

$$\Delta G^*_{CeCl_3} = \Delta H^*_{CeCl_3} - T\Delta S^*_{CeCl_3}$$
<sup>(7)</sup>

$$\Delta G^*_{CeCl_3} = -1000.2 + 0.166 \cdot T \pm 1.1 \, \kappa Дж \cdot \text{моль}^{-1}$$
(8)

Таким образом, проведенные исследования показали, что реакция катодного восстановления ионов церия(III) до металла является необратимой, протекает в одну стадию и контролируется скоростью переноса заряда.

## Список литературы

1. Osipenko A., Mayershin A., Smolenski V., Novoselova A., Kormilitsyn M. Chapter in book: «Recent Trend in Electrochemical Science and Technology». London: InTech, 2012. P. 11-30.

2. *Katz J.J., Seaborg G.T., Morss L.R.* The chemistry of the actinide elements. London, N. Y.: Chapman and Hall, 1986.

3. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Pardo R., Martinez A.M. // J. Electroanal. Chem. 2002. V. 522. P. 124-140.

4. *Kim S.-H., Paek S., Kim T.-J., Park D.Y., Ahn Do-Hee //* Electrochim. Acta. 2012. V. 85. P. 332-335.

5. Галюс 3. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974.

6. *Bard A.J., Faulkner L.R.* Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. N. Y.: John Wiley & Sons, 1980.

УДК 544.6.018.462:539.183.2:543.25

## ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ЛИТИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ НАТРИЙ-ВАНАДИЕВЫХ БРОНЗ Na<sub>2-x</sub>Li<sub>x</sub>V<sub>12</sub>O<sub>30-δ</sub>

М.И. Пантюхина<sup>1,2\*</sup>, П.Ю. Шевелин<sup>1</sup>, О.И. Гырдасова<sup>3</sup>, О.А. Неволина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия <sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия <sup>3</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия \*e-mail: marpantyuhina@yandex.ru

Создание полностью твердофазных литиевых источников тока с твердым электролитом (ТЭЛ) до сих пор остается актуальной проблемой. Эта задача в настоящее время становится важной в связи с потребностью в таких устройствах в области спецтехники, электротранспорта, систем хранения энергии и т.д. Помимо высокой практической емкости в мате-



риале катода должны отсутствовать фазовые переходы при интеркалации/деинтеркалации лития. Это дает возможность многократного циклирования устройства без механического разрушения морфологической структуры катодного материала, что, в свою очередь, позволит значительно повысить ресурс работы.

В литературе достаточно описаны различные оксиды ванадия ( $V_2O_5$ , V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и др.) применительно к литиевым источникам тока. Тогда как исследования по оксидной ванадиевой бронзе типа β (ОВБ-β) Na<sub>2</sub>V<sub>12</sub>O<sub>30-δ</sub> немногочисленны. Известно, что ОВБ этого типа отличаются химической стойкостью и высокой электропроводностью. Ее кристаллографические особенности обеспечивают существенную подвижность катионов, внедренных в ванадий-кислородный каркас. Однако, работ по изучению электрохимических свойств двойных литий-натриевых бронз Na<sub>2-x</sub>Li<sub>x</sub>V<sub>12</sub>O<sub>30-δ</sub> сравнительно мало [1-4]. В данной работе проведено циклирование электрохимической ячейки двойная литий-ванадиевая бронза электролит на основе гекса-оксометаллата лития двойная литийванадиевая бронза с меньшим содержанием лития с целью исследования возможности их совместного использования в высоко- и среднетемпературных вторичных источниках тока. Во избежание дендритообразования, в качестве электролита/сепаратора в работе был использован твердый электролит на основе гекса-оксоцирконата лития Li<sub>8</sub>ZrO<sub>6</sub> с униполярной литий-ионной проводимостью.

Гекса-оксоцирконат лития Li<sub>8</sub>ZrO<sub>6</sub> был получен этиленгликольнитратным методом из карбоната лития (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; ос.ч.) и оксида циркония (ZrO<sub>2</sub>; х.ч.) с последующим синтезом по керамической технологии. Синтез проводили в герметичном реакторе из жаропрочной стали под вакуумом с периодической продувкой сухим гелием поэтапно в интервале температур от 300 до 980°C [5]. Синтез двойных OBБ состава Na<sub>2-x</sub>Li<sub>x</sub>V<sub>12</sub>O<sub>30-δ</sub> (0.6  $\leq x \leq 1.4$ ) осуществляли по прекурсорной технологии. В качестве прекурсоров были использованы полученные по оригинальной методике натрий и литиевые формиаты NaHCOO·2H<sub>2</sub>O, LiHCOO·H<sub>2</sub>O и формиат ванадила VO(HCOO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Формиаты, взятые в стехиометрических соотношениях, отжигали на воздухе при 600°C в течение 2 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных образцов проводили на дифрактометре Rigaku DMAX-2200PC (Japan) в фильтрованном СиК<sub>а</sub> излучении. Набор первичных данных, их обработку, анализ фазового состава образцов осуществляли по соответствующим программам с использованием картотеки PDF2.

Керамические образцы материала катода, анода и электролита получали в виде таблеток, диаметром 6 и/или 10 мм. Для этого порошки синтезированных составов прессовали на прессе ПГР–10 под давлением 10 МПа. Затем спекали: двойные литий-натриевые ванадиевые бронзы



при 590°С в течение 5 часов на воздухе; электролит  $Li_8ZrO_6$  при 900°С в течение 10 часов в реакторе под гелием в засыпке из того же материала. Кажущаяся плотность керамики твердого электролита  $Li_8ZrO_6$  составила 94 – 97 % от теоретической. Для литий-натриевых ванадиевых бронз выбранных составов ( $Li_{1,4}Na_{0.6}V_{12}O_{30}$  и  $Li_{0,6}Na_{1.4}V_{12}O_{30}$ ) она находилась в пределах 85 – 92 %.

Ячейки, называемые «кресло-качалка» или «песочные часы», были собраны следующим образом: литий-ванадиевая бронза с большим содержанием по литию – Li<sub>1,4</sub>Na<sub>0.6</sub>V<sub>12</sub>O<sub>30</sub>, предполагаемый анод | ТЭЛ – Li<sub>8</sub>ZrO<sub>6</sub> | литий-ванадиевая бронза с меньшим содержанием по литию – Li<sub>0.6</sub>Na<sub>1.4</sub>V<sub>12</sub>O<sub>30</sub>, предполагаемый катод.

Методами импедансной спектроскопии (ИС) и циклической вольтамперометрии была исследована гальваническая система  $Li_{14}Na_{06}V_{12}O_{30}$  |  $Li_{8}ZrO_{6}$  |  $Li_{06}Na_{14}V_{12}O_{30}$  на потенциостате-гальваностате Autolab 302М при температурах 460 ÷ 560°С. Все эксперименты были проведены в атмосфере сухого аргона. Для решения этой задачи была специально разработана и изготовлена экспериментальная ячейка для измерения электрохимических характеристик. Падение напряжения за счет внутреннего сопротивления ячейки определяли методом разрыва по току и ИС [6]. По изменению общего сопротивления всей исследуемой системы судили о наличии или отсутствии взаимодействия на границах электрод | ТЭЛ. Совместное использование этих двух методов позволяет корректно интерпретировать годографы импеданса, полученные с помощью ИС. В гальваностатическом режиме было проведено циклирование при плотностях тока от 1.5 до 6 мА/см<sup>2</sup>. Обработку годографов импеданса проводили с помощью программы ZView.

Потенциал разомкнутой цепи для исследуемой ячейки  $Li_{14}Na_{06}V_{12}O_{30}$  |  $Li_{8}ZrO_{6}$  |  $Li_{06}Na_{14}V_{12}O_{30}$ составил примерно 0.1 B. осуществлено Было циклирование системы Li<sub>14</sub>Na<sub>06</sub>V<sub>12</sub>O<sub>30</sub> Li<sub>8</sub>ZrO<sub>6</sub> Li<sub>06</sub>Na<sub>14</sub>V<sub>12</sub>O<sub>30</sub> при температуре 552°С в инертной атмосфере в количестве десяти циклов. С учетом массы катодного материала (таблетки) пропускалось 50 Кл на цикл заряд/разряд. Степень заряда-разряда составляла ~ 85% от теоретической удельной емкости. Было установлено, что такая электрохимическая ячейка с катодом на основе двойной литий-натриевой ванадиевой бронзы обратимо циклируется. К сожалению, разрядные характеристики ячейки неполностью совпадают для первого и последующего циклов, что, вероятно, обусловлено взаимодействием на границе электрод (катод/анод) электролит.

Морфологические особенности образцов двойных литий-натриевых ОВБ до и после циклирования исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM 6390 LA (коэффициент увеличения от ×5 до ×300000, разрешающая способность 3.0 нм при 30 кВ). Определение их химического состава было подтверждено



энергодисперсионным рентгеновским анализом (EDX) с использованием анализатора EX-23010BU. Анализ выполнялся по 20 точкам в разных участках образца. На рисунке представлены микрофотографии двойных литий-натриевых OBБ до (*a*) и после (*б*) циклирования. После циклирования видно, что кристаллы двойной литий-натриевой OBБ распались на более тонкие пластинчатые образования. Кроме того, было установлено, что до циклирования натрий (литий не определяется энергодисперсионным рентгеновским анализом) равномерно распределен по кристаллитам и его содержание в среднем ~ 4.5 ат.%, тогда как после циклирования некоторые области более мелких кристаллитов обедняются до ~ 1.5 ат.% по натрию. Это косвенно свидетельствует о деинтеркаляции/интеркаляции лития в образцах Na<sub>2-x</sub>Li<sub>x</sub>V<sub>12</sub>O<sub>30-δ</sub>.



Рисунок. Микрофотографии образцов двойной литий-натриевой ОВБ до (*a*) и после (*б*) циклирования.

В заключение следует отметить, что использование двойных литийнатриевых ванадиевых бронз совместно с твердыми электролитами для среднетемпературных источников тока перспективно и требует дальнейших исследований. Дальнейшие разработки, как нам кажется, будут связаны с оптимизацией конструкции источника тока, а именно с использованием высокотехнологичных методов напыления ТЭЛ. Такие электрохимические устройства, безусловно, найдут свою нишу практического применения, так как будут обладать более длительным ресурсом работы, чем электролиты на основе органических растворителей и полимеров.

## Список литературы

1. Bondarenka V., Grebinskij S., Mickevičius S., Tvardauskas H., Kačiulis S., Volkov V., Zakharova G., Pašiškevičius A. // Lith. J. Phys. 2007. V. 47. P. 333–342.



2. Koksharova I.U., Koksharov A.G., Fotiev A.A. // Inorg. mater. 1996. V. 32. P. 775–777.

3. *Shkerin S.N., Gyrdasova O.I., Volkov V.L. //* Russ. J. Electrochem. 2002. V. 38. P. 496–506.

4. Zhang W., Xu G., Yang L., Ding J. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 5161–5168.

5. Shchelkanova M.S., Pantyukhina M.I., Kalashnova A.V., Plaksin S.V. // Solid State Ionics. 2016. V. 290. P. 12–17.

6. *Bard A.J., Faulkner L.R.* Electrochemical methods: Fundamentals and Applications. New York: Wiley, 2001.

УДК 66.066

## ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО БОРНУЮ КИСЛОТУ И НИТРАТ НАТИРИЯ

Н.А. Романюк\*, С.А. Лоза, А.Н. Коржов

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия \*e-mail: romanyuknazar@mail.ru

Борная кислота нашла широкое применение в промышленности и народном хозяйстве [1]. Но наиболее важное её применение в качестве поглотителя нейтронов в первом контуре охлаждения на АЭС [2]. По истечению срока службы борная кислота подвергается обезвреживанию и регенерации, в результате чего загрязняется различными веществами, преимущественно нитратом натрия. Для возвращения борной кислоты обратно в технологический цикл и повторного использования необходимо произвести её отделение от других компонентов. Электромембранные технологии [3-4], в частности электродиализ могут успешно решить эту задачу.

Объектом исследования являлся модельный раствор, содержащий 0.75 М борной кислоты и 0.15 М нитрата натрия. Разделение модельного раствора изучали на лабораторной электродиализной установке, состоящей из чередующихся 5 катионообменных мембран (КМ) и 6 анионообменных мембран (АМ) Ralex CMH и Ralex AMH соответственно. При различных напряжениях на парной камере электродиализного аппарата (2, 3, 4, 6 В), которая состоит из одной камеры обессоливания (КО) и камеры концентрирования (КК). В камеру обессоливания подавали перерабатываемый раствор, в камере концентрирования изначально находился дистиллят. Схема электродиализной установки приведена на рисунке 1.