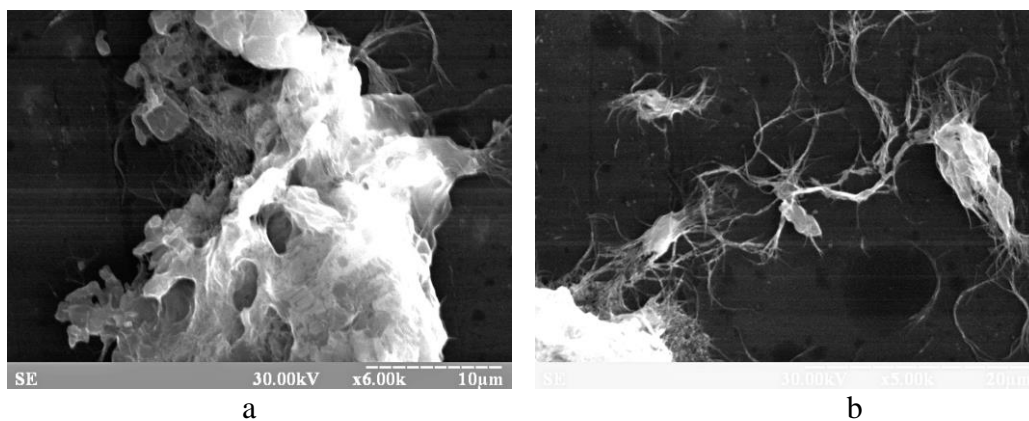


Рис.12. Тривалість перемішування 42 год
Fig.12. Stirring time 42 hours

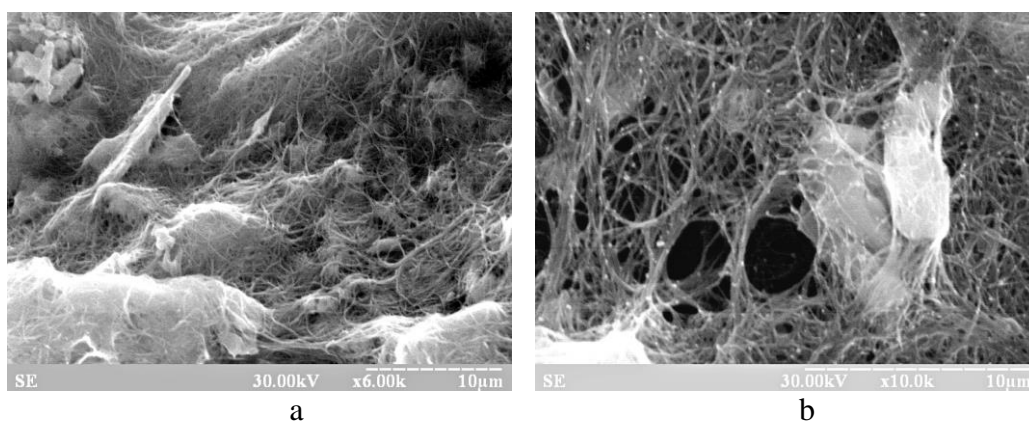


Рис.13. Тривалість перемішування 48 год
Fig.13. Stirring time 48 hours

І нарешті, після 64 годин перемішування, частинки порошку перетворюються на своєрідні «клубки» нановолокон в оточенні шару таких же волокноподібних нанокристалів (рис. 14). При збільшенні $\times 10k$ (рис.15) можна визначити форму окремих кристалітів – це нанопояски довжиною 3...7 мкм, шириною 0,2...0,3 мкм і товщиною порядку десяти нанометрів. Для більш детального аналізу форми окремих нанокристалів необхідно провести дослідження методом трансмісійної електронної мікроскопії.

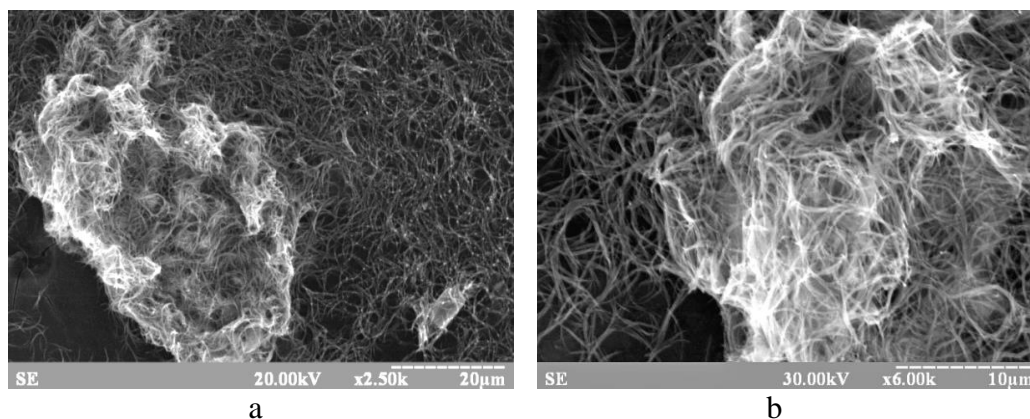


Рис.14. Тривалість перемішування 64 год
Fig.14. Stirring time 64 hours

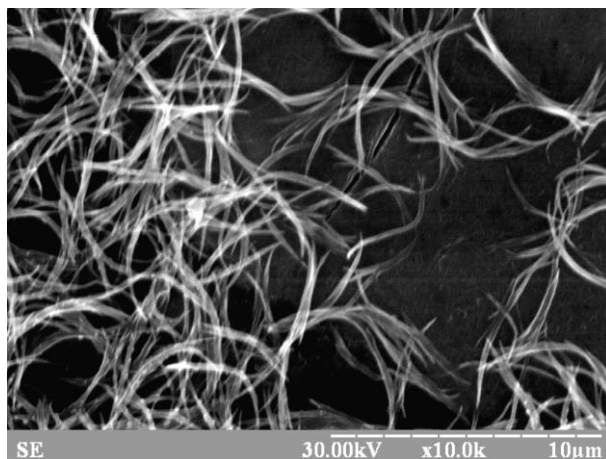


Рис.15. Тривалість перемішування 64 год
Fig.15. Stirring time 64 hours

4. Висновки

Тривале інтенсивне перемішування порошку ванадій (V) пентаоксиду у водному розчині хлориду натрію приводить до трансформації форми і розмірів кристалів – початкові 100-300 мікронні агрегати кристалів перетворюються на видовжені ворсиноподібні нанокристали довжиною кілька мікрон та 10...100 нм у поперечнику.

Утворення нанокристалів супроводжується суттєвим зростанням в'язкості суспензії, зменшенням водневого показника зі значення рН 2,3 до рН 0,7 та зміною кольору. Ці параметрами можуть бути використані для контролю процесу реакції.

Добавка хлориду натрію є критичною, оптимальна концентрація розчину – 0,3...0,2 М/л.

Збільшення швидкості обертання ротора всередині суспензії суттєво прискорює реакцію. Можливим механізмом впливу перемішування може бути зміна швидкості розчинення первинних кристалітів V₂O₅ у воді.

Список використаної літератури:

1. Tang Y. et al. Rational material design for ultrafast rechargeable lithium-ion batteries // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – Vol. 44. – №. 17. – P. 5926-5940. Режим доступу: <https://doi.org/10.1039/C4CS00442F>
2. Tang H. et al. Vanadium-based cathode materials for rechargeable multivalent batteries: challenges and opportunities // *Electrochemical Energy Reviews*. – 2018. – Vol. 1. – №. 2. – P. 169-199. Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0007-y>
3. Tang Y. et al. Vanadium pentoxide cathode materials for high-performance lithium-ion batteries enabled by a hierarchical nanoflower structure via an electrochemical process // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – Vol. 1. – №. 1. – P. 82-88. Режим доступу: <https://doi.org/10.1039/c2ta00351a>
4. Rui X. et al. Ambient dissolution–recrystallization towards large-scale preparation of V₂O₅ nanobelts for high-energy battery applications // *Nano Energy*. – 2016. – Vol. 22. – P. 583-593. Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.001>

References:

1. Tang Y., Zhang Y., Li W., Ma B., Chen X. (2015) Rational material design for ultrafast rechargeable lithium-ion batteries. *Chemical Society Reviews*, 44(17), 5926-5940.
2. Han Tang, Zhuo Peng, Lu Wu, Fangyu Xiong, Cunyuan Pei, Qinyou An, Liqiang Mai (2018) Vanadium-Based Cathode Materials for Rechargeable Multivalent Batteries: Challenges and Opportunities. *Electrochemical Energy Reviews*, 1, 169–199.

3. Yuxin Tang, Xianhong Rui, Yanyan Zhang, all Tuti Mariana Lim, Zhili Dong, Huey Hoon Hng, Xiaodong Chen, Qingyu Yan and Zhong Chen (2012) Vanadium pentoxide cathode materials for high-performance lithium-ion batteries enabled by a hierarchical nanoflower structure. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(1), 82-88.

4. Xianhong Rui, Yuxin Tang, Oleksandr I. Malyi, Andriy Gusak, Yanyan Zhang, Zhiqiang Niu, Hui Teng Tan, Clas Persson, Xiaodong Chen, Zhong Chen, Qingyu Yan (2016) Ambient dissolution–recrystallization towards large-scale preparation of V₂O₅ nanobelts for high-energy battery applications. *Nano Energy*, 22, 583-593.

Ya. D. Korol

PhD, associate professor,

Head of the Educational and Scientific Center for Physical-Chemical Research,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
yaking@ukr.net

FEATURES OF THE NANOSIZED V₂O₅ FORMATION PROCESS BY STIRRING OF AQUEOUS SUSPENSIONS

Summary. *The peculiarities of the hydromechanical method of the vanadium oxide (V) nanocrystals formation from traditional raw materials have been experimentally studied. Designs of devices that provide intensive stirring of suspension with speed control and continuous in situ recording of parameter proportional to viscosity are described. It has been shown that the pH, viscosity and color of the suspension change synchronously and can be used to control the course of the reaction. The dependences of the of V₂O₅ powder crystals morphological transformation kinetics on the mixing intensity of the suspension are obtained. It is shown that a possible reason for this dependence may be an increase in the rate of dissolution of crystals with increasing mixing intensity. The critical role of sodium chloride for nanophase formation was determined and the optimal concentration of NaCl in the solution, which provides the formation of vanadium pentoxide nanocrystals, was determined.*

The change in the structural state of V₂O₅ crystals during the mixing of an aqueous suspension/solution was studied by X-ray diffractometry. Using scanning electron microscopy, images of typical forms of vanadium pentoxide crystals at different stages of transformation were obtained and the characteristic sizes of nanocrystals were estimated.

Keywords: nanostructures, nanobands, stirring, vanadium pentoxide, conductivity.

*Одержано редакцією 23.08.2021
Прийнято до друку 20.09.2021*