

отобранного списка потенциальных ТЭЛ также рассчитаны энергии миграции. Среди исследованных соединений наименьшие энергии миграции наблюдается у  $\text{AgLa}_3\text{SiS}_7$  и  $\text{AgLa}_3\text{SiSe}_7$  (0.077 эВ/ион и 0.094 эВ/ион, соответственно), что позволяет рассматривать их как перспективные ТЭЛ.

Такое комбинирование быстрого кристаллохимического анализа и прецизионного ТФП-метода может служить эффективной схемой прогнозирования для поиска новых суперионных проводников среди соединений различного состава, что значительно ускоряет и удешевляет экспериментальные исследования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, C. Chen. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery // *Journal of power sources*. 2012. Vol. 208. P. 210-224.
2. Y. Wang, W. D. Richards, S. H. Bo, L. J. Miara, G. Ceder. Computational prediction and evaluation of solid-state sodium superionic conductors  $\text{Na}_7\text{P}_3\text{X}_{11}$  (X= O, S, Se) // *Chemistry of Materials*. 2017. Vol. 29(17). P. 7475-7482.
3. V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio. Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro // *Crystal Growth & Design*. 2014. Vol. 14. N. 7. P. 3576-3586.
4. J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann, J. Vandevondele. Cp2k: atomistic simulations of condensed matter systems // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. 2014. Vol. 4.
5. G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jonsson. Climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths // *Journal of Chemical Physics*. 2000. Vol.113. P. 9901–9904.

УДК 544.643-621.357

Р.Д. Апостолова, ст. научн. сотр.  
ГВУЗ УГХТУ, Днепр

#### **ВАНДАТ КАЛИЯ, ПОЛУЧЕННЫЙ КАК ГЕЛЬ, В РЕДОКС-РЕАКЦИИ С ЛИТИЕМ**

Способ гелеобразования представляется перспективным для получения тонкослойных ванадий-оксидных электродов и реализации их в миниатюрных литиевых аккумуляторах (ЛА). Об этом свидетельствуют электрохимические свойства пленок  $\text{V}_2\text{O}_5$  толщиной

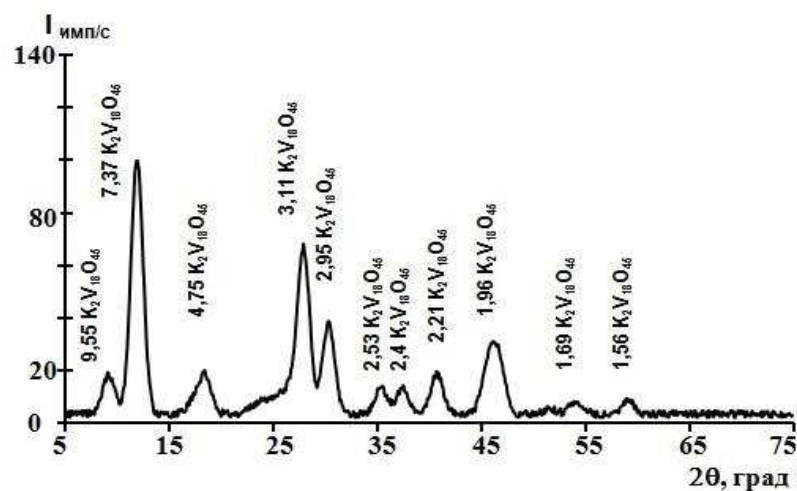
150-170 нм, полученных на катоде из гелевого раствора-предшественника  $V_2O_5 + H_2O_2$ . После спекания при  $500^\circ C$  они эффективны при электрохимическом взаимодействии с литием [1]. При скорости 1,3 С их разрядная емкость достигает 240 мАч / г. Пленки ксерогеля  $V_2O_5$ , полученные на воздухе, сильно обводнены и при удалении воды при высокотемпературном воздействии ( $500^\circ C$ ) растрескиваются. Электрохимические свойства пленок зависят от структуры и морфологии оксида, которые определяются способом синтеза.

В данной работе  $V_2O_5$  гель приготовлен простым ионообменным способом из раствора метаванадата калия с последующим нагреванием при температуре  $300^\circ C$  с целью получения пленок толщиной выше субмикронного уровня для апробации в редокс-реакции с литием.

Приготовление  $V_2O_5$  геля включает несколько этапов. Вначале получен гель метаванадатовой кислоты. Для этого раствор 0,5 гр-экв/л  $KVO_3$  пропускали через колонку с катионитной смолой КУ-2, переведенной в кислотную форму обработкой раствором 2 н кислоты  $H_2SO_4$ . Скорость протока раствора  $KVO_3$  через колонку составляла  $270\text{ см}^3 / \text{ч}$ . После «старения» геля получали тонкие пленки декаванадиевой кислоты на сетке из нержавеющей стали 18Н12Х9Т по методу окунания в гель. Их сушили в атмосфере воздуха сначала при  $100^\circ C$  (12 ч) и затем при  $300^\circ C$  (2,5 ч). Масса активного материала в пленке 0,5-2,0 мг/см<sup>2</sup>. Пленки окрашены в фиолетовый цвет.

В составе пленок, полученных на стекле, идентифицирован с помощью рентгенофазового анализа ванадат калия  $K_2V_{18}O_{45}$  (Рис. 1) [PCPDF WIN 24-0907]. Электрохимические особенности пленок определены при использовании циклической вольтамперометрии (ЦВА) и гальваностатического разрядно-зарядного циклирования.

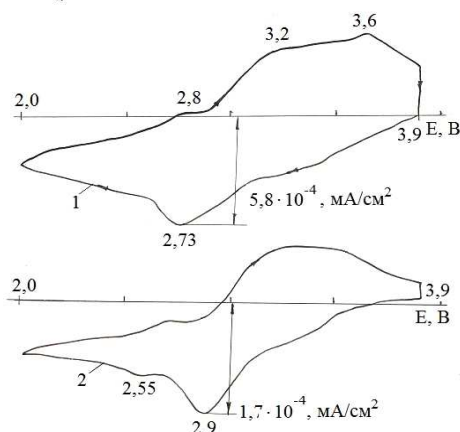
Ванадат  $K_2V_{18}O_{45}$ , подобно многим ванадатам, проявляет



**Рисунок 1 – Рентгеновская дифрактограмма образца, полученного гелеобразованием после высокотемпературной**

способность к обратимому преобразованию в редокс-реакции с литием, показанному на протяжении 4-10 циклов.

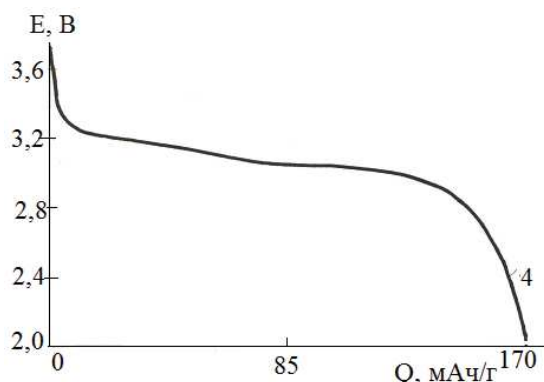
На циклических вольтамперограммах при скорости развертки потенциала  $1 \times 10^{-3}$  В/с (кривая 1) и  $2 \times 10^{-4}$  В/с (кривая 2) наблюдаются размытые максимумы тока (Рис.2).



**Рисунок 2 – Циклические вольтамперограммы образца  $K_2V_{18}O_{45}$**

Процесс интеркаляции /деинтеркаляции ионов лития в ванадате калия  $K_2V_{18}O_{45}$  осуществляется в три стадии, соответствующие редокс-парам вблизи потенциалов на ЦВА (Рис. 2, кривая 1), В: 2,55/2,70; 2,90/3,25; 3,42/3,50. Наиболее ярко выражен максимум вблизи 2,90 В в интеркаляционном процессе. Ему соответствует горизонтально-наклонный участок на разрядной кривой (интеркаляции) вблизи 3,2 В (Рис.3). Второй, слабо разделенный с ним горизонтально-наклонный участок, наблюдается при 3,0 В. Максимум тока при потенциале 2,55 В относительно  $Li/Li^+$ -электрода на ЦВА проявляется в гальваностатическом процессе с трудом и не всегда.

Разрядная емкость  $K_2V_{18}O_{45}$  с массой  $1 \text{ мг/см}^2$  с литиевым противозлектродом в электролите  $LiClO_4$  1 моль/л, пропиленкарбонат, диметоксиэтан составляет 170-180 мАч/г в 4-10-ом циклах.



**Рисунок 3 – Гальваностатическая разрядная кривая образца  $K_2V_{18}O_{45}$  при скорости разряда  $25 \text{ мкА/см}^2$**

Профиль разрядной кривой свидетельствует об эффективном высоковольтном преобразовании исследуемого образца (3,2-2,8 В). Метастабильной является область вблизи 2,6-2,4 В, обычно проявляющаяся при включении ионов лития в структуру ванадатов.

В миниатюрных ЛА в гель вводят добавки для предотвращения растрескивания пленок. При применении такой добавки, как винилпирролидон, разрядную емкость  $K_2V_{18}O_{45}$  можно повысить, увеличив термовоздействие ( $300^\circ \text{ C}$ ), которое недостаточно для полного удаления из геля неактивных составляющих и упорядочивания структуры  $K_2V_{18}O_{45}$ .

**ВЫВОД:** Синтезированные пленки  $K_2V_{18}O_{45}$  могут обеспечить в миниатюрных ЛА обратимую емкость 170-180 мАч/г при среднем разрядном напряжении 3,0 В.

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории химических источников тока НИЛ ХИТ. Научный руководитель НИЛ ХИТ Зав. лабораторией проф., д.х.н. Е.М. Шембель.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. US Pat 9,515,310. Cao Guozhong, Liu Yanyi.  $V_2O_5$  electrodes with high power and energy densities. December 6, 2016.