

## Исследование перспективных цинк-ионных проводников для цинк-ионного аккумулятора

А.В. Антонюк

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

**Обоснование.** Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) выпускаются с 1991 года и на данный момент занимают примерно 90 % рынка перезаряжаемых химических источников тока (ХИТ), в свою очередь запросы передовых технологий требуют дальнейшего развития аккумуляторов. Инновационные перезаряжаемые ХИТ должны быть компактные, иметь высокую энергоемкость и обладать низкой стоимостью.

Действующие ЛИА имеют высокую стоимость компонентов ввиду ограниченности ресурсов лития и кобальта [1, 2]. Кроме того, ЛИА с жидким электролитом пожароопасны [3, 4]. Ввиду указанных проблем, а также в связи с активным развитием электротранспорта требуются аккумуляторы нового поколения. Это привело к активному изучению большого спектра материалов, пригодных для создания новых видов металл-ионных аккумуляторов (МИА). За последние несколько лет стало активно развиваться направление высоковалентных МИА, так как удельная объемная емкость катодных материалов, содержащих мультивалентные катионы, теоретически может быть существенно выше за счет большего заряда рабочего иона [5, 6]. В этой связи актуальной задачей является поиск новых соединений, обладающих высокой ионной проводимостью, которые могут использоваться в качестве катодных материалов в высоковалентных МИА, а именно цинк-ионных аккумуляторов (ЦИА).

**Цель** — экспериментально исследовать перспективные электродные материалы для цинк-ионного аккумулятора.

**Методы.** В данном исследовании был произведен гидротермальный синтез шпинели  $ZnV_2O_4$ , как перспективного катодного материала [7], синтез длился 48 часов в тefлоновом автоклаве. Рентгенограмма полученного вещества представлена на рис. 1.

Реакция процесса:  $Zn(NO_3)_2 + 2NH_4VO_3 + N_2H_4 \rightarrow ZnV_2O_4 + 2NH_4NO_3 + 2H_2O + N_2$ .

Следующим этапом была подготовка положительного электрода для ЦИА: гомогенизация в ступке компонентов катодной пасты ( $ZnV_2O_4$  80 %<sub>масс</sub> :  $C_{SUPER P}$  10 %<sub>масс</sub> : PVDF 10 %<sub>масс</sub>), нанесение катодной пасты на токоотвод, вакуумная сушка электродной пластины (ЭП), прокатка ЭП под вальцами, вырубка электродов из ЭП (15 мм диаметром). Затем проведена сборка электрохимической ячейки монетного типа (CR2032), она происходила на воздухе в следующем порядке: корпус, анод (Zn металлический), сепаратор, электролит, катод, спейсер, уплотнительная пружина, корпус. Последний этап — это запрессовка аккумулятора

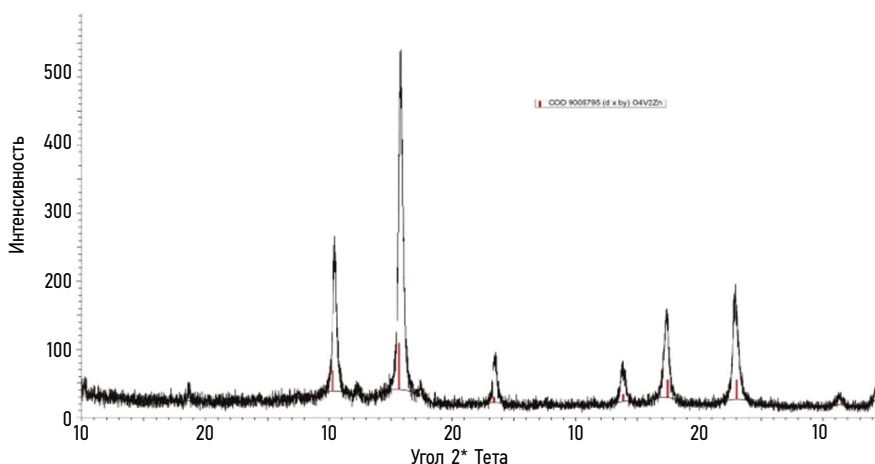


Рис. 1. Рентгенограмма  $ZnV_2O_4$

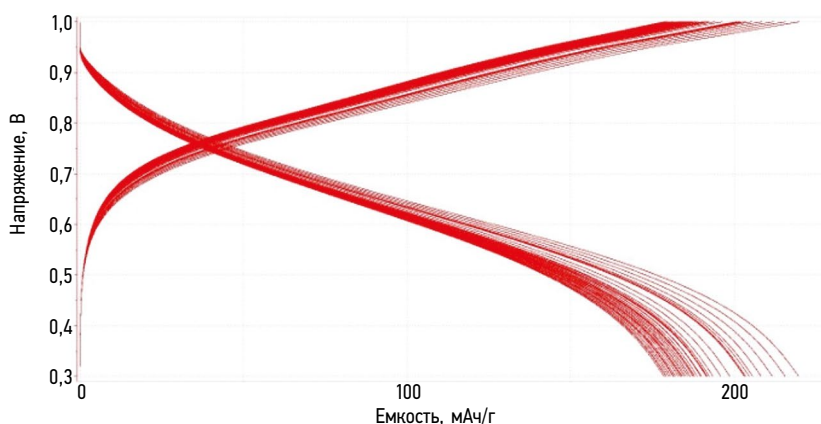


Рис. 2. Гальваностатическая кривая заряда-разряда  $ZnV_2O_4$

на специальном прессе. Электрохимическое тестирование проводилось методом гальваностатического заряда-разряда. Гальваностатическая кривая  $ZnV_2O_4$  (70 : 20 : 10) представлена на рис. 2.

**Результаты.** Для всестороннего исследования материала было сделано несколько ЭП с различными параметрами, а именно: различные соотношения компонентов катодной пасты  $ZnV_2O_4$ :  $C_{super P}$ : PVDF (80 : 10 : 10; 70 : 20 : 10); предварительный помол катодного материала в шаровой мельнице для повышения активной площади поверхности; нанесение двойного слоя катодной пасты на токоотвод; катодная паста с дополнительной гомогенизацией перед нанесением. Исследование методом гальваностатического заряд-разряда показало, что при токе 1 мА на 10-м цикле материал демонстрирует емкость 200 мАч/г, которая в течение 100 циклов убывает до ~170 мАч/г. Также вклад углерода как материала для повышения электропроводности имеет большое значение и повышает емкость аккумулятора более чем на 20 %, при увеличении его концентрации на 10 %<sub>масс.</sub>

**Выводы.** По данным исследования материал  $ZnV_2O_4$  проявил себя наилучшим образом при соотношении компонентов катодной пасты 70 : 20 : 10 и дополнительной гомогенизации перед нанесением, показав начальную емкость 220 мАч/г и сохранение емкости 77 % от начальной.

**Ключевые слова:** цинк-ионный аккумулятор; гальваностатический заряд-разряд; гидротермальный синтез; аккумулятор монеточного типа; химический источник тока.

## Список литературы

- Lundgren C.A., Xu K., Jow T.R., et al. Lithium-ion batteries and materials. In: Springer handbook of electrochemical energy springer. Vol. 135 / edit by C. Breitkopf, K. Swider-Lyons. Springer Berlin, Heidelberg, 2017. P. 449–494. doi: 10.1007/978-3-662-46657-5\_15
- Xiao R., Chen L. High-throughput design and optimization of fast lithium ion conductors by the combination of bond-valence method and density functional theory // Scientific reports. Vol. 5. 2015. p. 14227. doi: 10.1038/srep14227
- Wang Q., Ping P., Zhao X., et al. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery // J Power Sources. 2012. Vol. 208. P. 210–224. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.038
- Шиппер Ф., Аурбах Д. Прошлое, настоящее и будущее литий-ионных аккумуляторов: краткий обзор // Электрохимия. 2016. Т. 52, № 12. С. 1229–1258. EDN: WYLWKF doi: 10.7868/S0424857016120124
- Ling C., Zhang R., Arthur T.S., Mizuno F. How general is the conversion reaction in Mg battery cathode: a case study of the magnesiation of  $\alpha$ - $MnO_2$  // Chem Mater. 2015. Vol. 27, N 16. P. 5799–5807. doi: 10.1021/acs.chemmater.5b02488
- Canepa P., Gautam G., Richards W., et al. High magnesium mobility in ternary spinel chalcogenides // Nat Commun. 2017. Vol. 8. ID 1759. doi: 10.1038/s41467-017-01772-1
- Morkhova Y.A., Rothenberger M., Leisegang T., et al. Computational search for novel Zn-Ion conductors — a crystallochemical, bond valence, and density functional study // J Phys Chem C. 2021. Vol. 125, N 32. P. 17590–17599. doi: 10.1021/acs.jpcc.1c02984

*Сведения об авторе:*

**Александр Владимирович Антонюк** — студент, группа 1-ХТФ-106М, химико-технологический факультет; Самарский государственный технический университет, Самара, Россия. E-mail: al.antonjuk.2001@mail.ru

*Сведения о научном руководителе:*

**Артем Анатольевич Кабанов** — кандидат физико-математических наук, доцент; Самарский государственный технический университет, Самара, Россия. E-mail: artkabanov@mail.ru