

ISSN 1608-4039 (Print)
ISSN 1680-9505 (Online)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Cd|KOH|NiOOH

Zn|NH₄Cl|MnO₂

Li|LiClO₄|MnO₂

Pb|H₂SO₄|PbO₂

H₂|KOH|O₂

ЭХЭ

2020

ТОМ 20 № 2

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
Национальный исследовательский университет «МЭИ»
Национальная ассоциация производителей источников тока «РУСБАТ»

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
ЭНЕРГЕТИКА**

Том 20 № 2 2020

Основан в 2001 г.
Выходит 4 раза в год

**ELEKTROKHMICHESKAYA
ENERGETIKA**

Electrochemical Energetics
Volume 20 No. 2 2020

Founded in 2001
4 issues per year

Главный редактор

д-р хим. наук, проф. *И. А. Казаринов* (Россия)

Заместитель главного редактора

д-р хим. наук, проф. *А. М. Скундин* (Россия)

Ответственный секретарь

д-р хим. наук, доц. *М. М. Бурашникова* (Россия)

Редакционная коллегия:

д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *Ю. М. Вольфович* (Россия)

д-р хим. наук *В. Е. Гутерман* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *Ю. А. Добровольский* (Россия)

канд. хим. наук, ст. науч. сотр. *В. В. Жданов* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *Ю. П. Зайков* (Россия)

д-р техн. наук, проф. *Ю. Б. Каменев* (Россия)

д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *С. А. Кириллов* (Украина)

д-р хим. наук, проф. *В. С. Колосницын* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *Н. Д. Кошель* (Украина)

д-р техн. наук, проф. *Н. В. Кулешов* (Россия)

д-р хим. наук *Т. Л. Кулова* (Россия)

д-р хим. наук, доц. *А. П. Курбатов* (Казахстан)

проф. *Весселин Найденов* (Болгария)

д-р хим. наук, проф. *С. С. Попова* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *В. Н. Фатеев* (Россия)

д-р хим. наук, чл.-кор. РАН *А. Б. Ярославцев* (Россия)

Editor-in-Chief

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Ivan A. Kazarinov* (Russia)

Deputy Editors-in-Chief

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Alexander M. Skundin* (Russia)

Executive Secretary

Dr. Sci. (Chem.) *Marina M. Burashnikova* (Russia)

Editorial Board:

Dr. Sci. (Chem.) *Yury M. Volkovich* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir E. Guterma* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yury A. Dobrovolskii* (Russia)

Cand. Sci. (Chem.) *Vasilii V. Zhdanov* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yurii P. Zajkov* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Yury B. Kamenev* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Svyatoslav A. Kirillov* (Ukraine)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir S. Kolosnitsyn* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Nikolay D. Koshel* (Ukraine)

Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Nikolay V. Kuleshov* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Tatiana L. Kulova* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Andrey P. Kurbatov* (Kazakhstan)

Professor *Vesselin Naydenov* (Bulgaria)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Svetlana S. Popova* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir N. Fateev* (Russia)

Corresponding member of RAS, Dr. Sci. (Chem.)

Andrey B. Yaroslavtsev (Russia)

**Адрес учредителя, издателя
и издательства (редакции):**

Россия, 410012, Саратов, Астраханская, 83

Саратовский университет, Институт химии

Редакция журнала «Электрохимическая энергетика»

Тел. +7-8452-516413

<http://energetica.sgu.ru>

E-mail: info@energetica.sgu.ru, burashnikova_mm@mail.ru

Address for Correspondence:

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Saratov State University,

Institute of Chemistry

Editorial Office «Electrochemical Energetics»

Tel. +7-8452-516413

<http://energetica.sgu.ru>

Решением Президиума ВАК Министерства образования и науки РФ журнал «Электрохимическая энергетика» включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертационных исследований на соискание учёной степени доктора и кандидата наук (специальности: 05.17.03 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии (технические науки, химические науки), 02.00.05 Электрохимия (химические науки), 02.00.04 Физическая химия (химические науки))

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Пуцылов И. А., Негородов М. В., Иванов П. Д., Смирнов С. Е., Фатеев С. А.</i> Повышение энергоотдачи фторуглеродного катода	61	<i>Фатеев С. А., Пуцылов И. А., Смирнов С. Е.</i> К вопросу тепловыделений в литий-фторуглеродных ХИТ	87
<i>Ли С. А., Рыжикова Е. В., Скундин А. М.</i> Проблемы оптимизации соотношения активных масс в электродах литий- ионных аккумуляторов	68	<i>Попова С. С., Хуссейн Али Хуссейн, Фролова И. И., Абдуллин В. Ф.</i> Катодное модифицирование в водных фосфат-молибдатных растворах хитозана как способ усиления гидридообразующих и гидридоаккумулирующих свойств титана	99
<i>Избасарова А. А., Бурашникова М. М.</i> Эффективность ионизации кислорода в макете свинцово-кислотного аккумулятора с использованием сепаратора из абсорбтивно-стеклянной матрицы и нетканого волокнистого материала на основе поливинилиденфторида и полистирола	73		

ISSN 1608-4039 (Print)
ISSN 1680-9505 (Online)

Электронная версия журнала представлена на сайте:
<http://energetica.sgu.ru/>

Она содержит общую информацию о журнале: пра-
вила оформления рукописей статей, условия подпис-
ки, а также содержание каждого номера с краткими
аннотациями статей на русском и английском языках

CONTENTS

<i>Putsylov I. A., Negorodov M. V., Ivanov P. D., Smirnov S. E., Fateev S. A.</i> Increasing the Energy Output of the Fluorocarbon Cathode	61	<i>Fateev S. A., Putsylov I. A., Smirnov S. E.</i> On the Issue of Heat Emissions in Lithium-fluorocarbon Cells	87
<i>Li S. A., Ryzhikova E. V., Skundin A. M.</i> The Active Materials Ratio in Electrodes of Lithium-Ion Batteries: Optimisation Problems	68	<i>Popova S. S., Hussein Ali Hussein, Frolova I. I., Abdullin V. F.</i> Cathodic Modification in Aqueous Phosphate-Molibdate Solutions of Chitosan as a Way of Enhancing Hydride-Forming and Hydride-Accumulating Properties of Titanium	99
<i>Izbasarova A. A., Burashnikova M. M.</i> Efficiency of Oxygen Ionization in the Mock-up of Lead-Acid Battery with Use Separator from Absorptive Glass Mat and Non-Woven Fibrous Materials Based on Polyvinylidenefluoride and Polystyrene	73		

ISSN 1608-4039 (Print)
ISSN 1680-9505 (Online)

The electronic version of the journal available at:
<http://energetica.sgu.ru/>

It contains general information: detailed submission
instructions, subscription conditions, tables of contents
with abstracts in Russian and English

УДК 544.65

ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГООТДАЧИ ФТОРУГЛЕРОДНОГО КАТОДА

И. А. Пуцылов, М. В. Негородов, П. Д. Иванов, С. Е. Смирнов, С. А. Фатеев[✉]

*Национальный исследовательский университет «МЭИ»
111250, Россия, Москва, Красноказарменная, 14*

[✉] E-mail: serfat@list.ru

Поступила в редакцию: 07.04.2020 / Принята: 28.04.2020 / Опубликовано: 30.06.2020

Рассмотрены различные аспекты создания литий-фторуглеродных источников тока. Исследованы электрохимические характеристики электродов, при изготовлении которых были использованы различные композиции фторуглерода и ванадата серебра. Установлено, что наилучшими характеристиками обладают электроды на основе массового соотношения $CF_x : SVO$ 82.5 : 7.5. Композитные электроды имеют существенные преимущества по разрядному потенциалу, емкости и стабильности по сравнению с фторуглеродными.

Ключевые слова: фторуглерод, ванадат серебра, фторуглеродно-литиевый элемент.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Increasing the Energy Output of the Fluorocarbon Cathode

Ivan A. Putsylov, <https://orcid.org/0000-0002-4905-9914>, putsylov@yandex.ru

Michael V. Negorodov, <https://orcid.org/0000-0001-6468-0197>, mnegorodov@mail.ru

Pavel D. Ivanov, <https://orcid.org/0000-0001-8380-5004>, pa1995@mail.ru

Sergey E. Smirnov, <https://orcid.org/0000-0002-5493-4197>, sesmirnov53@mail.ru

Sergey A. Fateev[✉], <https://orcid.org/0000-0003-2553-9910>, serfat@list.ru

*National Research University "Moscow Power Engineering Institute"
14, Krasnokazarmennaya St., Moscow 111250, Russia*

Received: 07 April 2020 / Accepted: 28 April 2020 / Published: 30 June 2020

Various features of creation of the lithium-fluorocarbon power sources were considered. The electrochemical characteristics of the electrodes, which were manufactured using various compositions of fluorocarbon and silver vanadate, were studied. It was found that the electrodes based on the mass ratio $CF_x : SVO$ 82.5 : 7.5 show the best properties. The composite electrodes have significant advantages in discharge potential, capacity and stability compared with the fluorocarbon ones.

Keywords: fluorocarbon, silver vanadate, fluorocarbon-lithium cell.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-61-67>

ВВЕДЕНИЕ

Многообразие потребителей с различными электрическими характеристиками требует производства большого количества вариантов источников тока, поэтому ведется активное изучение новых перспективных материалов и методов их обработки для

создания электрохимических систем с улучшенными характеристиками. На современном этапе из множества видов наиболее перспективными являются литиевые источники тока (ЛИТ), которые получили широкое распространение во всех областях техники. Обладающие уникальными эксплуатационными и электрическими характери-

стиками, они вносят существенный вклад в обеспечение электропитанием целого ряда технических устройств: слуховые аппараты и приборы контроля артериального давления, кардиостимуляторы, радиоприемники и сотовые телефоны, электронные часы и калькуляторы, пульта дистанционного управления и дозиметры, приборы ночного видения и детские игрушки, брелки управления охранной сигнализацией и защита памяти электронных устройств (ЭВМ, счетчиков электроэнергии, кассовых аппаратов) [1–3].

С развитием технического прогресса требуются источники тока с повышенной энергоотдачей, высокой емкостью и малого габарита. В настоящее время в нашей стране проводятся разработки капсульного эндоскопического медицинского оборудования, такого как, например, диагностический комплекс на основе видеокапсульной эндоскопии (ВКЭ), который предназначен для исследований тонкой кишки [4, 5]. Эндоскопическая видеокапсула включает в себя миниатюрную видеокамеру, источник света, передатчик и источник тока, который должен обеспечивать наилучшее качество передаваемых фотографий для получения максимальной информации.

В работе [5] было предложено использовать литий-фторуглеродный ХИТ, который показал свои преимущества по сравнению с серебряно-цинковым. Однако определенные проблемы в импульсных режимах остались. Использование различных добавок к фтористому углероду может существенно улучшить электрохимические характеристики ХИТ без значительного снижения емкости. Так, применение ванадата серебра $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ (SVO) в качестве добавки способно существенно поднять импульсные токи источника. Ранее было показано, что повысить параметры литиевых элементов можно за счет использования композитных катодов, содержащих первый активный материал с относительно высокой плотностью энергии, но с относительно низкой скоростью разряда, например фторуглерод, и второй катодный активный материал, имеющий относительно низкую плотность энергии, но с относительно высокой скоростью разряда, например ванадат серебра [6–9]. Как правило, исследования характеристик источников тока проводят либо в гальваностатическом режиме, либо при разряде на постоянное сопротивление. В то же время для решения целого ряда задач большой интерес представляет прерывистый режим разряда, подразумевающий резкое увеличение тока, например, в 10 раз больше

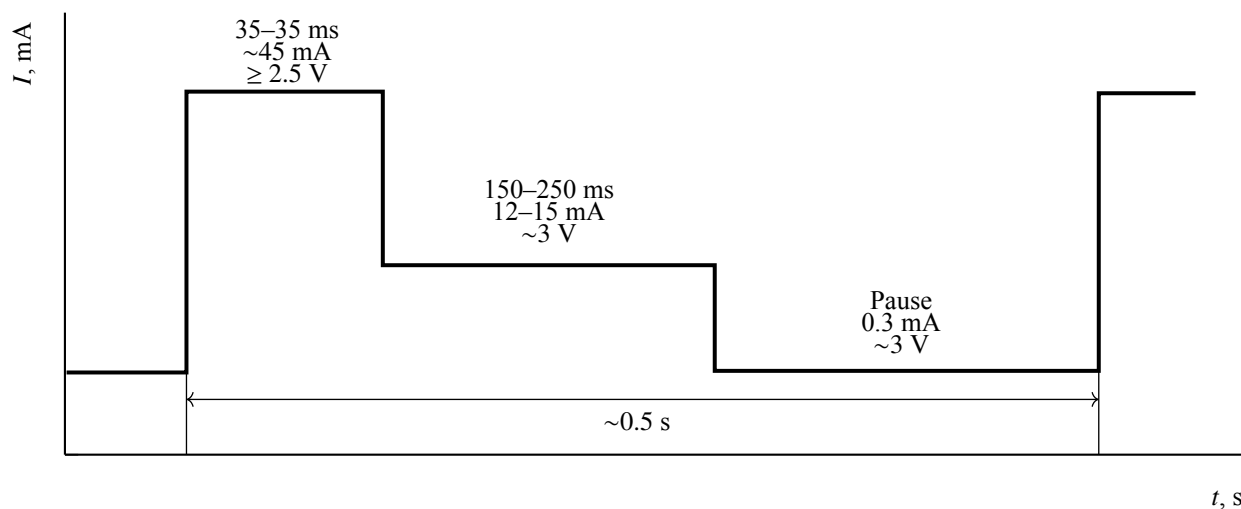


Рис. 1. График нагрузки источника тока в гастрокапсуле

Fig. 1. The plot of the current source load in gastro capsule

номинального значения. Так, режим работы источника тока эндоскопической видеокапсулы осуществляется по весьма жесткой циклограмме нагрузки, представленной на рис. 1. В связи с вышеизложенным представляло интерес исследовать влияние на емкость и характеристики электродов различных рецептур катодных масс.

Цель настоящей работы состояла в создании высокоэнергоемких катодов на основе фторированного углерода при эксплуатации в жесткой циклограмме нагрузки.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза ванадата серебра были использованы азотнокислое серебро и пентаоксид ванадия квалификации х.ч. Исходную смесь порошкообразных компонентов в мольном соотношении 1:1 перемешивали в ступке, а затем подвергали пластическому деформированию на аппаратуре высокого давления типа наковален Бриджмена. Обработку осуществляли под давлением 1.7 ГПа при комнатной температуре на наковальнях из твердого сплава ВК6 с диаметром рабочих поверхностей наковален 15 мм; угол поворота наковален составлял 300°. Полученные смеси отжигали при температуре 700°C в течение 5 ч в муфельной печи в воздушной атмосфере [6].

Для изготовления композитного электрода использовали фтористый углерод марки ИТГ-124 (Филиал «КЧХК» АО «ОХК «УРАЛХИМ»», г. Кирово-Чепецк) и ванадат серебра. В качестве электропроводящей добавки в работе использовали технический углерод «Термокс» (Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск).

Процесс приготовления активной массы электрода состоял из ряда последовательных технологических стадий. На начальном этапе порошки фтористого углерода, ванадата серебра и технического углерода смешивали в фарфоровой ступке в сухом виде. Затем в процессе механического перемешивания в полученную смесь порошков добавляли этиловый спирт и водную суспен-

зию фторопласта Ф4Д. Соотношение фторуглерода и ванадата серебра варьировали, содержание технического углерода и фторопласта находилось на уровне, типичном для активной массы фторуглеродного катода для кардиостимуляторов и составляло 7 мас.% и 3 мас.% соответственно. Перемешивание полученного раствора компонентов активной массы проводили на стенде ультразвуковой гомогенизации УЗ-1 в течение 1 мин, затем продолжали процесс ручным механическим способом с помощью стеклянной палочки до коагуляции активной массы, после чего сливали спирт и помещали активную массу в атмосферный сушильный шкаф и термообработывали при температуре 90°C в течение 1 ч, что позволяло испарить большую часть спирта и влаги. Для удаления остатков жидких компонентов сушку активной массы катода продолжали в вакуумном сушильном шкафу в том же режиме при разрежении 0.1 атм. Осушенную активную массу пропитывали этиловым спиртом и раскатывали на вальцах в ленты толщиной до 200 мкм. Раскатку проводили последовательно пропуская активную массу через вальцы с зазором 1000, 500, 300, 250 и, наконец, 200 мкм. Для изготовления электродов из полученных лент активной массы вырубали прямоугольники 1×1.5 см и напрессовывали на подложку, представляющую собой сетку из нержавеющей стали. Давление прессования составляло 35 МПа. На финальной стадии изготовления композиционных катодов проводилась их термообработка в вакуумном сушильном шкафу при температуре 150°C и разрежении 0.1 атм в течение двух часов. Полученные электроды перед сборкой макетов источников тока для эндоскопических видеокапсул выдерживались в течение 24 ч в атмосфере осушенного аргона.

Исследование электрохимических характеристик электродов проводили в трехэлектродной полипропиленовой ячейке при комнатной температуре. Процесс сборки ячейки реализовывали в боксе БПП-ОС в атмосфере осушенного аргона. Элек-

троды, два литиевых и фторуглеродный, с геометрическими размерами 1×1.5 см запаивались в сепаратор марки ПОРП-А1 (ООО Научно-производственная компания «УФИМ»). Фторуглеродный катод размещали между двумя литиевыми электродами, один из которых служил анодом, второй – сравнения. Сформированную сборку электродов помещали в фторопластовую вкладку ячейки и заливали раствором жидкого электролита. В качестве электролита использовали раствор 1 М LiClO₄ в смеси пропиленкарбоната (70%) и диметоксиэтана (30%). Токосъем осуществляли с помощью металлических проводников из нержавеющей стали, приваренных к подложкам электродов и выведенных из ячейки в местах контакта прокладки крышки ячейки и корпуса. Герметичность собранной ячейки обеспечивалась резиновой прокладкой и тремя винтами. После сборки осуществляли выдержку ячейки не менее 12 ч для равномерного распределения электролита в порах положительного электрода и сепаратора. Электрохимические испытания проводили на многоканальном потенциостате – гальваностате Elins P-20X8– в автоматическом режиме по заранее записанной в его память программе:

- импульс длиной 40 мс при токе потребления ~6.435 мА;
- в течение 200 мс ток потребления 2.145 мА;
- далее в течение 260 мс ток потребления 0.043 мА.

Суммарное время цикла 0.5 секунд. В качестве режима разряда была выбрана жесткая циклограмма нагрузки эндоскопической видеокапсулы (рис. 1) [5]. Из-за различия величин поверхности электродов в ХИТ видеокапсулы (10.5 см²) и макете источника тока (1.5 см²) режим был пересчитан с учетом фактических значений плотностей тока.

Всего были собраны 6 экспериментальных вариантов макетов элементов с различными катодными массами: 1 – CF_x : Сажа : Ф4Д 90 : 7 : 3; 2 – CF_x : SVO : Сажа : Ф4Д 85 : 5 : 7 : 3; 3 – CF_x : SVO : Са-

жа : Ф4Д 82.5 : 7.5 : 7 : 3; 4 – CF_x : SVO : Сажа : Ф4Д 80 : 10 : 7 : 3; 5 – CF_x : SVO : Сажа : Ф4Д 75 : 15 : 7 : 3; 6 – CF_x : SVO : Сажа : Ф4Д 70 : 20 : 7 : 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано в [5], качественные снимки получаются при минимальном разрядном напряжении в импульсе не ниже 2.4 В, что в нашем случае с учетом различия габаритных размеров катода в источнике тока и экспериментальной ячейке соответствует току разряда $I = 6.435$ мА. Следует отметить стабильность результатов разрядов макетов элементов всех вариантов, хотя они отработали по-разному: как показано на рис. 2,

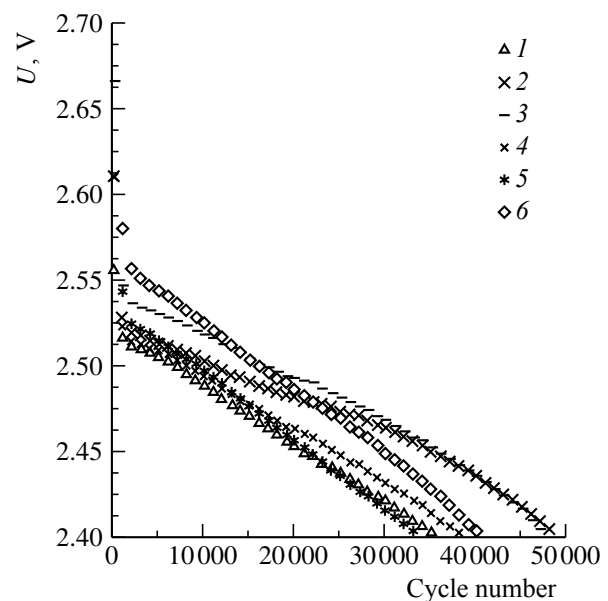


Рис. 2. Ресурсные характеристики макетов источников тока, $I = 6.435$ мА: 1 – CF_x : C : Ф4Д 90 : 7 : 3; 2 – CF_x : SVO : C : Ф4Д 85 : 5 : 7 : 3; 3 – CF_x : SVO : C : Ф4Д 82.5 : 7.5 : 7 : 3; 4 – CF_x : SVO : C : Ф4Д 80 : 10 : 7 : 3; 5 – CF_x : SVO : C : Ф4Д 75 : 15 : 7 : 3; 6 – CF_x : SVO : C : Ф4Д 70 : 20 : 7 : 3

Fig. 2. Durability characteristics of the current source models, $I = 6.435$ mA: 1 – CF_x : C : F4D 90 : 7 : 3; 2 – CFX : SVO : C : F4D 85 : 5 : 7 : 3; 3 – CF_x : SVO : C : F4D 82.5 : 7.5 : 7 : 3; 4 – CF_x : SVO : C : F4D 80 : 10 : 7 : 3; 5 – CF_x : SVO : C : F4D 75 : 15 : 7 : 3; 6 – CF_x : SVO : C : F4D 70 : 20 : 7 : 3

число разрядных циклов существенно зависит от состава катодной массы. Наибольшее число циклов 47170 соответствует 3-му варианту, а наименьшее – 33130 – 5-му. Начальное нижнее разрядное напряжение в импульсе разряда менялось от 2.67 до 2.52 В: наибольшее для 3-го варианта, а наименьшее для 1-го. Таким образом, все композитные электроды превосходят по этому параметру фторуглеродный. Комплексно анализируя данные, представленные в таблице и на рис. 3, можно увидеть, что в результате точного подбора компонентов катода возможно улучшить работоспособность элемента.

Как следует из приведенных результатов, параметры катодов исследуемых макетов источников тока меняются в зависимости от содержания ванадата серебра. Представленные данные свидетельствуют о том, что наилучшими параметрами обладает третий вариант, который превосходит первый на 25%. Композитные электроды № 2, 4, 6 также обладают более высокой емкостью при заданной циклограмме, чем фторуглеродный катод. Таким образом, композитные электроды можно использовать в ХИТ, предназначенных для диагностического комплекса на основе видеокapсульной эндоскопии.

Целесообразно продолжить научные исследования для дальнейшего улучшения параметров элемента. По нашему мнению, при продолжении усовершенствования тех-

нологии изготовления катодов прежде всего необходимо добиться снижения омических потерь путем дальнейшей обработки технологических параметров приготовления катодной массы для достижения

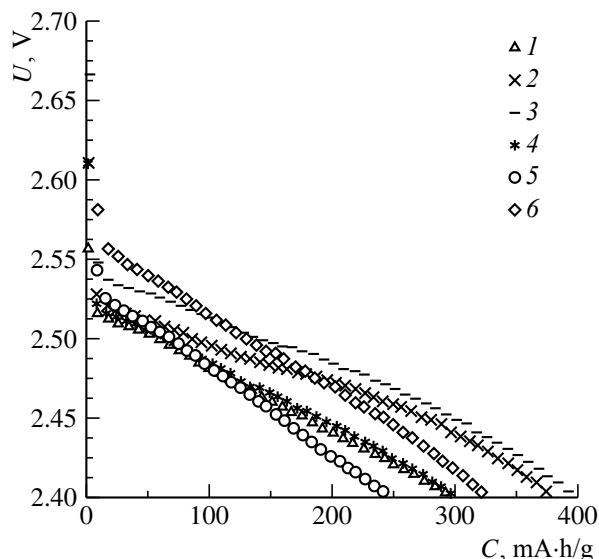


Рис. 3. Разрядные характеристики макетов источников тока, $I = 6.435$ мА: 1 – $CF_x : C : \Phi 4Д 90 : 7 : 3$; 2 – $CF_x : SVO : C : \Phi 4Д 85 : 5 : 7 : 3$; 3 – $CF_x : SVO : C : \Phi 4Д 82.5 : 7.5 : 7 : 3$; 4 – $CF_x : SVO : C : \Phi 4Д 80 : 10 : 7 : 3$; 5 – $CF_x : SVO : C : \Phi 4Д 75 : 15 : 7 : 3$; 6 – $CF_x : SVO : C : \Phi 4Д 70 : 20 : 7 : 3$

Fig. 3. Discharge characteristics of the current source models, $I = 6.435$ mA: 1 – $CF_x : C : F4D 90 : 7 : 3$; 2 – $CF_x : SVO : C : F4D 85 : 5 : 7 : 3$; 3 – $CF_x : SVO : C : F4D 82.5 : 7.5 : 7 : 3$; 4 – $CF_x : SVO : C : F4D 80 : 10 : 7 : 3$; 5 – $CF_x : SVO : C : F4D 75 : 15 : 7 : 3$; 6 – $CF_x : SVO : C : F4D 70 : 20 : 7 : 3$

Параметры катодов макетов источников тока

The parameters of the cathodes of the current source models

№ образца	Масса образца, г	Содержание SVO, %	Количество циклов до 2.4 В (при $I = 6.435$ мА)	C , мА·ч/г (до 2.4 В, $I = 6.435$ мА)
1	0.029	0	35150	292
2	0.031	5	48180	374
3	0.029	7.5	47170	391
4	0.031	10	38180	297
5	0.033	15	33130	242
6	0.030	20	40099	322

ее большей гомогенности и воспроизводимой электропроводности, а также использования полимерного электролита, что, как было показано ранее, позволяет снизить межэлектродные потери [10, 11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что параметры и разрядные характеристики

композитного электрода существенно превосходят аналогичные фторуглеродных электродов, что является весьма важным в импульсных режимах разряда источника тока. Композитные электроды могут быть рекомендованы в качестве катодов источников тока, предназначенных для энергопитания диагностического комплекса на основе видеокапсульной эндоскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пуцылов И. А., Смирнов К. С., Егоров А. М., Смирнов С. Е. Перспективные электродные материалы литиевых источников тока. М.: Изд-во «Компания Спутник+», 2015. 88 с.
2. Фатеев С. А. Современные источники тока для кардиоэлектроники // Электрохимическая энергетика. 2011. Т. 11, № 4. С. 223–228.
3. Фатеев С. А. Тенденции развития источников тока для медицинских приборов // Вестн. МЭИ. 2018. № 2. С. 102–113.
4. Liangpunsakul S., Maglinte D. D., Rex D. K. Comparison of wireless capsule endoscopy and conventional radiologic methods in the diagnosis of small bowel disease // *Gastrointest. Endosc. Clin. N. Am.* 2004. Vol. 14. P. 43–50.
5. Фатеев С. А., Пуцылов И. А., Смирнов С. Е., Фомин Д. В. Литий-фторуглеродный источник тока для гастроскопии // Электрохимическая энергетика. 2017. Т. 17, № 3. С. 135–142. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-3-135-142>
6. West K., Crespi A. M. Lithium insertion into silver vanadium oxide $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ // *J. Power Sources*. 1995. Vol. 54. P. 334–338.
7. Sauvage F., Bodenez V., Vezin H., Morcrette M., Tarascon J.-M., Poepelmeier K. R. Structural and

transport evolution in the $\text{Li}_x\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ system // *J. Power Sources*. 2010. Vol. 195. P. 1195–1202.

8. Praveen Meduri, Honghao Chen, Xilin Chen, Jie Xiao, Mark E. Gross, Thomas J. Carlson, Ji-Guang Zhang, Z. Daniel Deng. Hybrid $\text{CF}_x\text{-Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ as a high-energy, power density cathode for application in an underwater acoustic microtransmitter // *Electrochemistry Communications*. 2011. Vol. 13. P. 1344–1351.

9. Фатеев С. А., Пуцылов И. А., Жорин В. А., Смирнов С. Е., Негородов М. В. Влияние добавок ванадата серебра на электрохимические характеристики фторуглеродного электрода // Электрохимия. 2019. Т. 55, № 6. С. 696–700.

10. Егоров А. М., Пуцылов И. А., Смирнов С. Е., Фатеев С. А. Влияние механоактивации на характеристики электродов на основе фторированных углеродных нанотрубок // Журн. прикладной химии. 2016. Т. 89, № 3. С. 400–403.

11. Пуцылов И. А., Воробьев И. С., Смирнов К. С., Смирнов С. Е. Исследование полимерного электролита для литиевых источников тока // Вестн. МЭИ. 2015. № 2. С. 83–86.

REFERENCES

1. Putsylov I. A., Smirnov K. S., Egorov A. M., Smirnov S. E. Perspektivnye elektrodnye materialy litievykh istochnikov toka [Promising electrode materials lithium power sources]. Moscow, Izdatel'stvo "Kompaniya Sputnik+" Publ., 2015. 88 p. (in Russian).
2. Fateev S. A. Modern power sources for cardioelectronics. *Electrochemical Energetics*, 2011, vol. 11, no. 4, pp. 223–228 (in Russian).
3. Fateev S. A. Tendencii razvitiya istochnikov toka dlya medicinskih priborov [Power Source Development Trends for medical devices]. *Vestnik MEI* [Bulletin of MPEI], 2018, no. 2, pp. 102–113 (in Russian).

4. Liangpunsakul S., Maglinte D. D., Rex D. K. Comparison of wireless capsule endoscopy and conventional radiologic methods in the diagnosis of small bowel disease. *Gastrointest. Endosc. Clin. N. Am.*, 2004, vol. 14, pp. 43–50.

5. Fateev S. A., Putsylov I. A., Smirnov S. E., Fomin D. V. Lithium-fluorocarbon power source for gastroscopy. *Electrochemical Energetics*, 2017, vol. 17, no. 3, pp. 135–142. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-3-135-142> (in Russian).

6. West K., Crespi A. M. Lithium insertion into silver vanadium oxide $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$. *J. Power Sources*, 1995, vol. 54, pp. 334–338.

7. Sauvage F., Bodenez V., Vezin H., Morcrette M., Tarascon J.-M., Poeppelmeier K. R. Structural and transport evolution in the $\text{LiAg}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ system. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 1195–1202.

8. Praveen Meduri, Honghao Chen, Xilin Chen, Jie Xiao, Mark E. Gross, Thomas J. Carlson, Ji-Guang Zhang, Z. Daniel Deng. Hybrid $\text{CF}_x\text{-Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ as a high-energy, power density cathode for application in an underwater acoustic microtransmitter. *Electrochemistry Communications*, 2011, vol. 13, pp. 1344–1351.

9. Fateev S. A., Putsylov I. A., Zhorin V. A., Smirnov S. E., Negorodov M. V. Effect of Silver Vanadate Additions on the Electrochemical

Characteristics of the Fluorocarbon Electrode. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2019, vol. 55, no. 6, pp. 524–528. DOI: 10.1134/S1023193519060089

10. Egorov A. M., Putsylov I. A., Smirnov S. E., Fateev S. A. Effect of Mechanical Activation on Characteristics of Electrodes Based on Fluorinated Carbon Nanotubes. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016, vol. 89, no. 3, pp. 448–451. DOI: 10.1134/S1070427216030162.

11. Putsylov I. A., Vorob'ev I. S., Smirnov K. S., Smirnov S. E. Issledovanie polimernogo elektrolita dlya litievyh istochnikov toka [Study of polymer electrolyte for a lithium power source]. *Vestnik MEI* [Bulletin of MPEI], 2015, no. 2, pp. 83–86 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Пуцылов Иван Александрович – кандидат технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», г. Москва. Служебный тел.: +7 (495) 362-75-19, e-mail: putsylov@yandex.ru

Негородов Михаил Викторович – аспирант, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», г. Москва. Служебный тел.: +7 (495) 362-75-19, e-mail: mnegorodov@mail.ru

Иванов Павел Дмитриевич – магистр, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», г. Москва. Служебный тел.: +7 (495) 362-75-19, e-mail: pa1995@mail.ru

Смирнов Сергей Евгеньевич – доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», г. Москва. Служебный тел.: +7 (495) 362-75-19, e-mail: sesmirnov53@mail.ru

Фатеев Сергей Анатольевич – доктор технических наук, академик РАН, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», г. Москва. Служебный тел.: +7 (495) 362-75-19, e-mail: serfat@list.ru

Библиографическое описание статьи

Пуцылов И. А., Негородов М. В., Иванов П. Д., Смирнов С. Е., Фатеев С. А. Повышение энергоотдачи фторуглеродного катода // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 2. С. 61–67. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-61-67>

For citation

Putsylov I. A., Negorodov M. V., Ivanov P. D., Smirnov S. E., Fateev S. A. Increasing the Energy Output of the Fluorocarbon Cathode. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 2, pp. 61–67 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-61-67>

УДК 544.65+621.355.9

ПРОБЛЕМЫ ОПТИМИЗАЦИИ СООТНОШЕНИЯ АКТИВНЫХ МАСС В ЭЛЕКТРОДАХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

С. А. Ли¹, Е. В. Рыжикова¹, А. М. Скундин^{1,2✉}

¹Национальный исследовательский университет «МЭИ»
111250, Россия, Москва, Красноказарменная ул., 14

²Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119071, Россия, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4

✉ E-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию: 20.04.2020 / Принята: 04.05.2020 / Опубликовано: 30.06.2020

С использованием литературных данных о влиянии температуры на электрохимическое поведение электродов на основе LiFePO_4 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ как положительных и отрицательных электродов литий-ионного аккумулятора проведен расчёт разрядных характеристик аккумуляторов с такими электродами и различными соотношениями количества активного материала на электродах в диапазоне температур от -15 до $+60^\circ\text{C}$. Установлено, что с изменением температуры меняется характер зависимости удельной ёмкости аккумулятора, рассчитанной на суммарную массу активных веществ, от соотношения количеств активных материалов на разноименных электродах.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, соотношение активных масс, оптимизация аккумулятора.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

The Active Materials Ratio in Electrodes of Lithium-Ion Batteries: Optimisation Problems

Sergey A. Li¹, <https://orcid.org/0000-0001-8832-8446>, li.sergey.99@mail.ru

Evgeniya V. Ryzhikova¹, <https://orcid.org/0000-0002-0666-8197>, jeny4880523@gmail.com

Aleksander M. Skundin^{1,2✉}, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>, askundin@mail.ru

¹National Research University “Moscow Power Engineering Institute”
14 Krasnokazarmennaya St., 111250 Moscow, Russia

²A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS
31 Leninsky prosp., 119071 Moscow, Russia

Received: 20 April 2020 / Accepted: 04 May 2020 / Published: 30 June 2020

Using literature information about the temperature effect on the electrochemical behavior of electrodes based on LiFePO_4 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ being positive and negative electrodes of a lithiumion battery, the discharge characteristics of batteries with such electrodes and various ratios of the amount of active material on the electrodes in the temperature range from -15 to $+60^\circ\text{C}$ were calculated. It was established that as the temperature changed, the type of the dependence of the specific capacity of the battery, calculated on the total mass of active materials, on the ratio of the quantities of active materials on unlike electrodes changed.

Keywords: lithium-ion battery, active mass ratio, battery optimization.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-68-72>

ВВЕДЕНИЕ

Рациональная конструкция литий-ионного аккумулятора (как и любого химического источника тока) предполагает, что ак-

тивные вещества положительного и отрицательного электродов находятся в стехиометрическом (или близком к нему) соотношении. Нарушение этого правила приводит к снижению удельной ёмкости и удельной

энергии, рассчитанных на массу всего аккумулятора. В то же время удельные ёмкости разных активных материалов по-разному изменяются при изменении температуры, и аккумулятор, сбалансированный при одной температуре, оказывается разбалансированным при других температурах. К сожалению, данных о влиянии температуры на поведение отдельных электродов в литературе крайне мало. Редкими примерами могут служить работы [1–6]. В работах [1, 2] приведены данные о влиянии температуры на электрохимическое поведение электродов на основе феррофосфата лития и титаната лития как положительных и отрицательных электродов литий-ионного аккумулятора. В настоящей работе с учётом этих литературных данных проведена оценка влияния соотношения количеств активных масс на электродах аккумулятора электрохимической системы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ на характеристики аккумулятора при разных температурах. Привлекательность такой электрохимической системы определяется тем, что активные вещества обоих электродов функционируют по двухфазному механизму, что обеспечивает их хорошую циклируемость при достаточно высоких токах нагрузки.

РАСЧЁТ ХАРАКТЕРИСТИК АККУМУЛЯТОРА

Теоретические удельные ёмкости титаната лития и феррофосфата лития близки (175 и 170 мА·ч/г соответственно). Практически реализуемые значения ёмкости зависят от тока нагрузки и температуры. При снижении температуры ёмкость уменьшается. Рис. 1, построенный по данным, приведенным в [1, 2], показывает, как зависит ёмкость электродов на основе титаната лития и феррофосфата лития при разряде в режиме около 1С от температуры.

Видно, что при снижении температуры уже до -15°C ёмкость электродов на основе титаната лития оказывается почти втрое меньше, чем у электродов на основе феррофосфата лития. Причины зависимости ёмкости электродов литий-ионных аккумулято-

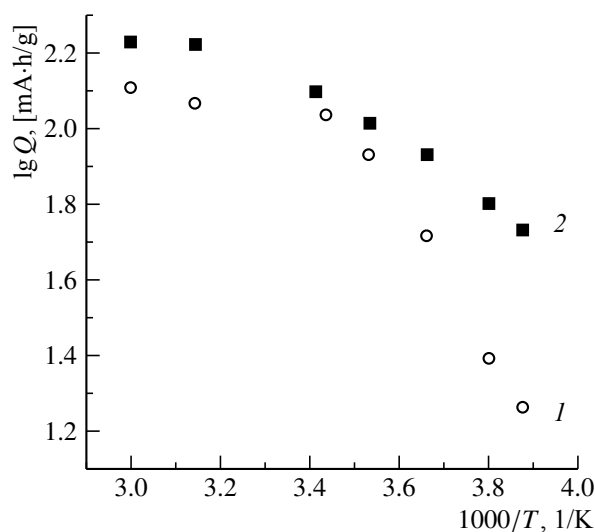


Рис. 1. Зависимость разрядной ёмкости электродов на основе LiFePO_4 (1) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (2) от температуры (по данным [1, 2])

Fig. 1. The dependence of the discharge capacity of the electrodes based on LiFePO_4 (1) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (2) versus temperature (according to [1, 2])

ров от температуры подробно обсуждаются в работах [3, 7], и они связаны с ростом поляризации при снижении температуры (при увеличении поляризации конечный потенциал разряда наступает раньше, т. е. при меньшей разрядной ёмкости). По мнению авторов [3], основное значение здесь имеет активационная поляризация, т. е. замедленность переноса заряда при внедрении или извлечении иона лития, тогда как в работе [7] основная роль отводится замедленности твердофазной диффузии. Именно поэтому зависимость разрядной ёмкости Q от температуры T построена в аррениусовских координатах $\lg Q, 1/T$, а производная этой зависимости формально имеет смысл некоей эффективной энергии активации.

С использованием разрядных кривых отдельных электродов, приведенных в [1, 2], были построены разрядные кривые виртуальных аккумуляторов системы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ при разных соотношениях количеств активных масс на электродах. Расчёты проводились для аккумуляторов, сбалансированных при температуре $+60^\circ\text{C}$ (загрузка $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ на отрицательном электроде в 1.24 раза больше, чем загруз-

ка LiFePO_4 на положительном электроде) и при температуре -15°C (соотношение загрузок $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и LiFePO_4 составляет 2.78), а также для некоего среднего аккумулятора с соотношением загрузок $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и LiFePO_4 , равным 2.00. Результаты приведены на рис. 2.

Первые выводы из рис. 2 тривиальны: с ростом соотношения активных масс на электродах увеличивается общее количе-

ство активных масс и увеличивается общая ёмкость аккумулятора, причем этот эффект сильнее проявляется при пониженных температурах.

Эти выводы наглядно иллюстрируются рис. 3, а, где показана зависимость общей ёмкости виртуальных аккумуляторов от температуры при условии, что общая масса активного вещества на положительном электроде всех аккумуляторов одинакова (1 г).

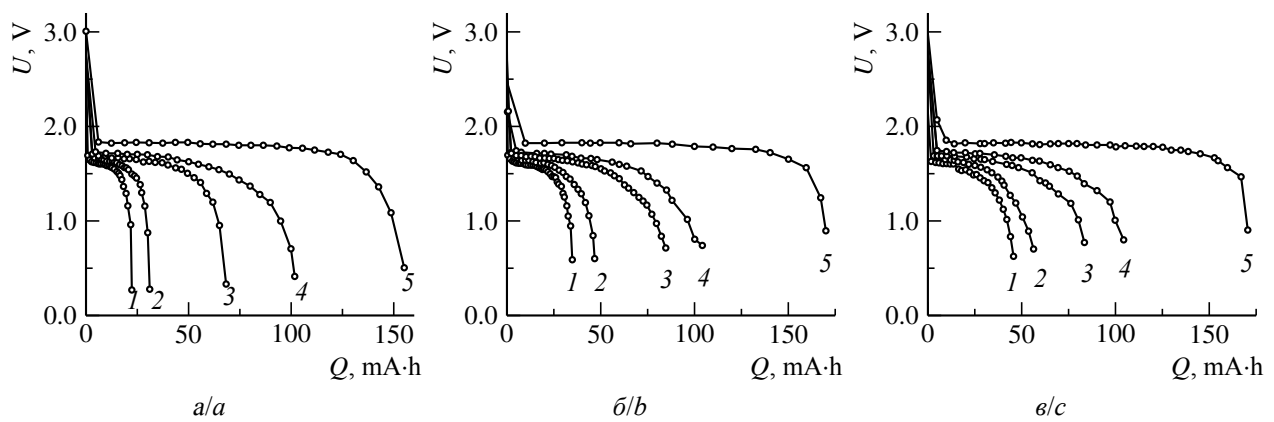


Рис. 2. Рассчитанные разрядные кривые для аккумуляторов с соотношением активных масс 1.24 (а), 2.00 (б) и 2.78 (в) при температурах, $^\circ\text{C}$: 1 – -15 , 2 – -10 , 3 – 0, 4 – 10, 5 – 60

Fig. 2. The calculated discharge curves for the batteries with an the active mass ratio of 1.24 (a), 2.00 (b) and 2.78 (c) at temperatures, $^\circ\text{C}$: 1 – -15 , 2 – -10 , 3 – 0, 4 – 10, 5 – 60

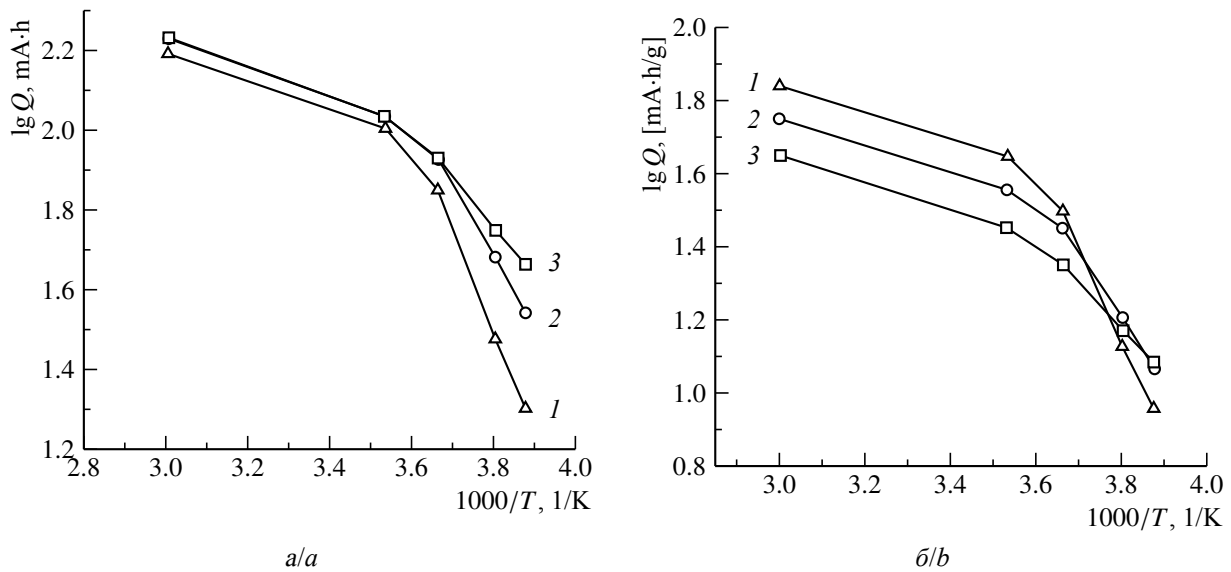


Рис. 3. Зависимость общей (а) и удельной (б) ёмкости виртуальных аккумуляторов от температуры при соотношении активных масс положительного и отрицательного электродов: 1 – 1:1.24, 2 – 1:2.00, 3 – 1:2.78

Fig. 3. Dependence of the total (a) and specific (b) capacity of virtual batteries on temperature at the ratio of active masses of the positive and the negative electrodes: 1 – 1:1.24, 2 – 1:2.00, 3 – 1:2.78

Как видно, при минимальной рассматриваемой температуре общая ёмкость аккумулятора, сбалансированного на эту температуру, в 2.3 раза превышает ёмкость аккумулятора, сбалансированного на температуру 60°C.

Гораздо интереснее температурная зависимость удельной ёмкости аккумуляторов, рассчитанной на суммарную массу активных веществ. Эта зависимость показана на рис. 3, б. При относительно высоких температурах (10 и 60°C) наибольшую удельную ёмкость имеют аккумуляторы с минимальным общим количеством активных веществ, что согласуется с рис. 1. При снижении температуры различие в удельных ёмкостях аккумуляторов уменьшается, при температуре -10°C оно ничтожно, а при температуре -15°C порядок расположения аккумуляторов по удельной ёмкости изменяется: минимальную удельную ёмкость имеет аккумулятор с соотношением активных масс 1 : 1.24.

Для оптимизации аккумулятора представляет интерес представить соотношения между удельной ёмкостью аккумулятора, соотношением масс активных веществ на электродах и температурой в таком виде, как показано на рис. 4.

Рис. 4 наглядно иллюстрирует, что чем больше разница в количествах активных веществ на разноименных электродах (т. е. чем для более низкой температуры сбалансирован аккумулятор), тем меньше удельная ёмкость аккумулятора изменяется с температурой.

В данной работе мы оперировали с удельной ёмкостью аккумулятора, рассчитанной только на массу активных материалов. Реально представляет интерес удельная ёмкость в расчёте на массу всего аккумулятора с учётом массы электролита, сепаратора, корпуса, электродных подложек, токоотводов и т. д. Коэффициент эффективности конструкции (соотношение реальной удельной ёмкости аккумулятора к удельной ёмкости в расчёте на массу активных веществ) зависит как от конструктивных особенностей,

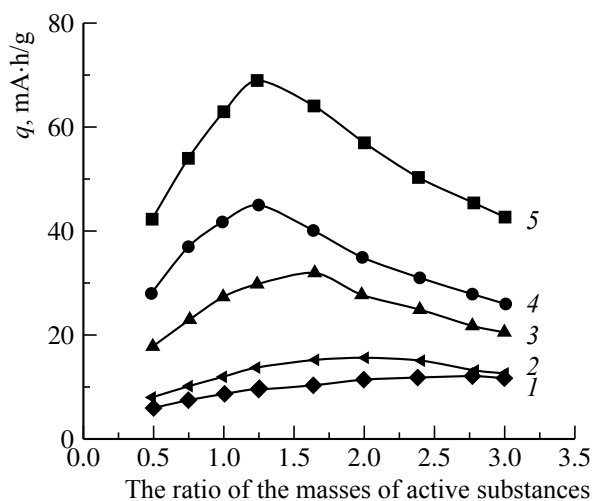


Рис. 4. Удельная ёмкость аккумуляторов с разным соотношением активных масс на положительном и отрицательном электродах при температурах, °C: 1 – -15°C, 2 – -10, 3 – 0, 4 – 10, 5 – 60

Fig. 4. The specific capacity of batteries with different ratios of active masses on the positive and the negative electrodes at temperatures, °C: 1 – -15°C, 2 – -10, 3 – 0, 4 – 10, 5 – 60

так и от абсолютной ёмкости аккумулятора. Обычно коэффициент эффективности конструкции составляет от 50 до 80%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разрядная ёмкость аккумуляторов зависит от температуры, причём температурные зависимости отдельных электродов могут различаться очень сильно. В настоящей статье с использованием данных о влиянии температуры на электрохимическое поведение электродов на основе LiFePO_4 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ как положительных и отрицательных электродов литий-ионного аккумулятора проведен расчёт разрядных характеристик аккумуляторов с такими электродами и различными соотношениями количества активного материала на электродах в диапазоне температур от -15 до 60°C. Установлено, что с изменением температуры меняется характер зависимости удельной ёмкости аккумулятора (рассчитанной на суммарную массу активных веществ) от соотношения количеств активных материалов на разноименных электродах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тусеева Е. К., Кулова Т. Л., Скундин А. М. Влияние температуры на поведение электродов из титаната лития // *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 1135–1143.
2. Тусеева Е. К., Кулова Т. Л., Скундин А. М., Галева А. К., Курбатов А. П. Влияние температуры на поведение электродов из феррофосфата лития // *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 329–334.
3. Singer J. P., Birke K. P. Kinetic study of low temperature capacity fading in Li-ion cells // *J. Energy Storage*. 2017. Vol. 13. P. 129–136.
4. Li Q., Jiao S., Luo L., Ding M. S., Zheng J., Cartmell S. S., Wang C.-M., Xu K., Zhang J.-G., Xu W. Wide-Temperature Electrolytes for Lithium-Ion

- Batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9. P. 18826–18835.
5. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. The low temperature performance of Li-ion batteries // *J. Power Sources*. 2003. Vol. 115. P. 137–140.
6. Zhu G., Wen K., Lv W., Zhou X., Liang Y., Yang F., Chen Z., Zou M., Li J., Zhang Y., He W. Materials insights into low-temperature performances of lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 300. P. 29–40.
7. Кулова Т. Л. Влияние температуры на обратимые и необратимые процессы при интеркаляции лития в графит // *Электрохимия*. 2004. Т. 40. С. 1221–1230.

REFERENCES

1. Tusseeva E. K., Kulova T. L., Skundin A. M. Temperature Effect on the Behavior of a Lithium Titanate Electrode. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2018, vol. 54, pp. 1186–1194.
2. Tusseeva E. K., Kulova T. L., Skundin A. M., Galeeva A. K., Kurbatov A. P. Temperature Effects on the Behavior of Lithium Iron Phosphate Electrodes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2019, vol. 55, pp. 194–199.
3. Singer J. P., Birke K. P. Kinetic study of low temperature capacity fading in Li-ion cells. *J. Energy Storage*, 2017, vol. 13, pp. 129–136.
4. Li Q., Jiao S., Luo L., Ding M. S., Zheng J., Cartmell S. S., Wang C.-M., Xu K., Zhang J.-G., Xu W. Wide-Temperature Electrolytes for Lithium-Ion

- Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, pp. 18826–18835.
5. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. The low temperature performance of Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2003, vol. 115, pp. 137–140.
6. Zhu G., Wen K., Lv W., Zhou X., Liang Y., Yang F., Chen Z., Zou M., Li J., Zhang Y., He W. Materials insights into low-temperature performances of lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 300, pp. 29–40.
7. Kulova T. L. Effect of Temperature on Reversible and Irreversible Processes during Lithium Intercalation in Graphite. *Russian J. Electrochem.*, 2004, vol. 40, pp. 1052–1059.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Ли Сергей Андреевич – студент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ»». Служебный тел.: +7 (495) 952-14-38, e-mail: li.sergey.99@mail.ru

Рыжикова Евгения Владимировна – студентка, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ»». Служебный тел.: +7 (495) 952-14-38, e-mail: jeny4880523@gmail.com

Скундин Александр Мордухаевич – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН). Служебный тел.: +7 (495) 952-14-38, e-mail: askundin@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Ли С. А., Рыжикова Е. В., Скундин А. М. Проблемы оптимизации соотношения активных масс в электродах литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*. 2020. Т. 20, № 2. С. 68–72. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-68-72>

For citation

Li S. A., Ryzhikova E. V., Skundin A. M. The Active Materials Ratio in Electrodes of Lithium-Ion Batteries: Optimisation Problems. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 2, pp. 68–72 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-68-72>

УДК 541.135

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИОНИЗАЦИИ КИСЛОРОДА В МАКЕТЕ СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕПАРАТОРА ИЗ АБСОРБТИВНО-СТЕКЛЯННОЙ МАТРИЦЫ И НЕТКАНОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ПОЛИСТИРОЛА

А. А. Избасарова, М. М. Бурашникова✉

ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского»
410012, Россия, Саратов, Астраханская, 83

✉ E-mail: burashnikova_mm@mail.ru

Поступила в редакцию: 30.04.2020 / Принята: 14.05.2020 / Опубликовано: 30.06.2020

Исследована эффективность ионизации кислорода в макете свинцово-кислотного аккумулятора с использованием сепаратора из абсорбтивно-стеклянной матрицы (АСМ) и полимерных нетканых волоконистых материалов на основе поливинилиденфторида Ф-2М и полистирола. Волокнистый полимерный материал получен методом бескапиллярного электроформования. Исследованы технологические и структурные характеристики полимерного материала. Доказано, что использование сепаратора типа «сэндвич» полимер/АСМ/полимер значительно повышает эффективность ионизации кислорода.

Ключевые слова: сепаратор, электроформование, пористая структура, ионизация кислорода, герметизированный свинцово-кислотный аккумулятор.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Efficiency of Oxygen Ionization in the Mock-up of Lead-Acid Battery with Use Separator from Absorptive Glass Mat and Non-Woven Fibrous Materials Based on Polyvinylidene fluoride and Polystyrene

Aniia A. Izbasarova, <https://orcid.org/0000-0002-7783-3655>, anya.sapisheva@yandex.ru
Marina M. Burashnikova✉, <https://orcid.org/0000-0003-2324-5273>, burashnikova_mm@mail.ru

Saratov State University
83, Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Received: 30 April 2020 / Accepted: 14 May 2020 / Published: 30 June 2020

The efficiency of oxygen ionization in a lead-acid mock-up was studied using a separator based on an absorptive glass mat (AGM) and polymer non-woven fibrous materials based on F-2M polyvinylidene fluoride and polystyrene. Fibrous material obtained by capillary-free electrospinning. The technological and structural characteristics of the polymer material are investigated. It was found that the use of a sandwich polymer/AGM/polymer separator significantly increases the efficiency of oxygen ionization.

Keywords: separator, electrospinning, porous structure, oxygen ionization, valve-regulated lead-acid battery.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-73-86>

ВВЕДЕНИЕ

При разработке и конструировании герметичных свинцово-кислотных аккумуляторов очень важен подбор сепарационных материалов.

Применяемый сепарационный материал должен не только соответствовать всем требованиям, предъявляемым к открытому свинцово-кислотному аккумулятору, но и выполнять ряд дополнительных функций таких как:

- абсорбировать электролит;
- создавать заданное давление на группу электродных пластин для торможения процесса оплывания активных масс и для улучшения контакта между частицами активного материала;
- обеспечивать легкий транспорт ионов H^+ и молекул H_2O ;
- не препятствовать транспорту кислорода и водорода для их дальнейшей ионизации на рабочих электродах.

Транспорт H^+ , H_2O , H_2 и O_2 через сепаратор играет существенную роль для эффективности замкнутого кислородного и водородного циклов.

Таким образом, сепаратор герметичного аккумулятора выполняет очень важную роль в формировании структуры межэлектродного пространства и, как следствие, в управлении газожидкостным потоком.

В настоящее время в качестве сепараторов в этих системах используются абсорбтивно-стеклянные матрицы (АСМ). Однако их свойства не отвечают в полной мере требованиям, предъявляемым к сепараторам герметичных свинцово-кислотных аккумуляторов [1].

Для реализации газовых циклов (совокупности процессов выделения и поглощения газа в аккумуляторе) с помощью рабочих электродов необходимо дальнейшее исследование по модифицированию абсорбтивно-стеклянных матриц, используемых в качестве сепараторов. Известны различные способы модифицирования сепараторов на основе АСМ [1–7]. Одним из путей модифицирования АСМ является использование многослойного сепаратора на основе стекловолоконной матрицы и полимерной мембраны.

Перспективным методом получения полимерных волокнистых материалов является процесс электроформования [8]. Электроформование обладает достаточной воспроизводимостью и удобством, позволяет прогнозировать и контролировать размер получаемых волокон и, соответственно, размер пор получаемого материала.

Цель данной работы – разработка методики получения полимерных волокнистых материалов на основе поливинилиденфторида и полистирола с определенной пористой структурой методом бескапиллярного электроформования и исследование эффективности ионизации кислорода в макете свинцово-кислотного аккумулятора с использованием абсорбтивно-стеклянной матрицы и полученного волокнистого материала.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлись растворы полимеров поливинилиденфторида марки Ф-2М (ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк», Россия; ТУ 2213-012-13693708-2004) и полистирол (ПАО «Нижекамскнефтехим», Россия; ТУ 2214-126-05766801-2003) и нетканые волокнистые материалы, полученные на их основе, а также макеты свинцово-кислотных аккумуляторов с сепараторами из абсорбтивно-стеклянной матрицы (Hollingsworth&Vose, США) и полученных волокнистых полимерных материалов. В качестве контрольного варианта использовали ячейки с применением только АСМ сепаратора без полимерной пленки.

Растворы индивидуальных полимеров Ф-2М и полистирола заданных концентраций в смеси растворителей диметилформамида и бутилацетата готовили по точным (± 0.0001) навескам сухих полимеров. Взвешивание проводилось с помощью весов OHAUS Pioneer PA114C (OHAUS, Швейцария). Растворение проводили при температуре $50^\circ C$ с использованием магнитной мешалки (400–600 об./мин) ИКА RCT BASIC (ИКА, Германия). Время растворения 120 мин. Далее в полученные растворы вводили добавку хлорида лития ($0.2 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) для повышения электропроводности.

Вязкость растворов индивидуальных полимеров и их смесей определяли при помощи цифрового ротационного вискозиметра системы Брукфильда (HAAKEViscotesterD, Испания).

Определение поверхностного натяжения растворов проводили на тензиометре Kruss 20SEasyDyne (Германия) по методу пластины (метод Вильгельми).

Электропроводность растворов индивидуальных полимеров измеряли при помощи кондуктометра ЭКСПЕРТ-002 (НТФ «Вольта», Россия).

Получение волокнистого материала осуществлялось методом бескапиллярного электроформования на установке NSLAB 200S фирмы «Elmarco» (Чехия) при напряжении 82 кВ и межэлектродном расстоянии 16 см. Формование волокон осуществлялось с поверхности четырехструнного электрода, скорость вращения 16 об./мин, или цилиндрического электрода, скорость вращения 1 об./мин, частично погруженного в прядильный раствор. Скорость вращения формовочного электрода составляла в зависимости от вязкости раствора 1–16 об./мин. Скорость движения подложки была минимальной (0.08 м/мин). В качестве подложки применяли спанбонд – полипропиленовый нетканый материал плотностью 60 г·м⁻². Для получения образцов с достаточно высокой поверхностной плотностью каждый образец формовали в 5 и более прогонов. Температура в камере установки, где проводилось электроформование, поддерживалась на уровне 20±3°C, относительная влажность – на уровне 10±5%, для чего применялась климатическая установка фирмы «Munters» (Швеция).

Для измерения толщины полученных материалов применяли толщиномер – индикатор AbsoluteDigimaticID-S 543-790 с точностью 0.001 мм (Mitutoyo Corp., Япония).

Поверхностную плотность волокнистого материала определяли путем точного взвешивания образца известной площади и вычисления отношения массы образца к его площади.

Измерение воздухопроницаемости полученных материалов производилось на установке TexTestAirPermeabilityTester FX 3300 (Швейцария).

Изучение морфологии поверхности исследуемых волокнистых материалов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU (Чехия) на установке для определения TexTestAirPermeabilityTester FX 3300 (Швейцария).

Для определения пористой структуры нетканого материала использовался анализатор Porometer 3GzhQuantachrome (США).

При проведении исследования ионизации кислорода применялись положительные и отрицательные электроды свинцово-кислотного аккумулятора, изготовленные на ОАО «Электроисточник» (Россия).

В качестве кислородгенерирующего электрода использовался образец, вырезанный из положительного электрода. В качестве газопоглощающих электродов служили образцы, вырезанные из отрицательного электрода.

Для проведения эксперимента была применена специальная методика, которая описана в работе [9].

При исследовании газопоглощения кислорода электродный блок ячейки собирались в трех вариантах (рис. 1): полученный нетканый волокнистый материал размещался между АСМ-сепаратором и газогенерирующим (положительным) электродом (а), между АСМ-сепаратором и газопоглощающим отрицательным электродом (б), а также с двух сторон от АСМ-сепаратора (в).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические характеристики формовочных растворов

Основными параметрами электроформования, обеспечивающими стабильность процесса и образование бездефектных волокон, являются вязкость, электропроводность и поверхностное натяжение полимерных растворов. Поэтому было проведено изучение этих технологических параметров формовочных растворов в зависимости от концентрации полимеров. В качестве растворителя использовалась смесь диметилформа-

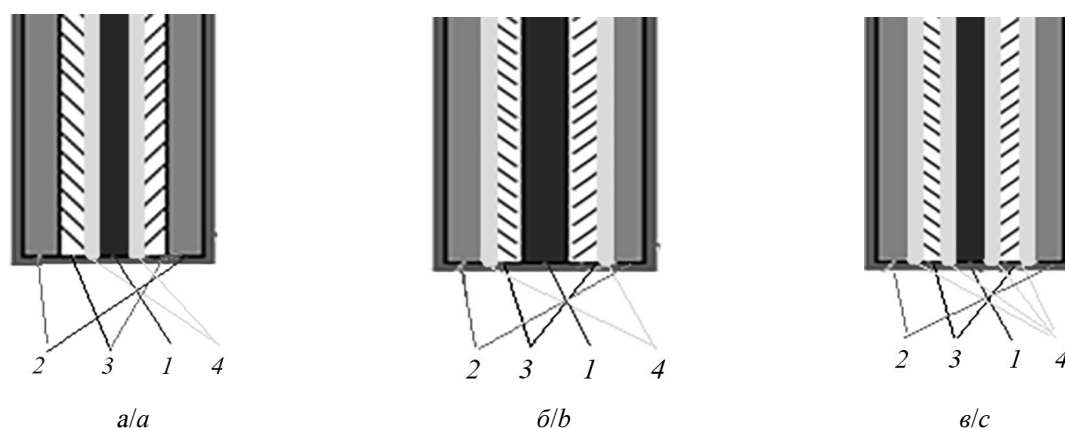


Рис. 1. Схематичное изображение электродного блока ячейки в трех вариантах размещения полимерного нетканого материала: нетканый волокнистый материал между АСМ-сепаратором и газогенерирующим электродом (а), нетканый волокнистый материал между АСМ-сепаратором и газопоглощающим электродом (б), нетканый волокнистый материал с двух сторон от АСМ-сепаратора (в); 1 – газогенерирующий электрод, 2 – газопоглощающий электрод, 3 – АСМ, 4 – нетканый волокнистый материал

Fig. 1. Schematic diagram of the cell's electrode unit in three polymeric non-woven material placement options: non-woven fibrous material between the AGM separator and the gas-generating electrode (a), non-woven fibrous material between the AGM separator and the gas-absorbing electrode (b), non-woven fibrous material on both sides of the AGM separator (c); 1 – gas-generating electrode, 2 – gas-absorbing electrode, 3 – AGM, 4 – non-woven fibrous material

мида (ДМФА) и бутилацетата (БА) в соотношении 1 : 1. Полученные данные представлены в табл. 1.

Из полученных данных следует, что увеличение концентрации полимера приводит к увеличению вязкости формовочных растворов, причем необходимо отметить,

что для раствора полимера Ф-2М характерно резкое повышение вязкости при концентрации выше 12 мас. %.

Повышение концентрации полимера приводит к возрастанию поверхностного натяжения растворов, однако природа полимера практически не оказывает влияния

Таблица 1 / Table 1

Физико-химические характеристики формовочных растворов
Physical-chemical characteristics of solutions for electrospinning

Полимер	Концентрация, мас. %	Динамическая вязкость, Па·с ($t = 25^{\circ}\text{C}$)	Электропроводность, $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$ ($t = 25^{\circ}\text{C}$)	Поверхностное натяжение, $\text{мН}\cdot\text{м}^{-1}$
Ф-2М	8	0.058	0.0077	25
	10	0.136	0.0074	26
	12	0.214	0.0073	29
	15	0.660	0.0064	38
	18	1.330	0.0061	40
ПС	8	0.022	0.0075	27
	10	0.033	0.0067	28
	12	0.063	0.0076	32
	15	0.119	0.0049	34
	18	0.230	0.0038	38

на этот процесс. Электропроводность растворов снижается с увеличением концентрации полимера.

Технологические свойства полученных нетканых волокнистых материалов

Следующим этапом работы было получение волокнистых материалов методом бескапиллярного электроформования из исследуемых растворов полимеров. Из растворов Ф-2М (8 мас.%) и полистирола (ПС) (8 и 10 мас.%) при использовании цилиндрического формовочного электрода не наблюдалось устойчивого электроформования, а имело место электрораспыление с незначительным выходом материала.

В табл. 2 представлены данные по влиянию вязкости и концентрации формовочных растворов на технологические характеристики волокнистых материалов.

Повышение вязкости и поверхностного натяжения формовочного раствора привело к увеличению толщины и поверхностной плотности материала, т. е. возрастает массовая производительность процесса электроформования. Это можно объяснить тем, что увеличение вязкости и поверхностного натяжения формовочного раствора повышает

устойчивость струй, которые формируются на поверхности электрода, частично погруженного в раствор, и движутся в направлении осадительного электрода.

Структурные характеристики нетканых волокнистых полимерных материалов

Одной из важнейших характеристик сепарационных материалов, используемых в герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторах, является их пористая структура. Для эффективного поглощения кислорода в аккумуляторе необходимо, чтобы пористая структура сепаратора была согласована с пористой структурой рабочих электродов. При оптимальном соотношении структуры пор сепаратора и электродов формируется единая газожидкостная сеть в межэлектродном зазоре, обеспечивающая фильтрационный механизм переноса газа к поверхности электрода [10]. Для сформированных рабочих электродов 80% пор активного материала имеют диаметр порядка 1 мкм. Поэтому основная доля пор волокнистого полимерного материала должна иметь тот же размер, а некоторая доля пор должна иметь более высокие значения.

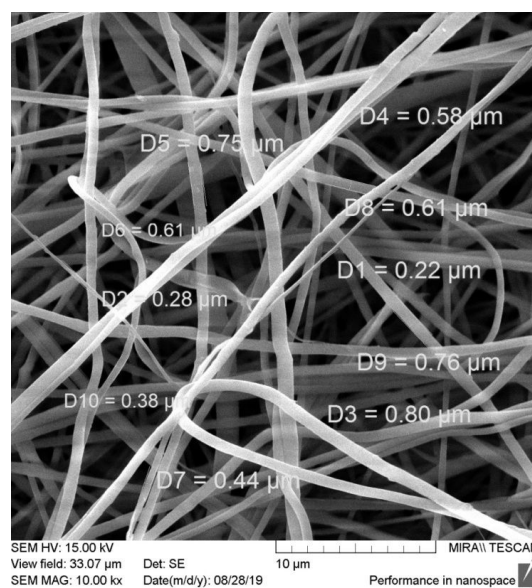
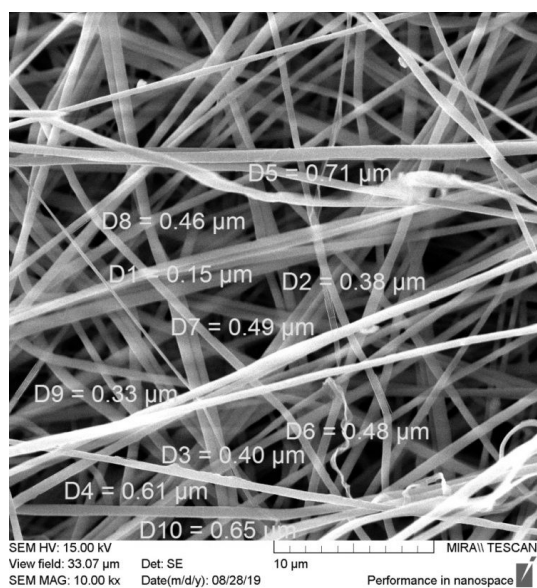
Таблица 2 / Table 2

Влияние вязкости формовочных растворов на технологические характеристики волокнистых материалов
The influence of viscosity of molding solutions on the technological characteristics of fibrous materials

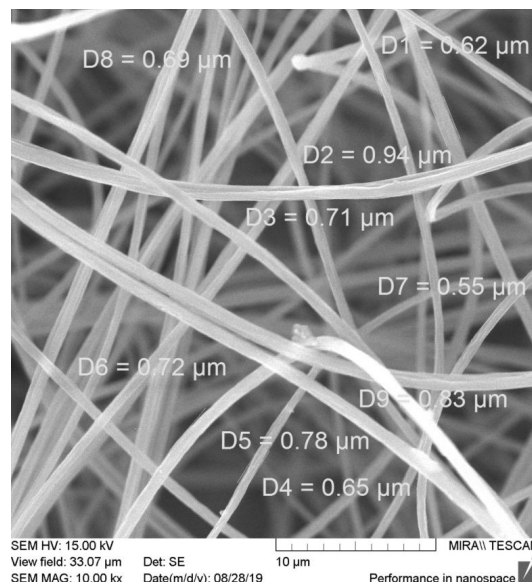
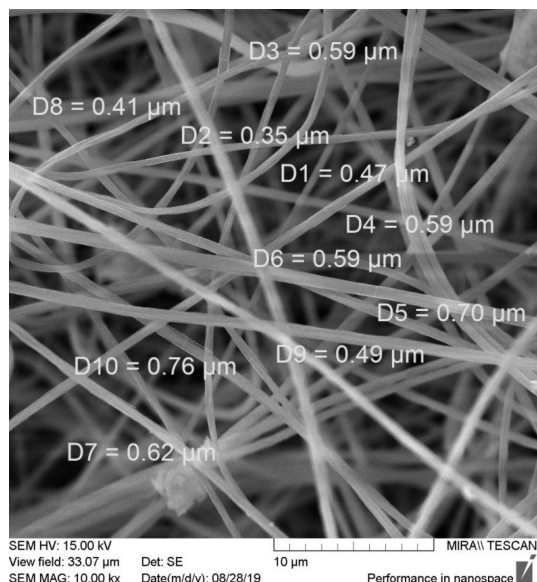
Полимер	Концентрация, мас. %	Динамическая вязкость, η , Па·с	Цилиндрический электрод			Струнный электрод		
			Толщина, мкм	Поверхностная плотность, $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}$	Воздухопроницаемость, $\text{мм}\cdot\text{с}^{-1}$	Толщина, мкм	Поверхностная плотность, $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}$	Воздухопроницаемость, $\text{мм}\cdot\text{с}^{-1}$
Ф-2М	8	0.058	–	–	–	40	12.0	–
	10	0.136	50	16.0	6.2	50	24.0	–
	12	0.214	100	24.0	5.7	100	28.0	6.7
	15	0.660	131	–	–	123	22.0	23.2
ПС	8	0.022	–	–	–	53	2.3	1.4
	10	0.033	–	–	–	54	2.5	1.4
	12	0.063	–	–	–	64	4.3	1.7
	15	0.119	176	13.5	3.1	102	7.0	2.5
	18	0.230	480	21.9	5.0	175	13.5	2.9

Одним из основных факторов, который влияет на процесс электроформования волокнистых материалов, а следовательно, и на их пористую структуру, является концентрация полимера в формовочном растворе. Поэтому было изучено влияние этого фактора на пористую структуру получаемого полимерного материала.

Морфология поверхности полученных материалов изучалась методом СЭМ. На рис. 2 в качестве примера представлены микрофотографии образцов полученных волокнистых материалов из растворов с концентрацией полимера 15 мас.%.
Из представленных данных видно, что полученные волокнистые материалы соче-



a/a



b/b

Рис. 2. Микрофотографии СЭМ образцов волокнистых материалов: а – Ф-2М ($\eta = 0.660$ Па·с), б – ПС ($\eta = 0.119$ Па·с). $C = 15$ мас.%, растворитель ДМФА : БА (1 : 1), напряжение процесса 82 кВ, электрод – цилиндр
Fig. 2. SEM micrographs of samples of fibrous materials: a – Ф-2М ($\eta = 0.660$ Pa·s), b – PS ($\eta = 0.119$ Pa·s). ($C = 15$ wt.%, Solvent DMF: BA (1 : 1), process voltage 82 kV, electrode cylinder)

тают в себе волокна с различным диаметром. Диапазон диаметров волокон для поливинилденфторида Ф-2М составляет от 0.15 до 0.80 мкм, а для полистирола – от 0.35 до 0.94 мкм.

Необходимо отметить, что для полистирола, имеющего более низкую вязкость раствора, по сравнению с поливинилденфторидом Ф-2М, было получено волокно с более высоким значением диаметра.

Сочетание волокон различной толщины позволяет формировать пористую структуру с определенными размерами пор и соответствующую этим порам величину удельной поверхности.

Влияние природы полимера и концентрации формовочного раствора на диаметр пор полученных волокнистых материала по-

казано на рис. 3–6, а в табл. 3 сведены обобщенные результаты по пористой структуре.

Из представленных данных видно, что полученные материалы с использованием цилиндрического электрода обладают невысокой пористостью. Для материала на основе Ф-2М она находится в пределах 14–23%, а для ПС – 9–10%. Увеличение концентрации раствора полимера и, соответственно, его вязкости приводит к снижению количества пор, площади поверхности и объема порового пространства, особенно для материала на основе ПС. Вместе с тем наблюдается увеличение диаметра пор. Наиболее крупные поры формируются при получении материала из раствора ПС с кон-

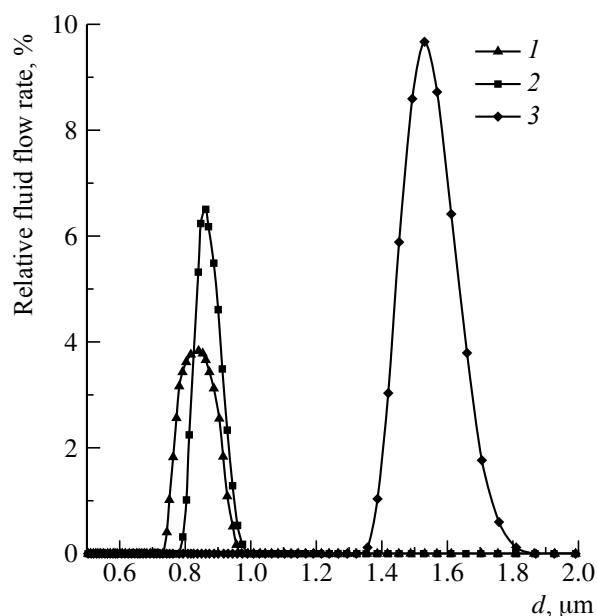


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения диаметра пор по размерам волокнистого материала на основе полимера Ф-2М, полученных из формовочных растворов с различной концентрацией полимера, мас. %: 1 – 10, 2 – 12, 3 – 15. Растворитель – ДМФА : БА (1 : 1), напряжение процесса – 82 кВ, электрод – цилиндр

Fig. 3. Differential curves of the distribution of pore diameter by size of fibrous material based on the polymer F-2M obtained from solutions with different polymer concentrations, wt. %: 1 – 10, 2 – 12, 3 – 15. Solvent DMFA : BA (1 : 1), process voltage 82 kV, electrode cylinder

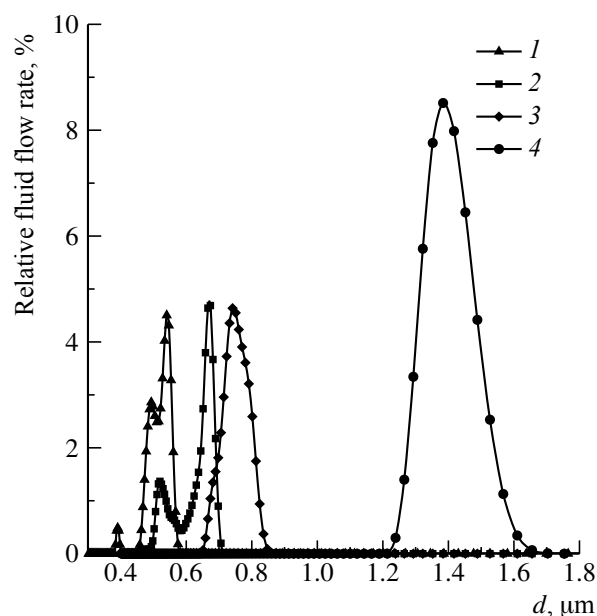


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения диаметра пор по размерам волокнистого материала на основе полимера Ф-2М, полученных из формовочных растворов с различной концентрацией полимера, мас. %: 1 – 8, 2 – 10, 3 – 12, 4 – 15. Растворитель – ДМФА : БА (1 : 1), напряжение процесса – 82 кВ, электрод – струна

Fig. 4. Differential curves of the distribution of pore diameter by size of fibrous material based on the polymer F-2M obtained from solutions with different polymer concentrations, wt. %: 1 – 8, 2 – 10, 3 – 12, 4 – 15. Solvent DMFA : BA (1 : 1), process voltage 82 kV, electrode string

центрацией 18 мас.%, их диаметр составляет 1.9–2.5 мкм.

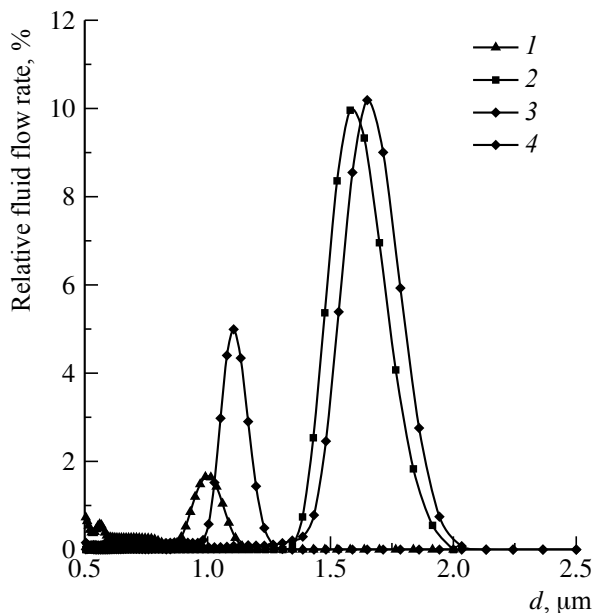


Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения диаметра пор по размерам волокнистого материала на основе полимера ПС, полученных из формовочных растворов с различной концентрацией полимера, мас.%. 1 – 12, 2 – 15, 3 – 15, 4 – 18. Растворитель – ДМФА : БА (1 : 1), напряжение процесса – 82 кВ, электрод – струна (1, 3, 4), цилиндр (2)

Fig. 5. Differential curves of the distribution of pore diameter by size of a fibrous material based on PS polymer obtained from solutions with different polymer concentrations, wt.%. 1 – 12, 2 – 15, 3 – 15, 4 – 18. Solvent DMFA : BA (1 : 1), process voltage 82 kV, electrode string (1, 3, 4), cylinder (2)

Те же тенденции сохраняются при получении волокнистых материалов с использованием струнного формовочного электрода. Однако в данном случае наблюдаются более низкие значения пористости и диаметра пор.

Эффективность ионизации кислорода

Скорость реакции электрохимического восстановления кислорода ($I_{\text{погл}}$) определялась потенциостатическим методом по изменению тока катодной поляризации заряженного свинцового электрода при подаче в систему газообразного кислорода. Скорость выделения кислорода ($I_{\text{выд}}$) в межэлектродный зазор задавалась гальваноста-

тическим включением генерирующего кислород диоксидно-свинцового электрода.

Эффективность ионизации кислорода оценивалась как отношение тока восстановления кислорода ($I_{\text{погл}}$) на свинцовом электроде в потенциостатических условиях к току выделения кислорода ($I_{\text{выд}}$), который подается в систему сепаратор-электрод.

Электродные блоки собирались с различным расположением полимерной волокнистой пленки, а также использовался только АСМ сепаратор (контрольный вариант).

Эффективность ионизации кислорода с использованием пленки из полимерного волокнистого материала на основе Ф-2М.

Данные по эффективности процесса ионизации кислорода на свинцовых электродах в макете СКА при давлении поджима электродного блока 10 и 50 кПа на прямом ходе 1-го опыта при различных скоростях его выделения на диоксидно-свинцовом электроде для различных случаев расположения нетканого волокнистого материала на основе Ф-2М, полученного из растворов полимера с концентрацией 12 и 15 мас.%, представлены на рис. 6.

Из рис. 6, а видно, что при давлении поджима электродного блока 10 кПа и расположении волокнистого материала, полученного из 12 мас.% раствора полимера Ф-2М, между кислородгенерирующим электродом и АСМ эффективность ионизации кислорода снижается. Это связано с тем, что, как было показано выше, этот материал характеризуется мелкопористой структурой – размер пор меньше 1 мкм. Поскольку положительный диоксидно-свинцовый электрод основную долю пор имеет размером порядка 1 мкм, а некоторая доля пор даже больше 10 мкм, это затрудняет вход газа в поры сепаратора. Использование сепаратора АСМ/Ф-2М (волокнистый материал Ф-2М получен из 15 мас.% раствора) для случая расположения полимерной пленки между газогенерирующим электродом и АСМ, а также с двух сторон от АСМ (АСМ-полимерный сэндвич) привело к значительному повышению эффектив-

Таблица 3 / Table 3

Влияние вязкости формовочных растворов на пористость, количество пор $N \cdot \text{см}^{-2}$, площадь поверхности пор (S), объем пор (V), диаметр пор волокнистых материалов. Напряжение 82 кВ, расстояние между электродами 16 см, электрод – цилиндр, струна

The effect of viscosity of solutions on porosity, pore number $N \cdot \text{см}^{-2}$, pore surface area (S), pore volume (V), pore diameter of fibrous materials. Voltage 82 kV, distance between electrodes 16 cm, electrode – cylinder, string

Полимер	C, мас.%	η , Па·с	Пористость, $\text{см}^2 \cdot \text{см}^{-2}$	$N \cdot 10^{-7}$, см^{-2}	$S \cdot 10^4$, $\text{см}^2 \cdot \text{см}^{-2}$	$V \cdot 10^4$, $\text{см}^3 \cdot \text{см}^{-2}$	Диаметр пор, мкм		
							минимальный	средний	максимальный
Цилиндрический электрод									
Ф-2М	8	0.058	–	–	–	–	–	–	–
	10	0.136	0.231	5.21	5.41	2.31	0.49	0.82	0.93
	12	0.214	0.141	3.46	3.38	1.41	0.81	0.86	0.94
	15	0.660	0.181	0.98	2.12	1.81	1.45	1.49	1.65
ПС	15	0.119	0.088	0.45	1.00	0.88	1.11	1.53	1.76
	18	0.230	0.102	0.21	–	0.01	1.89	2.43	2.51
Струнный электрод									
Ф-2М	8	0.058	0.053	2.82	1.94	0.53	0.39	0.52	0.55
	10	0.136	0.060	2.51	1.94	0.60	0.40	0.65	0.68
	12	0.214	0.023	0.54	0.57	0.23	0.66	0.74	0.80
	15	0.660	0.135	0.89	1.75	1.35	1.21	1.35	1.53
ПС	15	0.119	–	–	–	–	0.32	0.83	1.16
	18	0.230	–	–	–	–	0.38	1.59	1.71

ности ионизации кислорода при токах его выделения более 400 мА. Этот волокнистый материал имеет размер пор порядка 1.5 мкм, что хорошо согласуется с пористой структурой электродов.

Необходимо отметить, что при расположении полимерной волокнистой пленки между АСМ и газопоглощающим электродом даже при использовании материала, полученного из раствора с концентрацией 15 мас.%, эффективность ионизации кислорода снижается. Это может быть связано с тем, что в данном случае нет хорошего уплотнения зазора между газогенирующим электродом и АСМ сепаратором, и выделяющийся газ частично уходит в надэлектродное пространство.

При давлении поджима электродного блока 50 кПа (рис. 6, б) эффективность ионизации кислорода в макете СКА с АСМ снижается, что связано с тем, что данный материал легко сжимаемый, при этом

происходит снижение доли крупных пор и общей пористости сепаратора [11]. Тогда как использование полимерной пленки, особенно при ее расположении между АСМ и газогенирующим электродом, а также с двух сторон от АСМ (АСМ-полимерный «сэндвич»), значительно повышает эффективность ионизации кислорода при всех токах его выделения. Полимерный материал несжимаемый, его пористая структура практически не зависит от степени сжатия, поэтому сохраняется соответствие пористых структур электрода и сепаратора и к тому же имеет место дополнительное уплотнение межэлектродного зазора.

Эффективность ионизации кислорода с использованием пленки из полимерного волокнистого материала на основе полистирола. На рис. 7, а приведены результаты по эффективности ионизации кислорода на свинцовом электроде в макете СКА при давлении поджима электродного блока

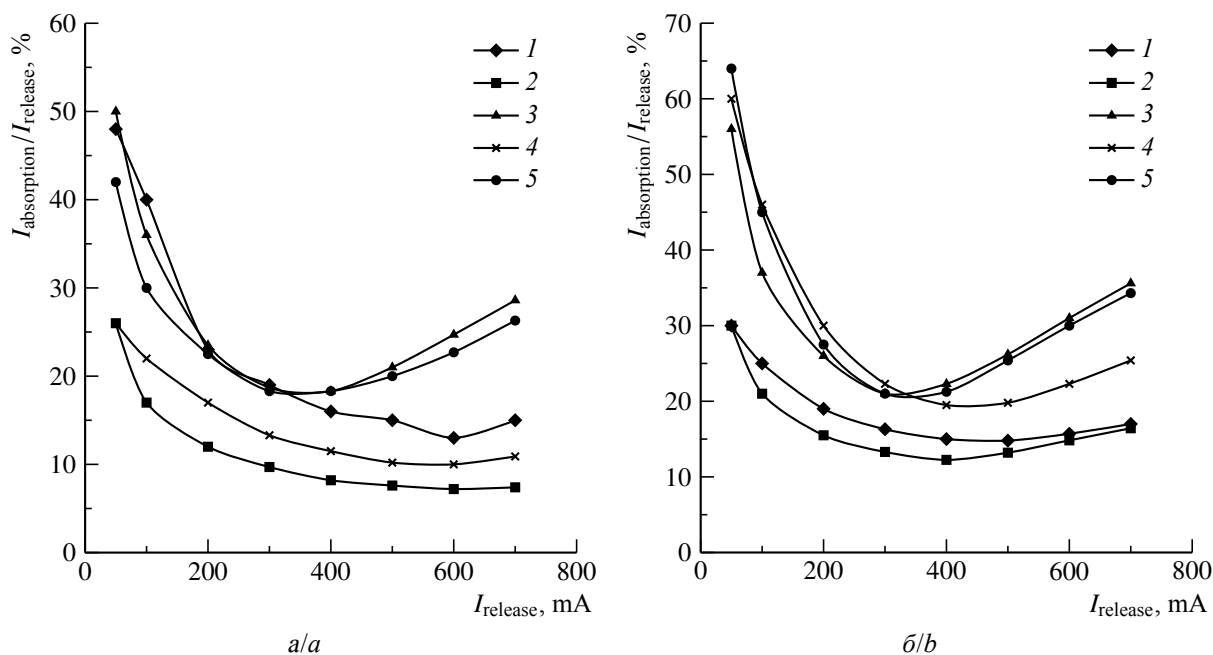


Рис. 6. Эффективность ионизации кислорода на свинцовом электроде в макете СКА при давлении поджима электродного блока 10 кПа (а) и 50 кПа (б) на прямом ходе при различных скоростях его выделения на диоксидносвинцовом электроде с сепаратором АСМ/Ф-2М с различным расположением пленки волокнистого материала Ф-2М: контрольный вариант (1), пленка между АСМ и газогенерирующим электродом (2, 3), пленка между АСМ и газопоглощающим электродом (4), пленка с двух сторон от АСМ (5). Концентрация раствора полимера для получения пленки, мас. %: 12 – 2, 15 – 3, 4, 5. Формовочный электрод – цилиндр

Fig. 6. The ionization efficiency of oxygen on a lead electrode in a LAB mock-up at an electrode block pressing pressure of 10 kPa (a) and 50 kPa (b) in the forward stroke at different rates of its release on a lead-dioxide electrode with an AGM/F-2M separator with a different arrangement of the film of fibrous material F-2M: control version (1), a film between the AGM and the gas-generating electrode (2, 3), a film between the AFM and the gas-absorbing electrode (4), a film on both sides of the AGM (5). The concentration of the polymer solution to obtain the film, wt. %: 12 – 2, 15 – 3, 4, 5. Forming electrode – cylinder

10 кПа на прямом ходе при различных скоростях его выделения на диоксидносвинцовом электроде с сепаратором АСМ/ПС при расположении пленки волокнистого материала между АСМ и газогенерирующим электродом.

Эти данные показали, что увеличение концентрации раствора полистирола до 15 мас. % приводит к формированию волокнистого материала, который значительно повышает эффективность ионизации кислорода при токах его выделения выше 200 мА. Повышение концентрации формовочного раствора до 18 мас. % не оказывает существенного влияния на транспортные свойства полученного материала.

На рис. 7, б представлены результаты по эффективности ионизации кислоро-

да на свинцовом электроде в макете СКА при давлении поджима электродного блока 50 кПа на прямом ходе при различных скоростях его выделения на диоксидносвинцовом электроде с сепаратором АСМ/ПС для полимерных пленок, полученных из формовочных растворов с различными концентрациями (пленка волокнистого полимерного материала расположена между АСМ и газогенерирующим электродом).

В этом случае наблюдается повышение эффективности ионизации кислорода на всех токах его выделения, особенно для вариантов, в которых используется волокнистый материал, полученный из формовочных растворов с концентрацией 15 и 18 мас. %.

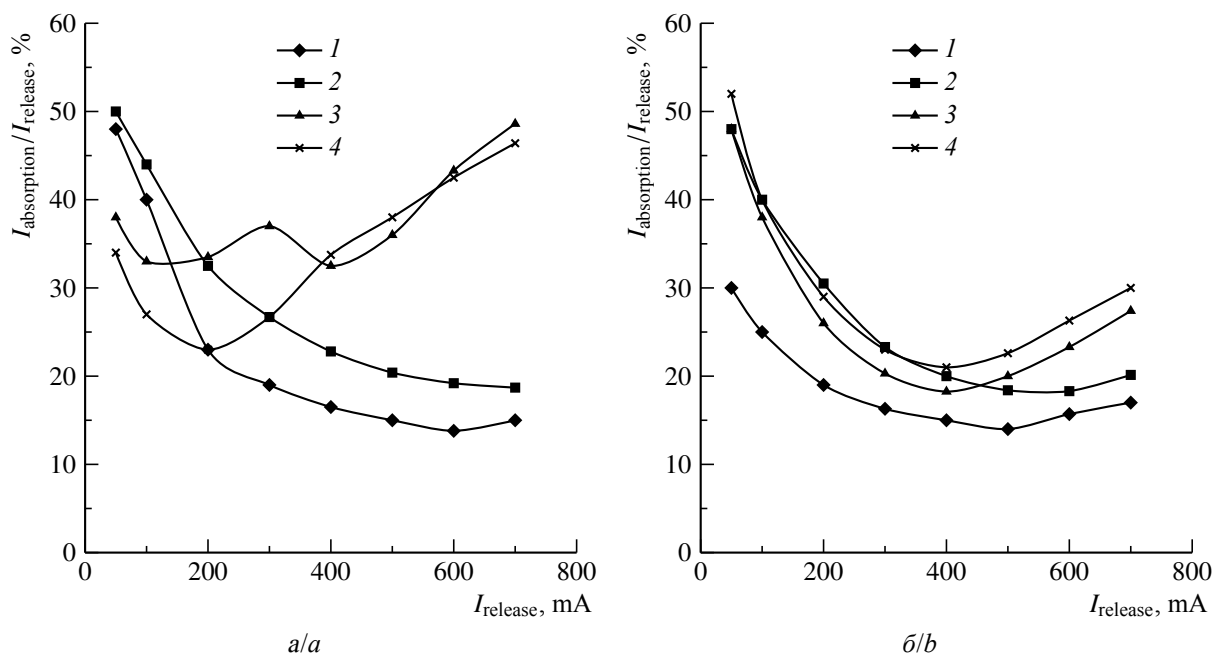


Рис. 7. Эффективность ионизации кислорода на свинцовом электроде в макете СКА при давлении поджима электродного блока 10 кПа (а) и 50 кПа (б) на прямом ходе при различных скоростях его выделения на диоксидно-свинцовом электроде с сепаратором АСМ/ПС. Концентрация раствора полимера для получения пленки, мас. %: 12 – 2, 15 – 3, 18 – 4. Расположение пленки волокнистого материала ПС: контрольный вариант (1), пленка между АСМ и газогенерирующим электродом (2, 3, 4). Формовочный электрод – цилиндр

Fig. 7. The efficiency of oxygen ionization on a lead electrode in a LAB mock-up at a pressing pressure of the electrode block of 10 kPa (a) and 50 kPa (b) in the forward stroke at different rates of its release on a lead-dioxide electrode with an AGM/PS separator. The concentration of the polymer solution to obtain the film, wt. %: 12 – 2, 15 – 3, 18 – 4. The location of the film of the fibrous material PS: control option (1), the film between the AGM and the gas-generating electrode (2, 3, 4). Forming electrode – cylinder

Влияние местоположения пленки на эффективность ионизации кислорода показано на рис. 8.

Из представленных результатов видно, что эффективность ионизации повышается в большей степени при расположении полимерной пленки между АСМ и газогенерирующим электродом, либо с двух сторон от АСМ сепаратора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом бескапиллярного электроформования получены и охарактеризованы технологические свойства и структурные характеристики волокнистых полимерных материалов на основе поливинилденфторида Ф-2М и полистирола. Увеличение концентрации полимера и, соответственно, вязкости раствора приводит к увеличению

толщины волокна и увеличению диаметра пор получаемого материалы. Наиболее оптимальными структурными характеристиками с точки зрения соответствия пористой структуре электродов СКА обладали волокнистые материалы, полученные из раствора Ф-2М с концентрацией 15 мас. % (цилиндрический и струнный формовочный электрод) и раствора полистирола с концентрацией раствора 15 мас. % (цилиндрический формовочный электрод) и 18 мас. % (струнный формовочный электрод)

Оценена эффективность ионизации кислорода в макетах СКА с использованием модифицированных сепарационных материалов на основе АСМ и пленки полученных волокнистых полимерных материалов. Показано, что использование сепаратора ти-

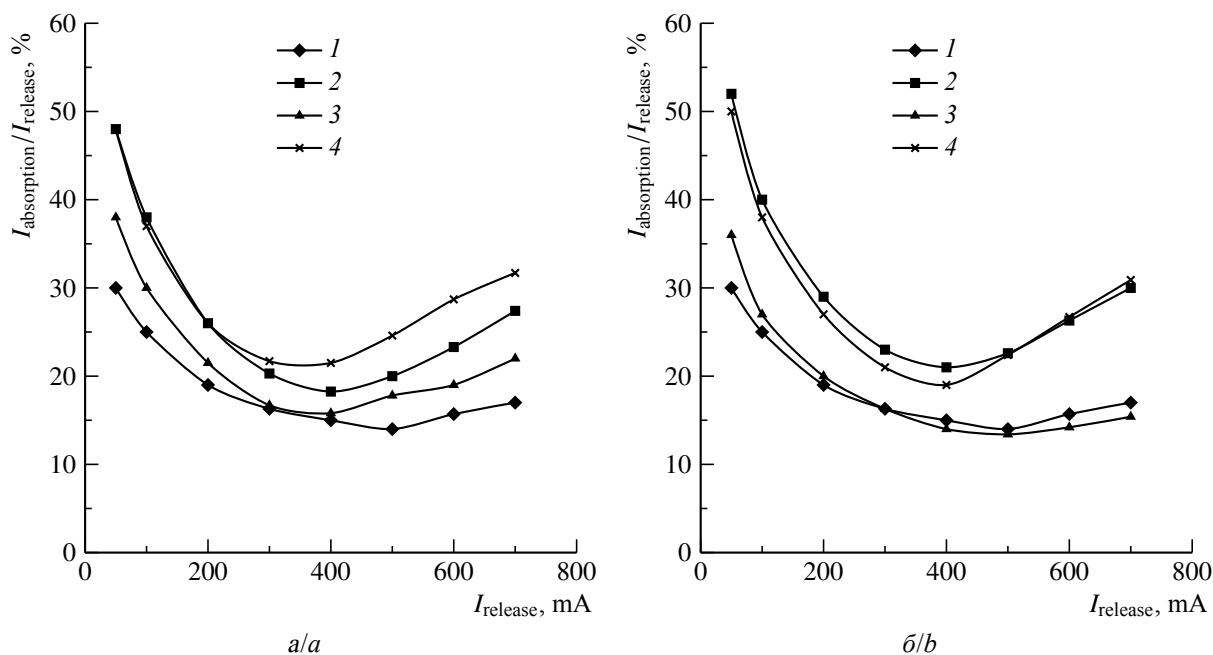


Рис. 8. Эффективность ионизации кислорода на свинцовом электроде в макете СКА при давлении поджима электродного блока 50 кПа на прямом ходе при различных скоростях его выделения на диоксидносвинцовом электроде с сепаратором АСМ/ПС. Концентрация раствора полимера для получения пленки, мас. %: а – 15, б – 18. Расположение пленки волокнистого материала ПС: контрольный вариант (1), пленка между АСМ и газогенерирующим электродом (2), пленка между АСМ и газопоглощающим электродом (3), пленка с двух сторон от АСМ (4). Формовочный электрод – цилиндр

Fig. 8. Oxygen ionization efficiency on a lead electrode in a LAB mock-up at a pressing pressure of the electrode block of 50 kPa in the forward stroke at different rates of its release on a lead-dioxide electrode with an AGM/PS separator. The concentration of the polymer solution to obtain the film, wt. %: a – 15, b – 18. The location of the film of the fibrous material PS: the control version (1), the film between the AGM and the gas-generating electrode (2), the film between the AGM and the gas-absorbing electrode (3), the film on both sides of the AGM (4). Forming electrode – cylinder

па «сэндвич» (полимерное волокно/АСМ/полимерное волокно) повышает эффективность ионизации кислорода на 10–15% в за-

висимости от тока его выделения, особенно при давлении поджима электродного блока 50 кПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valve-regulated Lead-Acid Batteries / eds. D. A. J. Rand, P. T. Moseley, J. Garche, C. D. Parker. ELSEVIER, 2004. 602 p.
2. Oldham France, Amer-Sil, Hollingsworth & Vose, University of Kassel, BE97-408S Task 1(a), 3 Months Periodic Progress Report, 10 August 1998, Advanced Lead-Acid Battery Consortium, Research Triangle Park, NC, USA, 1998.
3. Oldham France, Amer-Sil, Hollingsworth & Vose, University of Kassel, BE97-4085 Task 1(a), Periodic Progress Report Six Months, 22 August 2000, Advanced Lead-Acid Battery Consortium, Research Triangle Park, NC, USA, 2000.

4. Valve-regulated lead-acid cells and batteries and separators used in such cells and batteries : Pat. USA 6509118, H01M2/16 / Pavlov D., Ruvski S. I., Naidenov V. B., Mircheva V. V., Petkova G. A., Dimitrov M. K., Rogachev T. V., Cherneva-Vasileva M. H. Filed 18.01.2000. Appl. № 09/423026. Publ. 21.01.2003.
5. Pavlov D., Naidenov V., Raevski S., Mircheva V., Cherneva M. New modified AGM separator and its influence on the performance of VRAL batteries // J. Power Sources. 2003. Vol. 113. P. 209–227.
6. Naidenov V., Pavlov D., Cherneva M. Three-layered absorptive glass mat separator with membrane

for application in valve-regulated lead-acid batteries // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 192. P. 730–735.

7. Gas recombinant battery separator : Pat. USA 5928811, H01M2/16 / Khavari M. Filed 11.04.1997. Appl. № 839391. Publ. 27.07.99.

8. Филатов И. Ю., Филатов Ю. Н., Якушкин М. С. Электроформование волокнистых материалов на основе полимерных микро- и нановолокон. История, теория, технология, применение // *Тонкие химические технологии*. 2008. Т. 3, № 5. С. 3–18.

9. Бурашникова М. М., Денисова Т. С., Захаревич А. М., Казаринов И. А. Структурные характеристики абсорбтивно-стеклянных сепараторов

и их влияние на эффективность ионизации кислорода в макетах свинцово-кислотных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*. 2012. Т. 12, № 3. С. 117–123.

10. Хомская Е. А., Казаринов И. А., Семькин А. В., Горбачева Н. Ф. Макрокинетика газовых циклов в герметичных аккумуляторах. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2008. 132 с.

11. Burashnikova M. M., Kazarinov I. A., Khramkova T. S., Shmakov S. L. Pressure influence on the structural characteristics of modified AGM separators : A standard contact porosimetry study // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 291. P. 1–13.

REFERENCES

1. D. A. J. Rand, P. T. Moseley, J. Garche, C. D. Parker, eds. *Valve-regulated Lead-Acid Batteries*. ELSEVIER, 2004. 602 p.

2. Oldham France, Amer-Sil, Hollingsworth & Vose, University of Kassel, *BE97–408S Task 1(a), 3 Months Periodic Progress Report, 10 August 1998*, Advanced Lead-Acid Battery Consortium, Research Triangle Park, NC, USA, 1998.

3. Oldham France, Amer-Sil, Hollingsworth & Vose, University of Kassel, *BE97–4085 Task 1(a), Periodic Progress Report Six Months, 22 August 2000*, Advanced Lead-Acid Battery Consortium, Research Triangle Park, NC, USA, 2000.

4. Pavlov D., Ruvski S. I., Naidenov V. B., Mircheva V. V., Petkova G. A., Dimitrov M. K., Rogachev T. V., Cherneva-Vasileva M. H. *Valve-regulated lead-acid cells and batteries and separators used in such cells and batteries*. Patent USA, no. 6509118, 2003.

5. Pavlov D., Naidenov V., Raevski S., Mircheva V., Cherneva M. New modified AGM separator and its influence on the performance of VRAL batteries. *J. Power Sources*, 2003, vol. 113, pp. 209–227.

6. Naidenov V., Pavlov D., Cherneva M. Three-layered absorptive glass mat separator with membrane

for application in valve-regulated lead-acid batteries. *J. Power Sources*, 2009, vol. 192, pp. 730–735.

7. Khavari M. *Gas recombinant battery separator*. Patent USA, no. 5928811, 1999.

8. Filatov I. Y., Filatov Y. N., Yakushkin M. S. Electrospun fibrous materials from polymer micro- and nanofibers. History, theory, technology, application. *Fine Chemical Technologies*, 2008, vol. 3, no. 5, pp. 3–18 (in Russian).

9. Burashnikova M. M., Denisova T. S., Zakharevich A. M., Kazarinov I. A. Structural Characteristics of Absorbent Glass Mat Separators and their Influence on Oxygen Ionization Rate in Models of Lead-Acid Accumulators. *Electrochemical Energetics*, 2012, vol. 12, no. 3, pp. 117–123 (in Russian).

10. Homskaja E. A., Kazarinov I. A., Semykin A. V., Gorbacheva N. F. *Макрокинетика газовых циклов в герметичных аккумуляторах* [Macrokinetics of gas cycles in sealed batteries]. Saratov, Izdatelstvo Saratovskogo universiteta, 2008, 132 p. (in Russian).

11. Burashnikova M. M., Kazarinov I. A., Khramkova T. S., Shmakov S. L. Pressure influence on the structural characteristics of modified AGM separators: A standard contact porosimetry study. *J. Power Sources*, 2015, vol. 291, pp. 1–13.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Избасарова Ания Айдаровна – аспирант кафедры физической химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: +7 (452) 51-64-13, e-mail: anya.sapisheva@yandex.ru

Бурашникова Марина Михайловна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: +7 (452) 51-64-13, e-mail: burashnikova_mm@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Избасарова А. А., Бурашникова М. М. Эффективность ионизации кислорода в макете свинцово-кислотного аккумулятора с использованием сепаратора из абсорбтивно-стеклянной матрицы и нетканого волокнистого материала на основе поливинилиденфторида и полистирола // *Электрохимическая энергетика*. 2020. Т. 20, № 2. С. 73–86. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-73-86>

For citation

Izbasarova A. A., Burashnikova M. M. Efficiency of Oxygen Ionization in the Mock-up of Lead-Acid Battery with Use Separator from Absorptive Glass Mat and Non-Woven Fibrous Materials Based on Polyvinylidene fluoride and Polystyrene. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 2, pp. 73–86 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-73-86>

УДК 544.65

К ВОПРОСУ ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЙ В ЛИТИЙ-ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ХИТ

С. А. Фатеев[✉], И. А. Пуцылов, С. Е. Смирнов

Национальный исследовательский университет «МЭИ»
111250, Россия, Москва, Красноказарменная, 14

[✉] E-mail: serfat@list.ru

Поступила в редакцию: 24.01.2020 / Принята: 06.03.2020 / Опубликовано: 30.06.2020

Элементы электрохимической системы литий-фторированный углерод часто не выдерживают форсированных разрядов из-за слишком большого тепловыделения за счет омических и поляризационных потерь, приводящего в лучшем случае к разогреву, а в худшем – к разрушению элемента и выходу из строя потребляющей аппаратуры.

Тепловыделение из элементов системы литий-диоксид марганца при форсированных разрядах в 2–3 раза меньше, чем из аналогичных элементов системы литий-фторированный углерод. Поэтому добавкой в катодный материал на основе фтористого углерода некоторого количества диоксида марганца можно добиться необходимого снижения тепловыделения, не снижая существенно при этом реализуемую емкость. Некоторое снижение тепловыделения возможно также за счет рационального выбора электролита.

Ключевые слова: фторуглеродно-литиевый элемент, диоксид марганца, разрядные характеристики источников тока.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

On the Issue of Heat Emissions in Lithium-fluorocarbon Cells

Sergey A. Fateev[✉], <https://orcid.org/0000-0003-2553-9910>, serfat@list.ru

Ivan A. Putsylov, <https://orcid.org/0000-0002-4905-9914>, putsylov@yandex.ru

Sergey E. Smirnov, <https://orcid.org/0000-0002-5493-4197>, sesmirnov53@mail.ru

National Research University "Moscow Power Engineering Institute"
14 Krasnokazarmennaya St., Moscow 111250, Russia

Received: 24 January 2019 / Accepted: 06 March 2019 / Published: 30 June 2020

The power sources of the lithium-fluorinated carbon electrochemical system often fail to withstand forced discharges because of greater heat emission due to ohmic and polarizing losses, which leads to heating at the best, and to destruction of the element and failure of the equipment at the worst. Heat emission from the cells of the lithium manganese-dioxide system at forced discharges is 2–3 times less than from the similar cells of the lithium-fluorinated carbon system. Therefore, adding some amount of manganese dioxide to the carbon fluoridebased cathode material, it is possible to achieve the necessary reduction in heat emission without substantially reducing the capacity. Some reduction of heat emission is also possible due to rational choice of electrolyte. *Keywords:* fluorocarbonlithium cell, manganese-dioxide, discharge characteristics of the cells.

Keywords: fluorocarbon-lithium cell, manganese-dioxide, discharge characteristics of the cells.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-87-98>

ВВЕДЕНИЕ

Разработанные к настоящему времени элементы системы литий-фторированный углерод рассчитаны на разряд не сли-

шью высокими токами (плотности тока 2–5 мА/см²). Попытки форсированного разряда приводят, в частности, к большому тепловыделению, которое может закончиться тепловым разгоном, выходом элемента и бата-

реи из строя, разрушением питаемой аппаратуры и созданием аварийной ситуации.

Работа проведена на базе источника тока ФУЛ-150 [1] и батареи 12ФУЛ-150 [2]. Эти источники тока предназначены для питания бортовой аппаратуры ряда космических аппаратов взамен серебряно-цинковых аккумуляторов [3].

Электрохимическая система литий-фторированный углерод обладает сравнительно большим собственным тепловыделением и для обеспечения заданного режима работы необходимо обеспечить батарею активной системой термостатирования для интенсивного теплоотвода при длительном разряде высокими токами (20–30 А). При этом максимальная температура поверхности батареи 12ФУЛ-150 достигает +85°C. Несмотря на это выигрыш по массе по сравнению с серебряно-цинковыми аккумуляторами составляет 40%, что весьма существенно для космических аппаратов. Для решения вопроса о возможности повышения разрядных токов, т. е. сокращения времени полного разряда и снижения при этом собственных тепловыделений, необходимо провести анализ причин тепловыделения и выяснить возможность модернизации элементов без изменения их принципиальных характеристик.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Анализ литературы показывает [4–6], что наиболее близким аналогом элементов ФУЛ является система литий-диоксид марганца. По большинству электрических и эксплуатационных показателей эти элементы равноценны и в большинстве областей применения они взаимозаменяемы.

Работа химических источников тока связана с протеканием токообразующих реакций. В ходе этих реакций наряду с выделением при разряде или поглощением при заряде электрической энергии имеет место также выделение тепловой энергии, приводящее к повышению температуры источника и частично окружающего пространства.

В некоторых (редких) условиях тепловой эффект отрицателен, т. е. тепловая энергия поглощается в ходе реакции из окружающего пространства и, соответственно, температура системы снижается [5].

Мощность теплового потока и общее количество выделяющегося тепла зависят от многих факторов: от выбранной электрохимической системы, от значения разрядного тока или разрядной мощности, от общей емкости и от размера источника тока, от его конструктивных особенностей и т. д.

Во многих случаях при наличии термодинамического равновесия на обоих электродах [5], напряжение источника тока при разомкнутой цепи ($E_{рц}$) соответствует значению энергии Гиббса реакции:

$$E_{рц} \approx E_{термод} = -\Delta G/nF. \quad (1)$$

В данном случае разность между этим напряжением и реальным разрядным напряжением характеризует сумму поляризационной и омической составляющей теплового потока (если пренебречь влиянием побочных реакций):

$$q_{поляр} + q_{ом} = I \cdot (E_{рц} - E_p). \quad (2)$$

Омические потери обычно пропорциональны значению тока, в то время как для поляризационных потерь при больших токах часто наблюдается полулогарифмическая (т. е. более слабая зависимость). Поэтому путем экстраполяции зависимости потерь от тока из области больших в область малых токов иногда удается более или менее точно разделить омическую и поляризационную составляющие.

Для грубой оценки этих потерь можно также пользоваться параметром эффективного внутреннего сопротивления $R_{эфф}$, включающим омическое и «поляризационное» сопротивления:

$$R_{эфф} = R_{ом} + R_{поляр} = (E_{рц} - E_p)/I, \quad (3)$$

где $E_{рц}$ – напряжение при разомкнутой цепи, E_p – реальное разрядное напряжение.

В некоторых случаях (например, когда нет достоверных данных о значении $E_{рц}$)

значение эффективного внутреннего сопротивления определяют по разности разрядного напряжения при двух значениях тока I_1 и I_2 :

$$R_{\text{эфф}} = (E_2 - E_1)/(I_2 - I_1). \quad (4)$$

Для того чтобы сравнивать между собой тепловыделение из различных типов источников тока, необходимо нормировать эти параметры. Принцип такой нормировки представляет определенную проблему. Трудности выбора принципа нормировки легко видеть из сопоставления характеристик двух одинаковых электродов, различающихся только толщиной активного слоя. Если основной вклад в эффективное сопротивление вносит активационная поляризация, а электрод работает в чисто кинетическом режиме, то очевидно, что эффективное сопротивление такого электрода будет обратно пропорционально площади истинной поверхности активного материала, которая, в свою очередь, прямо пропорциональна количеству активного материала на единицу площади видимой поверхности, или толщине электрода, или его полной электрической емкости. Реально электроды работают не в чисто кинетическом режиме, а их поляризация имеет определенные диффузионные или омические составляющие. В другом крайнем случае, когда эффективное сопротивление определяется, например, только сопротивлением электролита в межэлектродном зазоре (например, в случае использования толстых сепараторов с большими значениями коэффициента ослабления), эффективное сопротивление будет постоянным при любой толщине активной массы электрода. Все же с определенной степенью достоверности можно считать, что эффективное сопротивление однородных по конструкции источников тока обратно пропорционально объему активного материала или, еще лучше, электрической емкости C_e , т. е. целесообразно при сравнении источников тока разного размера пользоваться удельными потоками тепла:

$$q^* = q/C_e. \quad (5)$$

и удельным значением эффективного внутреннего сопротивления:

$$R_{\text{эфф}}^* = R_{\text{эфф}} \cdot C_e. \quad (6)$$

Для практических расчетов эти же значения удельных параметров можно получить, если заменить в уравнениях (2)–(4) значение общего тока I на нормированный токовый параметр:

$$\tau_0^{-1} \equiv I/C_e. \quad (7)$$

Такая замена, в частности, удобна при расчете параметров на базе опытных данных по определенным электродам. Нетрудно убедиться, что параметр τ_0 есть полное время разряда элемента или электрода (в часах, если ток выражен в амперах, а емкость – в амперчасах). При такой замене расчеты проводят по уравнениям:

$$q_{\text{поляр}}^* + q_{\text{ом}}^* = (E_{\text{рц}} - E_{\text{р}})/\tau_0, \quad (8)$$

$$R_{\text{эфф}}^* = (E_{\text{рц}} - E_{\text{р}}) \cdot \tau_0 \quad (9)$$

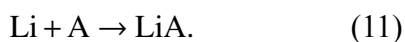
или

$$R_{\text{эфф}}^* = (E_2 - E_1) \cdot (\tau_{0,2} - \tau_{0,1}). \quad (10)$$

Тепловой поток совпадает с тепловыделением только в стационарных условиях. В переходных режимах эти величины отличаются. Так, после включения тока на нагрузку часть выделяющегося тепла отводится в окружающую среду в виде теплового потока, а часть расходуется на повышение температуры элемента. По мере повышения температуры наружной поверхности элемента тепловой поток возрастает; когда он сравнивается с тепловыделением, рост температуры прекращается и наступает стационарное состояние. Важно отметить, что стационарное состояние устанавливается далеко не всегда. Возможны случаи, когда еще до установления стационарной температуры происходит разрушение элемента (например, при плавлении конструкционных материалов), приводящее часто к взрыву или возгоранию. Это обстоятельство особенно важно применительно к элементам с литиевым анодом в связи с низкой температурой плавления лития

и высокой его реактивностью в расплавленном состоянии.

При разряде литиевых элементов с апротонными растворами электролитов и с использованием фторированного углерода или диоксида марганца в качестве активного материала положительного электрода токообразующая реакция заключается в растворении металлического лития на аноде с переходом ионов лития в раствор и с внедрением на катоде этих ионов в данный активный материал А, т. е. суммарно:



Фторированный углерод и диоксид марганца принадлежат к группе электродных материалов, которые характеризуются сложной стехиометрией и большим количеством структурных и фазовых вариантов. Термодинамические параметры этих веществ могут колебаться в широких пределах.

В справочнике [7, с. 273] приводятся следующие данные по стандартным термодинамическим параметрам для диоксида марганца:

- энергия Гиббса $-\Delta G = 114.4$ ккал/моль = 478.6 кДж/моль,
- энтальпия $-\Delta H = 124.5$ ккал/моль = 520.8 кДж/моль,
- энтропия $S = 12.7$ кал/моль · К = 53.1 Дж/моль · К.

Эти данные относятся к чистому кристаллическому диоксиду марганца (неизвестно какой модификации). Данных по изменению этих параметров при внедрении ионов лития в литературе нет.

Значения напряжения разомкнутой цепи $E_{\text{рц}}$ для литиевых элементов с диоксидом марганца в апротонных растворах электролита, по данным различных авторов, колеблются от 2.85 до 3.40 В [8, 9]. Литиевый электрод в таких растворах находится практически в равновесии с ионами лития в растворе, т. е. на нем устанавливается термодинамическое значение электродного потенциала [10]. Поэтому колебания значений $E_{\text{рц}}$ примерно на 0.5 В всецело связаны с колебаниями потенциала диоксидно-марганцевого

электрода, т. е. либо с колебаниями значений энергии Гиббса для разных образцов этого вещества, либо с неполным установлением термодинамического равновесия.

Еще хуже обстоят дела с термодинамическими данными для фторированного углерода [11]. Данные по энтальпии этого вещества практически отсутствуют. При этом надо иметь в виду, что стехиометрически состав исходного фторированного углерода в опытах разных авторов меняется в широких пределах (от $\text{CF}_{1.3}$ до $\text{CF}_{0.5}$), что естественно сильно сказывается на истинном значении этого параметра [12]. По данным [13, 14] значения $E_{\text{рц}}$ (вернее значения напряжения при очень малой плотности тока разряда – порядка 10^{-7} А/см²) для разных видов фторированного углерода колеблются от 3.0 до 3.5 В. Таким образом, значения $E_{\text{рц}}$ для элементов с фторированным углеродом близки (в пределах упомянутых колебаний) к значениям для элементов с диоксидом марганца. Отсюда можно заключить, что и значения энергии Гиббса этих двух веществ близки.

Термодинамические параметры как фторированного углерода, так и диоксида марганца сильно изменяются в ходе разряда. Данные по изменению значения напряжения разомкнутой цепи при внедрении ионов Li^+ в диоксид марганца приведены, в частности, в работе [15]. По этим сведениям, при увеличении значения x от 0.12 (к сожалению, нет данных для более низких значений x) до 0.84 значения $E_{\text{рц}}$ меняются плавно от 3.19 до 2.80 В; при дальнейшем увеличении x $E_{\text{рц}}$ действительно отражают равновесное состояние электродов, по ним можно рассчитать изменение энергии Гиббса в ходе внедрения иона лития в диоксид марганца. Но даже эти данные не позволяют рассчитать значения энтальпии и их изменения в ходе данного процесса.

Аналогичные данные по зависимости $E_{\text{рц}}$ от степени разряда для электрода из фторированного углерода приведены в [16]. В соответствии с этой работой в самом начале разряда значение $E_{\text{рц}}$ резко сни-

жается и составляет 2.95 В при степени разряженности 3 % и 2.84 В при степени разряженности 8%. Затем по мере разряда происходит практически линейное слабое снижение E_{pc} (2.74 В при степени разряженности 93%).

Даже если были бы известны точные значения энтальпии этих веществ в исходном состоянии, это дало бы возможность расчёта по вышеприведённым уравнениям тепловых потоков только в начальный момент разряда.

Значения энтальпии (термонеutralного напряжения) для этих веществ (в том числе для разных их модификаций и для различных степеней разряженности) можно было бы определить точными микро-калориметрическими измерениями тепловых потоков при разряде и обратным расчётом по вышеприведённым уравнениям. К сожалению, в литературе отсутствуют надёжные данные по таким микро-калориметрическим опытам.

В настоящей работе использованы преимущественно данные по миниатюрным элементам пуговичного типа.

В работах [12, 17] приводятся данные для элемента с фторированным углеродом монетного типа BR-2325 с номинальной емкостью 0.16 А·ч. При сопротивлениях 100, 30 и 13 кОм разрядное напряжение составляет 2.82, 2.785 и 2.735 В соответственно, а значение токов при этих напряжениях – 28.2, 92.8 и 210.3 мкА (т. е. значение полного времени разряда составляет 5700, 1700 и 760 ч). Соответствующие значения для удельного эффективного внутреннего сопротивления составляют 87, 68 и 74.7 Ом × Ач.

В работе [18] приводятся данные для элемента с диоксидом марганца монетного типа MDX-200 с номинальной емкостью 0.2А·ч. При сопротивлениях 15, 7.5 и 2.7 кОм среднее разрядное напряжение составляет 2.81, 2.80 и 2.72 В соответственно, а средние значения токов при этих напряжениях – 0.187, 0.373 и 1.0 мА (т. е. значения полного времени разряда равны 1070,

540 и 200 ч соответственно). Соответствующие значения для удельного эффективного внутреннего сопротивления составляют 10.7, 25.5 и 22.1 Ом·Ач.

Как видно, удельное эффективное электрическое сопротивление монетных элементов с диоксидом марганца в 3–8 раз меньше, чем для аналогичных элементов с фторированным углеродом, а если как и раньше проводить сравнение минимального сопротивления элемента с фторированным углеродом и максимального сопротивления элемента с диоксидом марганца, то различие будет опять-таки примерно трехкратным.

Видно также, что при больших токах нагрузки эффективное сопротивление элементов с диоксидом марганца примерно втрое меньше, чем для элементов с фторированным углеродом.

Что касается омических потерь, то основная доля этих потерь приходится на электролит. С этой точки зрения предпочтительно использовать растворы электролитов с максимальной электрической проводимостью, использовать максимально тонкие сепараторы с минимальным коэффициентом ослабления и т. п. В литературе можно найти данные практически по всем реально используемым электролитам. Анализ литературы показывает, что переход от одного реального электролита к другому может сопровождаться максимум двукратным изменением удельной электрической проводимости. При разрядах малыми токами это не приводит к заметным изменениям омических потерь, однако при форсированных разрядах даже двукратное снижение омического падения в электролите может оказаться важным. Удельная электрическая проводимость 1 М раствора $LiBF_4$ в γ -бутиролактоне при температуре 20°C составляет 0.715 См/м [19]. Удельная проводимость 1 М раствора $LiClO_4$ в смеси пропиленкарбоната с диметоксиэтаном при той же температуре составляет 1.13 См/м. Удельная проводимость некоторых других электролитных систем при температуре 20°C приведена в табл. 1.

Таблица 1 / Table 1

Удельная электрическая проводимость некоторых электролитов, перспективных для использования в литиевых источниках тока

Specific electrical conductivity of some electrolytes has the potential for lithium current source

Соль	Растворитель	Уд. проводимость, См/м	Ссылка
1M LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	γ-БЛ + ДМЭ	1.313	[20]
1M LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	ЭК + ДМЭ	1.208	[20]
1 M LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	ПК + ДМЭ	1.123	[20]
1 M LiCF ₃ SO ₃	ЭК + ДМЭ	0.741	[20]
1 M LiCF ₃ SO ₃	ПК + ДМЭ	0.588	[20]
1 M LiBF ₄	ЭК + ПК	0.425	[20]
1 M LiAsF ₆	ЭК + ПК	0.594	[20]
1 M LiClO ₄	ПК	0.480	[19]
1 M LiClO ₄	γ-БЛ	0.936	[19]

Таким образом, в принципе есть возможность модернизировать традиционные элементы системы литий–фторуглерод с целью повышения их разрядного тока.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для экспериментального обоснования сделанных предположений по снижению тепловыделений были проведены измерения в идентичных условиях на макетах с катодами из фторированного углерода, из фторированного углерода с добавкой диоксида марганца и из диоксида марганца. Для корректного сравнения во всех случаях был использован один и тот же электролит – 1 M LiBF₄ в γ-бутиролактоне, предназначенный для элементов с фторуглеродным катодом, а также смеси фтористого углерода с диоксидом марганца. В случае диоксида марганца электролитом служил 1 M LiClO₄ в смеси ПК – ДМЭ (7 : 3).

Вольтамперные зависимости макетов определяли путем снятия гальваностатических характеристик при ступенчатом изменении поляризующего тока (время выдержки при каждом значении тока составляло 30 с). Разрядные испытания проводили в интервале потенциалов от 3.0 до 2.0 В при плотности тока разряда 0.4 мА/см².

Методика изготовления катодов. Активную массу готовили путем смешива-

ния и тщательного перемешивания порошкообразного фторуглерода ИТГ-124 (Филиал «КЧХК» АО «ОХК «УРАЛХИМ»», г. Кирово-Чепецк) (80 мас.%) и технического углерода «Термокс 277-ХИТ» (Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск) (15 мас.%) с последующим добавлением суспензии фторопласта Ф4Д (5 мас.%) при непрерывном перемешивании;

фторуглерода (60 мас.%), диоксида марганца (ХДМ марка GMT-T)(20 мас.%), ацетиленовой сажи (15 мас.%) и фторопласта (5 мас.%)

диоксида марганца (80 мас.%), ацетиленовой сажи (15 мас.%) и фторопласта (5 мас.%).

Полученную композицию сушили на воздухе в течение 3 часов при температуре 100°C и затем прокатывали на вальцах до толщины 0.2–0.25 мм. Полученные «ленты» напрессовывали с двух сторон на никелевый сетчатый токоотвод (плетеную сетку с приваренным методом точечной сварки лепестком из никелевой фольги). Далее электроды спекали на воздухе в течение 5 мин под давлением около 0.5 кг/см² при температуре 300–310°C.

Методика изготовления и испытаний макетов элементов. Перед испытаниями готовые катоды толщиной 0.5–0.55 мм заво-

чивали в полипропиленовый сепаратор марки 7Б толщиной 100 мкм. Завернутые в сепаратор катоды прогревали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 80°C в течение 4–5 ч, что обеспечивало высокую степень осушки катодов и сепаратора.

Из обернутых сепаратором катодов и литиевых анодов собирали макеты элементов. Аноды готовили путем накатывания тонких литиевых полос определенной толщины (обычно 0.5 мм) на никелевую сетку с приваренным к ней токоотводом из никелевой фольги. Конструктивно макеты представляли собой фторопластовые ячейки с цилиндрическими вкладышами, в которых были выполнены прямоугольные пазы размером 20.5×30.0×5.0 мм; в эти пазы вставлялся пакет, состоящий из пары литиевых анодов и обернутого сепаратором катода. В цилиндрическом вкладыше, кроме того, имелось специальное цилиндрическое сверление, соединенное специальным каналом с пазом для электродного пакета. В это сверление помещался литиевый стержень, служащий электродом сравнения. На рис. 1 схематически изображен макет элемента. При сборке макетов серьезное внимание обращалось на качество сепараторов; по ходу сборки с помощью омметра непрерывно контролировали отсутствие коротких замыканий между электродами.

Макеты герметизировали с помощью фланцевых крышек с уплотнением из кислотостойкой резины. Как показали специальные эксперименты, такая конструкция обеспечивала полную герметичность в течение всего времени эксперимента.

Макет заливали электролитом, в качестве которого в большинстве опытов использовали раствор 1 М LiBF₄ в γ-бутиролактоне (ЗАО «Ласкрафт», г. Казань). В некоторых опытах электролитом служил 1 М LiClO₄ в смеси ПК – ДМЭ (7 : 3) (ООО «Литий-элемент», г. Саратов). После заливки электролитом макет выдерживали не менее суток с целью хорошей пропитки электродного пакета и сепараторов электроли-

том и только после этого проводили разряд в том или ином режиме.

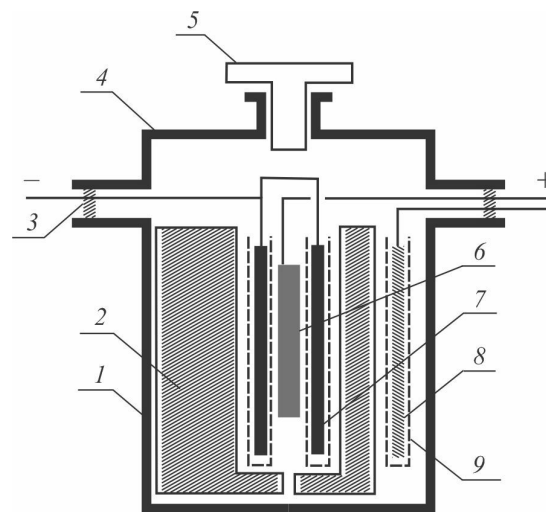


Рис. 1. Схема макета элемента: 1 – корпус, 2 – вкладыш, 3 – резиновая прокладка, 4 – крышка, 5 – винтовая пробка, 6 – катод, 7 – литиевые аноды, 8 – электрод сравнения, 9 – сепаратор

Fig. 1. The diagram of the element model: 1 – housing, 2 – liner, 3 – rubber gasket, 4 – cover, 5 – screw plug, 6 – cathode, 7 – lithium anodes, 8 – reference electrode, 9 – separator

Термостатирование макетов осуществляли с помощью термостата марки УН. Для оценки газовыделения использовалась специальная конструкция крышки макета элемента, которая представляла собой тефлоновый винт, соединенный с газоотводным шлангом (диаметром 1 мм), опущенным в емкость с глицерином.

Все работы по изготовлению анодов, сборке макетов и заливке их электролитом проводили в перчаточных боксах в атмосфере осушенного аргона. С целью обеспечения хорошего качества поверхности лития и уменьшения толщины пассивной пленки в атмосферу бокса добавляли небольшое количество (5–10%) углекислого газа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2–4 приведены вольтамперные характеристики на ячейках с электродами на основе диоксида марганца, фторированного электрода и фторированного углерода с добавкой диоксида марганца. В каче-

стве электролита использовался 1 М LiBF₄ в γ -бутиролактоне. Данные, приведенные на рис. 2–4, относятся к разным степеням разряженности ячеек. Видна очень хорошая воспроизводимость результатов для ячеек с электродами из фторированного углерода,

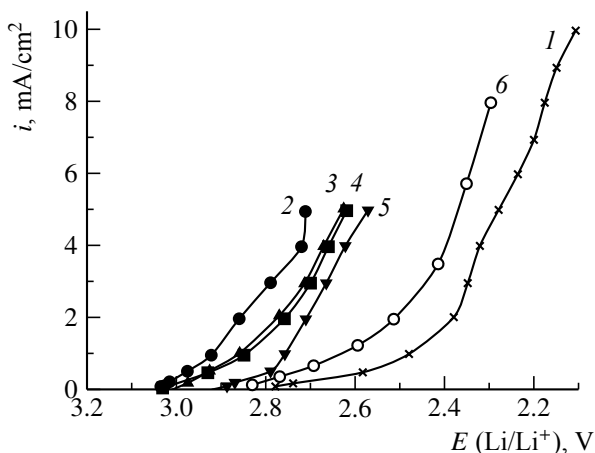


Рис. 2. Вольтамперные характеристики ячеек с различными материалами катода: 1 – CF_x (степень разряженности 5%), 2, 3, 4, 5 – MnO₂ (степень разряженности 4.5%), 6 – CF_x + MnO₂ (степень разряженности 8%)

Fig. 2. Current-voltage curves of cells with different types of cathode material: 1 – CF_x (degree of discharge of 5%), 2, 3, 4, 5 – MnO₂ (degree of discharge of 4.5%), 6 – CF_x + MnO₂ (degree of discharge of 8%)

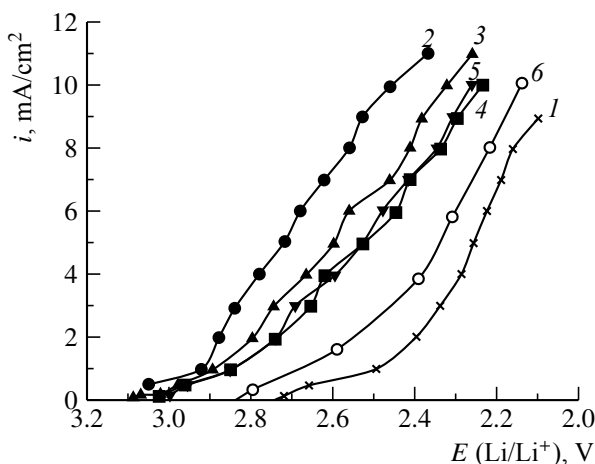


Рис. 3. Вольтамперные характеристики ячеек с различными материалами катода: 1 – CF_x (степень разряженности 10%), 2, 3, 4, 5 – MnO₂ (степень разряженности 11.1%), 6 – CF_x + MnO₂ (степень разряженности 12%)

Fig. 3. Current-voltage curves of cells with different types of cathode material: 1 – CF_x (degree of discharge of 10%), 2, 3, 4, 5 – MnO₂ (degree of discharge of 11.1%), 6 – CF_x + MnO₂ (degree of discharge of 12%)

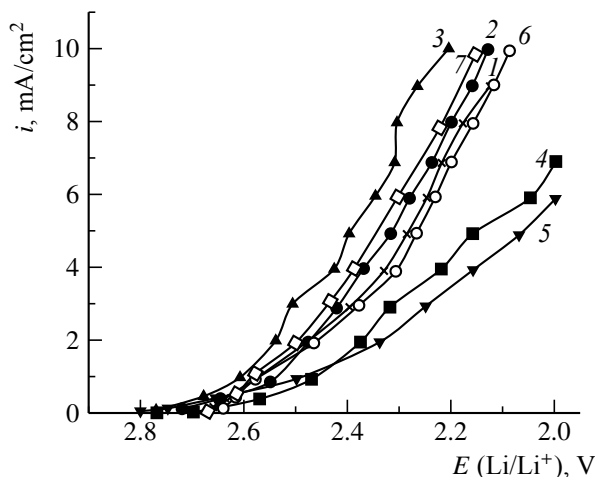


Рис. 4. Вольтамперные характеристики ячеек с различными материалами катода: 1, 6 – CF_x (степень разряженности 40%), 2, 3, 4, 5 – MnO₂ (степень разряженности 23%), 6 – CF_x + MnO₂ (степень разряженности 30%)

Fig. 4. Current-voltage curves of cells with different types of cathode material: 1, 6 – CF_x (degree of discharge of 40%), 2, 3, 4, 5 – MnO₂ (degree of discharge of 23%), 7 – CF_x + MnO₂ (degree of discharge of 30%)

приготовленными по хорошо отработанной технологии.

Вольтамперные кривые для всех ячеек нелинейны, но в интервале плотностей тока от 4 до 10 мА/см² все же можно с определенной уверенностью вычислить эффективное внутреннее сопротивление (R^*) ячеек, как наклон линейных участков кривых. Данные приведены в табл. 2.

Таблица 2 / Table 2

Эффективное внутреннее сопротивление ячеек
Effective internal resistance of cells

Материал катода	Емкость		R, Ом	R*, Ом · А · ч
	мА · ч	%		
MnO ₂	4.0	4.45	4.7	0.42
MnO ₂	10.0	11.1	5.6	0.50
MnO ₂	20.6	23.0	3.7	0.33
CF _x	10.0	5.0	3.3	0.66
CF _x	20.0	10.0	4.1	0.82
CF _x	80.0	40.0	3.7	0.74
CF _x + MnO ₂	14.4	8.0	3.6	0.64
CF _x + MnO ₂	21.6	12.0	3.3	0.59
CF _x + MnO ₂	54.0	30.0	3.1	0.56

Как видно, в общем эффективное внутреннее сопротивление ячеек с электродами их диоксида марганца примерно вдвое меньше, а у электродов из фторированного углерода с добавкой диоксида марганца – в полтора раза меньше, чем у ячеек с электродами из фторированного углерода. Характерно, что значения эффективного внутреннего сопротивления слабо зависят от степени разряженности электродов. (При этом надо иметь в виду, однако, что интервал степеней разряженности был довольно узким, основные эффекты следовало бы ожидать в самом конце разряда.)

Разрядные испытания в интервале потенциалов от 3.0 до 2.0 В показали, что при плотности тока разряда 0.4 mA/cm^2 емкость макета элемента LiMnO_2 составляет $92 \text{ mA}\cdot\text{ч}$. Для макета элемента системы $\text{Li}/(\text{MnO}_2 + \text{CF}_x)$ это значение составляет $108 \text{ mA}\cdot\text{ч}$ (рис. 5). Как и следовало ожидать, разряд макетов элементов обеих систем при повышенных температурах происходит при несколько больших потенциалах и удается снять на 10% емкости больше по сравнению с разрядом при 20°C (рис. 6).

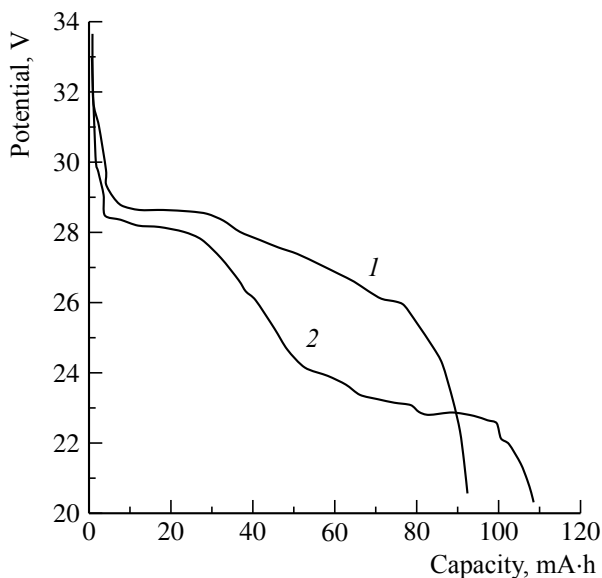


Рис. 5. Разрядные характеристики макетов элементов Li/MnO_2 (1) и $\text{Li}/(\text{MnO}_2 + \text{CF}_x)$ (2) при 20°C . Плотность тока 0.4 mA/cm^2

Fig. 5. Discharge curves of element models Li/MnO_2 (1) and $\text{Li}/(\text{MnO}_2 + \text{CF}_x)$ (2) at 20°C . Current density being 0.4 mA/cm^2

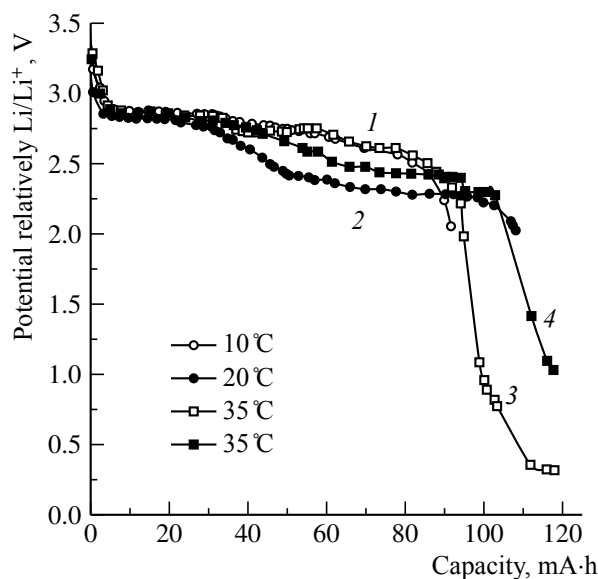


Рис. 6. Разрядные характеристики макетов элементов системы Li/MnO_2 (1, 3) и $\text{Li}/(\text{MnO}_2 + \text{CF}_x)$ (2, 4) при различных температурах. Плотность тока 0.4 mA/cm^2

Fig. 6. Discharge curves of the element models of the system Li/MnO_2 (1, 3) and $\text{Li}/(\text{MnO}_2 + \text{CF}_x)$ (2, 4) at different temperatures. Current density being 0.4 mA/cm^2

Разрядные испытания макетов элементов при температуре 35°C показали, что газовыделение начинается при снижении напряжения до 1.1 В и заканчивается при достижении напряжения 0.3 В. При температуре 70°C газовыделение наблюдается в более широком интервале значений напряжения – от 1.6 до 0 В. Скорость газовыделения составляла 0.025 мл/ч . Общее газовыделение составило 0.05 мл .

Таким образом общее газовыделение может быть оценено при полном разряде элементов в $0.5 \text{ мл/А}\cdot\text{ч}$. Эта величина не представляет серьезных проблем при конструировании элементов. Достаточно предусмотреть свободный объем (газовую подушку) в элементе в $5 \text{ мл/А}\cdot\text{ч}$, чтобы повышение внутреннего давления при полном разряде не превышало 10%.

В растворах γ -бутиролактона газовыделение вообще отсутствует в любых условиях разряда. Глубокий разряд макетов элемента обеих систем и даже их переполюсовка, как при комнатной, так и при повышен-

ной температурах не приводит к разложению электролита и каким-либо фатальным последствиям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, замена положительного электрода с фторированным углеродом на электрод на основе диоксида марганца могла бы привести к трехкратному снижению тепловыделения (общего теплового потока). Следует особо подчеркнуть, что проведенное экспериментальное сравнение дает возможность оценить только относительные значения полного внутреннего сопротивления. Реальные значения этого параметра, полученные на полномасштабных эле-

ментах, приготовленных по отработанной технологии будут существенно отличаться от значений, полученных в данной работе. Трудно оценить, как распределяется термическое сопротивление стенок элемента, но как первое грубое приближение можно считать, что трехкратное снижение теплового потока приведет к снижению температуры наружной стенки примерно до 50°C. Но поскольку удельная емкость диоксида марганца ~ в полтора раза меньше, чем фторуглерода, то для сохранения емкости источника тока лучше использовать фторуглеродный катод с добавкой диоксида марганца. Целесообразно использовать в качестве электролита растворы с добавкой диметоксизтана или подобного ему разбавителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Туманов Б. И., Алашкин В. М., Батраков Ю. А., Фатеев С. А. Опыт исследования, проектирования и производства литиевых батарей различного назначения // *Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах* : тез. докл. IV Междунар. конф. в 2 т. М. : ИХФ, 1996. Т. 2. С. 197–198.
2. Туманов Б. И., Алашкин В. М., Батраков Ю. А., Кукушкин А. Н., Николенко П. И., Фатеев С. А. Разработка нового источника питания на основе унифицированной литиевой батареи 12ФУЛ-150 // *Фундаментальные проблемы электрохим. энергетики* : тез. докл. IV Междунар. конф. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 1999. С. 130–131.
3. Романов В. В. Серебряно-цинковые аккумуляторы. М. : Воениздат, 1964. 104 с.
4. Кедренский И. А., Дмитренко В. Е., Грудянов И. И. Литиевые источники тока. М. : Энергоатомиздат, 1992. 240 с.
5. Багоцкий В. С., Скундин А. М. Химические источники тока. М. : Энергоиздат, 1981. 360 с.
6. Химические источники тока : справочник / под ред. Н. В. Коровина, А. М. Скундина. М. : Изд-во Моск. энерг. ин-та, 2003. 740 с.
7. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties / Institute for Basic Standards National Bureau of Standards, USA, Circular 500. Washington, 1961. Part 1. 270-3 Technical Note.
8. Ilchev N., Manev V., Banov B., Momchilov A. Discharge of chemical and electrochemical manganese dioxides in nonaqueous electrolytes // *Electrochemistry: Abstracts of 41st Meet. Int. Soc. Prague, 1990*. P. 23.
9. Ерейсская Г. П., Демьян В. В., Таланов В. М., Ходарев О. Н., Иванов В. В. Наноконпозиты оксидов – электродные материалы химических источников тока // *Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: материалы VI Междунар. конф.* Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2005. С. 133–135.
10. Ilchev N. The lithium-manganese dioxide cell // *J. Power Sources*. 1989. Vol. 27, № 3. P. 265–269.
11. Ueno K., Watanabe N., Nakajima T. Thermodynamic studies of discharge reactions in Li/CF_x elements // *J. Fluorine Chem.* 1982. Vol. 19. P. 323–332.
12. Митькин В. Н. Новейшие электродные материалы для литиевой химической энергетики. Новосибирск : Изд-во ОАО «Новосибирский завод химконцентратов», 2001. 162 с.
13. Nakajima T., Mabuchi A., Hagiwara R., Watanabe N. Thermodynamic characteristics of fluorocarbon // *Primary and Secondary Ambient Temperature Lithium Batteries* / eds. J.-P. Gabano., Z. Takehara, P. Bro. Pennington: The Electrochem. Soc., 1988. Proceeding Volumes 88-6. P. 23–29.
14. Sandifer I. R., Suchanski M. R. Electrochemical characteristics of Li/CF batteries and their half-elements // *J. Appl. Electrochem.* 1984. Vol. 14, № 3. P. 329–340.
15. Crespi A. M., Merrit D. R., Skarstad P. M. Introduction of lithium into the structure of manganese dioxide // *5th Int. Meeting on Lithium Batteries: Ext. Abstr. Beijing, 1990*. Abstr. 1C-5. P. 37–38.

16. Фиалков А. С., Полякова Н. В., Дубасова В. С., Пономарева Т. А., Тянь Л. С., Савостьянова Н. А. Структура и свойства фторуглерода как катодного материала ХИТ // Сб. тез. докл. 2-й Всесоюз. конф. по электрохим. энергетике. М.: Изд-во Моск. энерг. ин-та, 1984. С. 5–6.

17. Погодаев В. П., Кедринский И. А., Земсков С. В., Горностаев Л. Л., Данилкин В. И., Куценюк Ю. Б. Сравнительные характеристики элементов с катодами из фторуглеродных материалов // Сб. тез. докл. 2-й Всесоюз. конф. по электрохим. энергетике. М.: Изд-во Моск. энерг. ин-та, 1984. С. 34.

18. Reddy T. B., Sullivan J. R., Shakked A. Investigation of lithium-manganese dioxide elements // Lithium Batteries / ed. A. N. Dey. Pennington: The Electrochem. Soc., 1987. P.V. 84-1. P. 334–344.

19. Черножук Т. В. Электрическая проводимость, сольватация и межчастичные взаимодействия в растворах литиевых солей в γ -бутиролактоне, пропиленкарбонате и его смесях с 1,2-диметоксиэтаном: дис. ... канд. хим. наук. Харьков, 2015. 159 с.

20. Dudley J. T., Wilkinson D. P., Thomas G. Conductivity of electrolytes for rechargeable lithium batteries // J. Power Sources. 1991. Vol. 35. P. 59–82.

REFERENCES

1. Tumanov B. I., Alashkin V. M. Batrakov Yu. A., Fateev S. A. Research, design experience and production of lithium batteries of various destination. *Fundamental'nye problemy preobrazovaniya energii v litievyykh elektrohim. sistemakh: tezisy dokladov IV Mezhdunarodnoy konferencii* [Fundamental problems energy conversion in lithium electrochemical systems: abs. doc. IV Int. conf.]. Moscow, 1996, Semenov Institute of Chemical Physics Publ., vol. 2, pp. 197–198 (in Russian).

2. Tumanov B. I., Alashkin V. M. Batrakov Yu. A., Kukushkin A. N., Nikolenko P. I., Fateev S. A. Development of a new power source on based on a unified lithium battery 12FUL-150. *Fundamental'nye problemy elektrohim. energetiki: tezisy dokladov IV Mezhdunarodnoy konferencii* [Fundamental problems of electrochemical energetics: abs. IV Int. conf.]. Saratov, Izdatel'stvo Saratovskogo universiteta, 1999, pp. 130–131 (in Russian).

3. Romanov V. V. *Serebryano-cinkovye akkumulyatory* [Silver-zinc batteries]. Moscow, Voenizdat Publ., 1964. 104 p. (in Russian).

4. Kedrenskij I. A., Dmitrenko V. E., Grudyanov I. I. *Litievye istochniki toka* [Power sources]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1992. 240 p. (in Russian).

5. Bagockij V. S., Skundin A. M. *Himicheskie istochniki toka* [Chemical power sources]. Moscow, Energoizdat Publ., 1981. 360 p. (in Russian).

6. *Khimicheskie istochniki toka: spravochnik*. Pod red. N. V. Korovina, A. M. Skundina [N. V. Korovin, A. M. Skundin, eds. Chemical current sources: handbook]. Moscow, Moscow Power Engineering Institute Publ., 2003. 740 p. (in Russian).

7. *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*. Institute for Basic Standards National Bureau of Standards, USA, Circular 500. Washington, 1961, part 1, 270-3 Technical Note.

8. Ilchev N., Manev V., Banov B., Momchilov A. Discharge of chemical and electrochemical manganese dioxides in nonaqueous electrolytes. *Electrochemistry: Abstracts of 41st Meet. Int. Soc. Prague, 1990*, pp. 23.

9. Erejsskaya G. P., Dem'yan V. V., Talanov V. M., Hodarev O. N., Ivanov V. V. Oxide

nanocomposites electrode materials of power sources. *Fundamental'nye problemy elektrohimicheskoy energetiki: Materialy VI Mezhdunarodnoy konf.* [Fundamental problems of electrochemical energetics: abs. VI Int. conf.]. Saratov, Izdatel'stvo Saratovskogo universiteta, 2005, pp. 133–135.

10. Ilchev N. The lithium-manganese dioxide cell. *J. Power Sources*, 1989, vol. 27, no. 3, pp. 265–269.

11. Ueno K., Watanabe N., Nakajima T. Thermodynamic studies of discharge reactions in Li/CF_x elements. *J. Fluorine Chem.*, 1982, vol. 19, pp. 323–332.

12. Mit'kin V. N. *Novejshie elektrodnye materialy dlya litievoj himicheskoy energetiki* [The latest electrode materials for lithium power sources]. Novosibirsk, Izdatel'stvo "Novosibirskii zavod khimkontsentratov", 2001. 162 p. (in Russian).

13. Nakajima T., Mabuchi A., Hagiwara R., Watanabe N. Thermodynamic characteristics of fluorocarbon. In: J.-P. Gabano, Z. Takehara, P. Bro, eds. Primary and Secondary Ambient Temperature Lithium Batteries. Pennington, The Electrochem. Soc., 1988, Proceeding Volumes 88–6, pp. 23–29.

14. Sandifer I. R., Suchanski M. R. Electrochemical characteristics of Li/CF batteries and their half-elements. *J. Applied Electrochem.*, 1984, vol. 14, no. 3, pp. 329–340.

15. Crespi A. M., Merrit D. R., Skarstad P. M. Introduction of lithium in-to the structure of manganese dioxide. *5th Int. Meeting on Lithium Batteries*. Beijing, 1990, Ext. Abstr. 1C-5, pp. 37–38.

16. Fialkov A. S., Polyakova N. V., Dubasova V. S., Ponomareva T. A., Тянь Л. С., Савостьянова Н. А. The structure and properties of fluorocarbon as a cathode material power sources. *Sb. tez. dokladov 2 Vsesoyuznoj konferencii po elektrohimicheskoy energetike* [Abs. 2nd All-Union. conf. electrochem. power engineering]. Moscow, Moscow Power Engineering Institute Publ., 1984, pp. 5–6 (in Russian).

17. Pогодаев В. П., Кедринский И. А., Земсков С. В., Горностаев Л. Л., Данилкин В. И., Куценюк Ю. Б. Comparative characteristics of elements with cathodes of fluorocarbon materials. *Sb. tez. dokladov 2 Vsesoyuznoj konferencii po elektrohimicheskoy*

energetike [Abs. 2nd All-Union. conf. electrochem. power engineering]. Moscow, Moscow Power Engineering Institute Publ., 1984, pp. 34 (in Russian).

18. Reddy T. B., Sullivan J. R., Shakked A. Investigation of lithium-manganese dioxide elements. In: A. N. Dey, ed. *Lithium Batteries*. Pennington, The Electrochem. Soc., 1987, P.V. 84–1, pp. 334–344.

19. Chernozhuk T. V. *Elektricheskaya provodimost', sol'vatsiya i mezhhastichnye vzaimodejstviya*

v rastvorah litievyh solej v γ -butirolaktone, propilenkarbonate i ego smesyah s 1,2-dimetoksietanom [Electrical conductivity, solvation and interparticle interactions in solutions of lithium salts in γ -butyrolactone, propylene carbonate and mixtures thereof with 1,2-dimethoxyethane]. Diss. Cand. Sci. (Chem.). Har'kov, 2015. 159 p. (in Russian).

20. Dudley J. T., Wilkinson D. P., Thomas G. Conductivity of electrolytes for rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources*, 1991, vol. 35, pp. 59–82.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Фатеев Сергей Анатольевич – доктор технических наук, академик РАЕН, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», г. Москва. Служебный тел.: (495) 362-75-19, e-mail: serfat@list.ru

Пуцылов Иван Александрович – кандидат технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», г. Москва. Служебный тел.: (495) 362-75-19, e-mail: putsylov@yandex.ru

Смирнов Сергей Евгеньевич – доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», г. Москва. Служебный тел.: (495) 362-75-19, e-mail: sesmirnov53@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Фатеев С. А., Пуцылов И. А., Смирнов С. Е. К вопросу тепловыделений в литий-фторуглеродных ХИТ // *Электрохимическая энергетика*. 2020. Т. 20, № 2. С. 87–98. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-87-98>

For citation

Fateev S. A., Putsylov I. A., Smirnov S. E. On the Issue of Heat Emissions in Lithium-fluorocarbon Cells. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 2, pp. 87–98 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-87-98>

УДК 541.6+544.1

КАТОДНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ В ВОДНЫХ ФОСФАТ-МОЛИБДАТНЫХ РАСТВОРАХ ХИТОЗАНА КАК СПОСОБ УСИЛЕНИЯ ГИДРИДООБРАЗУЮЩИХ И ГИДРИДОАККУМУЛИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ТИТАНА

С. С. Попова¹, Хуссейн Али Хуссейн², И. И. Фролова¹, В. Ф. Абдуллин¹✉

¹Энгельский технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «СГТУ имени Гагарина Ю. А.»

Россия, 413100, Энгельс, Саратовская обл., площадь Свободы, 17

²ФГБОУ «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.»
Россия, 410054, Саратов, ул. Политехническая, 77

✉ E-mail: tepeti@mail.ru

Поступила в редакцию: 19.11.2019 / Принята: 10.03.2020 / Опубликовано: 30.06.2020

Исследовано электрохимическое поведение Ti электрода в водных растворах состава Na₂MoO₄ + H₃PO₄ + хитозан методами кривых потенциал – время (*E* – *t*) при катодной поляризации в гальваностатическом режиме, бестоковой хронопотенциометрии, оптической микроскопии, рентгеноспектрального анализа и определения шероховатости путем измерения краевого угла смачивания.

Установлено, что на Ti электроде при катодной обработке в водных растворах состава Na₂MoO₄ + H₃PO₄ + хитозан протекают процессы окисления титана адсорбирующимися анионами Mo (VI) и внедрения катионов натрия и водорода в кристаллическую решетку титана через формирующийся на поверхности слой полимера хитозана, интеркалированного полимолибдат и полифосфатмолибдат ионами с образованием соединений состава Na_{6+x}Ti_nMo_{7-n}O₂₄ (хитозан) и Na_{7+y}Ti₂(MoO₄)_y(PO₄)_{3+y} (хитозан). Адсорбция полианионов и формирование слоя указанного состава происходит уже в отсутствие тока.

Ключевые слова: титан, молибдат натрия, фосфорная кислота, хитозан, катодное внедрение, модифицированные полиоксоанионами полимерные пленки.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Cathodic Modification in Aqueous Phosphate-Molibdate Solutions of Chitosan as a Way of Enhancing Hydride-Forming and Hydride-Accumulating Properties of Titanium

Svetlana S. Popova¹, <https://orcid.org/0000-0002-7877-671X>, tep@techn.sstu.ru
Hussein Ali Hussein², <https://orcid.org/0000-0003-0395-3256>, hussein-2010@mail.ru
Irina I. Frolova¹, <https://orcid.org/0000-0001-8909-6472>, tepsstu@mail.ru
Valerii F. Abdullin¹✉, <https://orcid.org/0000-0002-2099-1169>, abvallius@mail.ru

¹Engels' Technology Institute, Branch of Saratov State Technical University
17 pl. Svobody, Engels, Saratovskaya obl. 413100, Russia

²Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
77 Polytechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia

Received: 19 November 2019 / Accepted: 10 March 2020 / Published: 30 June 2020

The electrochemical behavior of Ti electrode in aqueous solutions containing Na₂MoO₄ + H₃PO₄ + chitosan was investigated by methods of potential – time (*E*–*t*) curves at cathodic polarisation in galvanostatic mode, currentless chronopotentiometry, optic microscopy, Xray spectral analysis of surface and determining roughness by measuring the wetting angle.

It was found that on Ti electrode in the time of cathodic treatment in aqueous solutions including Na₂MoO₄ + H₃PO₄ + chitosan oxidation of titanium by the adsorbing anions Mo(VI) and the incorporation of sodium and hydrogen cations into cristallic titanium lattice through the forming on the surface the layer of chitosan polymer intercalated by polymolibdate and polyphosphatmolibdate ions with the forming of the substances Na_{6+x}Ti_nMo_{7-n}O₂₄ (chitosan) and Na_{7+y}Ti₂(MoO₄)_y(PO₄)_{3+y} (chitosan) took place. The adsorption of polyanions and the formation of the layer of the indicated composition occurred already without current.

Keywords: titanium, chitosan, polymolybdates of sodium, phosphoric acid, cathodic incorporation, intercalation, adsorption, modified by polyoxianions polymeric layers.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-99-111>

ВВЕДЕНИЕ

Создание эффективных комбинированных систем хранения водорода является одной из наиболее актуальных проблем водородной энергетики [1–3]. В этой связи большой научный и практический интерес представляет метод, основанный на использовании технологии направленного изменения концентрации дефектов в структуре металла или сплава и, соответственно, управление кинетикой сорбции водорода и сорбционной емкостью сорбирующего материала по водороду [4].

Весьма перспективными для этих целей могут оказаться титан, его сплавы, а также оксиды, оксофосфаты, оксофосфатмолибдаты, достаточно легко образующие на поверхности и в растворе гетеровалентные и гетероядерные полимолекулярные комплексы карбонной волокновой структуры [5–7].

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал реакции разряда/ионизации титана (Ti) по водородной шкале равен 1.21 В. Несмотря на большую термодинамическую нестабильность, по сравнению, например, с железом (Fe) или цинком (Zn), титан более коррозионностоек благодаря большой склонности к пассивации. В большинстве водных растворов пассивация титана начинается при потенциале ≈ -0.3 В (по водородной шкале), а при 0.03 В и выше Ti полностью запассивирован [8, 9].

Титан и его сплавы всегда окислены, более того, содержат кислород в объеме [10]. Толщина оксидных слоев на Ti в зависимости от условий может меняться от 10–12 Å до сотен ангстрем и больше. Согласно емкостным измерениям [7–9] пассивность Ti определяется более тонким (барьерным) слоем на внутренней границе Me/оксид. Толщина его не превышает нескольких атомных слоев. Защитные свойства этого слоя опреде-

ляются не столько химической стойкостью, сколько торможением ионного (анодного) тока, т. е. степенью и характером его дефектности [10–14]. Оксиды нестехиометрического состава TiO_{2-x} проявляют полупроводниковые свойства. Пленки TiO_2 со структурой рутила и анатаза не обладают электронной проводимостью [9].

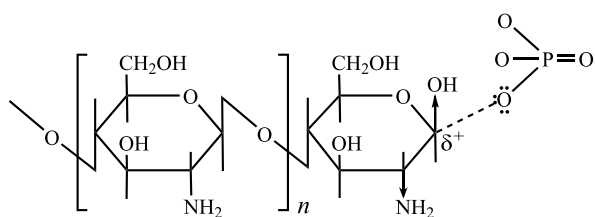
Сплав Ti с Mo (31–35 мас.%) имеет предел прочности 863 МПа, текучести 765 МПа, выносливости 284, удлинения 16_x и обладает уникальной устойчивостью в кислотах HCl и H_2SO_4 . Введение молибдена и водорода в Ti–Al сплав расширяет область существования β -фазы. Сплавы системы Ti–Mo, Ti–Al–Mo широко применяются в различных конструкциях в химической промышленности [8].

Важно отметить, что молибден, имея более низкое перенапряжение водорода, может выступать на начальном этапе активного состояния поверхности Ti как катодная добавка и облегчать переход сплава Ti–Mo в пассивное состояние, на что указывает сдвиг потенциала в положительную сторону [10].

Атомы Mo как электрохимически более положительного металла, имеют тенденцию к накоплению на поверхности [12–18]. Направленное воздействие на поверхностные и объемные свойства металла, концентрацию дефектов в его структуре, сорбционную емкость по водороду возможно путём электрохимического модифицирования состава, структуры и свойств поверхности по методу катодного внедрения, что является весьма перспективным и актуальным.

В этой связи большой интерес представляют сопутствующие электродные процессы в пленках электроактивных полимеров [14] с сопряженными двойными связями, так называемых «синтетических металлов», к которым можно отнести полимер хи-

хитозан – природный аминополисахарид – производное N-ацетил-D-глюкозамина, состоящее из n мономерных единиц 2-амино-2-дезоксид-D-глюкозы, соединенных между собой β -(1 → 4)-D-гликозидными связями, способный к образованию прочных комплексов с неорганическими кислотами (например, фосфорной), растворимых в воде [19, 20].



Фосфатный комплекс хитозана
Chitosan phosphate complex

Наряду с уникальностью свойств и простотой получения образуются хитозаном полиэлектролитные комплексы способны менять свое фазовое состояние при незначительном изменении внешних воздействий [20].

Настоящая работа посвящена исследованию природы и свойств формирующегося на поверхности титанового электрода при катодной поляризации вблизи бестокового потенциала слоя продуктов электрохимических превращений на межфазной границе в водных растворах фосфорной кислоты, содержащих молибдат натрия и хитозан.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Формирование поверхностных полимолибдатфосфатных слоев на титановом электроде марки ВТ-6 осуществляли в гальваностатическом режиме в диапазоне плотностей тока от 0.001 до 10 мА/см² и в потенциостатическом режиме при потенциале –2.6 В. В связи с тем, что бестоковый потенциал ($E_{б/т}$) рабочего электрода изменяется во времени ($E_{б/т} = f(t)$), электроды выдерживали в исследуемых растворах Na₂MoO₄·2H₂O (0.01 моль/л) и его смесей с H₃PO₄ (1 моль/л) без и с добавками хитозана (1 и 4 г/л) в течение 15–90 мин. Электрохимическую обра-

ботку проводили с помощью потенциостата-гальваностата марки Р-8S (ООО «Элинс», г. Черноголовка, Московская обл.). Во всех опытах потенциал электрода в исследуемых растворах измеряли относительно стандартного хлоридсеребряного электрода сравнения ($E_{Cl^-/AgCl,Ag}^0 = 0.222$ В). Проводилось три параллельных опыта.

При электролизе растворов молибдатов происходит адсорбция продуктов неполного восстановления на поверхности катода и блокировка его поверхности, что согласуется с литературными данными [13–15]. Согласно проведенным ранее исследованиям процесс в области потенциалов от $E_{б/т}$ до –1.5 В протекает с низкой скоростью и сопровождается при длительном электролизе значительным выделением водорода. Таким образом, выход по току для реакции электровосстановления молибдат-ионов зависит не только от рН и плотности тока, но и от времени электролиза. Поэтому, помимо влияния плотности тока, длительности электролиза, рН раствора, исследовалось влияние концентрации и степени дисперсности хитозана, которую варьировали путем изменения времени диспергирования чешуйчатых кристаллов хитозана в пределах 10–60 мин. Диспергирование хитозана осуществляли на электромельнице «Philips» (Нидерланды).

Состояние поверхности модифицированных электродов, элементный состав и структуру образующихся фаз исследовали с помощью методов оптической микроскопии в прямом и отраженном свете (микроскоп AxioYmagerA2m, Германия), сканирующей электронной микроскопии с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU (Tescan, Чехия), оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350. Разрешающая способность микроскопа достигает 1 нм, а чувствительность детектора INCA Energy – 133 эВ/10 мм², что позволяет анализировать химические элементы от бериллия до плутония. Исследования проводились в режиме вакуума поряд-

ка 10^{-2} Па. Структуру образующихся фаз исследовали методом РФА с помощью дифрактометра ДРОН-4 (НПП «Буревестник», С.-Петербург) с использованием рентгеновской трубки с медным анодом ($\text{Cu K}\alpha$ излучение). Для анализа дифрактограмм использовалась база данных PCPDFWIN, v. 2.02, 1999 (Международный Центр по дифракционным данным (JCPDS)).

В работе также использовался метод бестоковой хронопотенциометрии и измерение краевого угла смачивания. Краевой угол смачивания (Θ) определяли методом капли [21].

Все исследования проведены при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Перед опытом поверхность титанового электрода подвергалась обезжириванию этанолом и механической полировке наждачной бумагой и влажным стеклянным порошком (после двойной декантации), нанесенным на фильтровальную бумагу. Наличие примесей в составе титанового электрода определяли путем микронзондового анализа.

Реактивы, использованные в работе: $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки «ч» ГОСТ 10931-71, H_3PO_4 марки «чда» ГОСТ 6552-80, хитозан чешуйчатый производства ООО «Хитозановые технологии» (г. Энгельс, Саратовская область), молекулярная масса 120 кДа, размер чешуек 0.1–3.0 мм. Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности поведения молибдат-ионов обусловлены тем, что в растворе имеет место равновесие [5, 13, 17]:



При pH 3 преобладают гептамолибдат-ионы; при pH 9 – мономолибдат-ионы; при pH 6 – и те и другие. Таким образом, с введением фосфорной кислоты (в количестве 1 моль/л) в растворе должны преобладать ионы $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, в которых молибден находится в октаэдрическом окружении с высоким положительным зарядом на центральном атоме: для MoO_4^{2-} – +1.53, для MoO_3 – +1.56.

Это значительно облегчает его электрохимическую адсорбцию и встраивание продуктов восстановления в кристаллическую решетку поверхностного слоя, формирующегося на титановом катоде уже в момент погружения в раствор при разомкнутой цепи. На это указывает изменение $E_{6/T}$ (рис. 1). С введением фосфорной кислоты в растворе возможно образование полимолибдат-фосфатов щелочного металла (натрия), которые в кристаллическом состоянии, по данным РФА и ИКС [13–15], являются твердыми растворами замещения $\text{Na}_{1-y}\text{Me}_2^{\text{IV}}(\text{MoO}_4)_y(\text{PO}_4)_{3-y}$

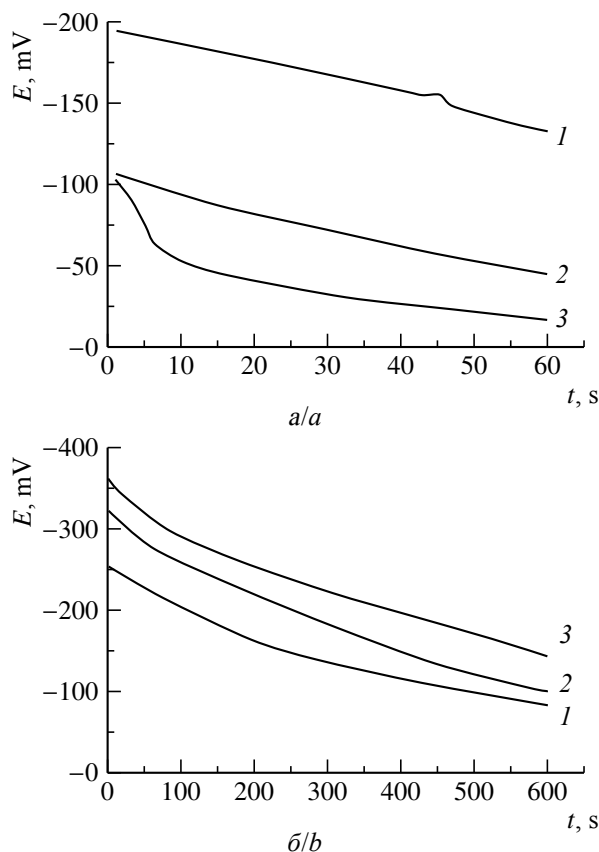


Рис. 1. Бестоковые хронопотенциограммы Ti электрода до (а) и после (б) катодной поляризации плотностью тока 1.00 mA/cm^2 в водных растворах: 1 – Na_2MoO_4 (0.01 моль/л), 2 – Na_2MoO_4 (0.01 моль/л) + H_3PO_4 (1 моль/л), 3 – Na_2MoO_4 (0.01 М) + H_3PO_4 (1 М) + хитозан (1 г/л, $t_{\text{дисперг}} = 10$ мин)

Fig. 1. Currentless chronopotentiograms of Ti electrode, before (a) and after (b) cathodic polarization at current density of 1.00 mA/cm^2 in aqueous solutions of: 1 – Na_2MoO_4 (0.01 M), 2 – Na_2MoO_4 (0.01 M) + H_3PO_4 (1M), 3 – Na_2MoO_4 (0.01 M) + H_3PO_4 (1M) + chitosan (1 g/l, $t_{\text{grind}} = 10$ min)

в области $0 \leq y \leq 0.6$. Эта область составов обусловлена размером щелочного катиона и существенным различием длин связей молибден – кислород и фосфор – кислород. Такие слои должны обладать высокими ионообменными свойствами. Фосфаты титана сами по себе в кислой области pH проявляют высокий селективный эффект относительно одновалентных катионов [3]. Согласно данным РФА и ИКС [14, 16], вплоть до температуры 600°C они сохраняют аморфную структуру и по химическому составу отвечают формуле $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Образование Na-фазы на поверхности формирующегося слоя фосфатов ведет к расширению межслоевого пространства и облегчает процесс диффузии катионов из раствора в твердую фазу: при переводе фосфатов титана из водородной формы в солевую межслоевое расстояние увеличивается от 7.6 до 11 Å. Кристалличность возрастает при обработке в 1M растворе фосфорной кислоты вследствие замещения гидроксильных лигандов или молекул координированной воды на фосфатные группы, что согласуется с литературными данными [13, 14].

Величина бестокового потенциала в момент погружения титанового электрода в раствор $\text{Na}_2\text{MoO}_4(0.01)$ M составляет 0.20 В, с введением H_3PO_4 и хитозана смещается до -0.10 ± 0.01 В (рис. 1, а). После катодной поляризации в заданных условиях $E_{\delta/\text{T}}$ в момент размыкания цепи составил соответственно -0.38 , -0.32 , -0.26 В (рис. 1, б). К моменту установления стационарного состояния величина $E_{\delta/\text{T}}$ смещается в область значений -0.18 – -0.09 В. При этом наиболее высокое отрицательное значение $E_{\delta/\text{T}}$ зафиксировано в растворе, содержащем хитозан (см. рис. 1, б, кривая 3). Это позволяет говорить о том, что с введением хитозана в раствор и его адсорбцией на поверхности в виде фосфатных комплексов [18, 20] происходит структурирование формирующегося слоя продуктов, что может облегчать процесс переноса катионов (Na^+ , H_3O^+) и накопление их в материале электрода.

На рис. 2, а представлены гальваностатические кривые потенциал – время для Ti электрода в электролите состава: $\text{Na}_2\text{MoO}_4(0.01\text{M}) + \text{H}_3\text{PO}_4(1\text{M}) + \text{хитозан}(1\text{ г/л})$, при

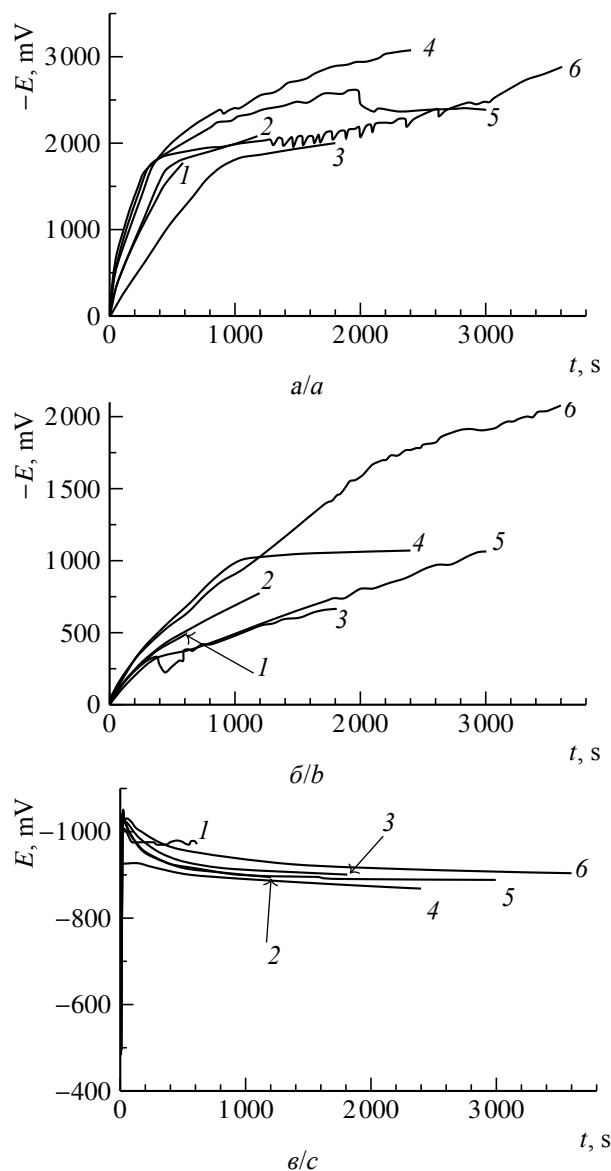


Рис. 2. Гальваностатические кривые титанового электрода при катодных плотностях тока, mA/cm^2 : а – 0.01, б – 0.05, в – 1.00 и различном времени поляризации, мин: 1–10, 2–20, 3–30, 4–40, 5–50, 6–60 в растворе состава: $\text{Na}_2\text{MoO}_4(0.01\text{M}) + \text{H}_3\text{PO}_4(1\text{M}) + \text{хитозан}(1\text{ г/л})$, $t_{\text{дисперг}} = 10$ мин)

Fig. 2. Galvanostatic curves of a titanium electrode at cathode current densities, mA/cm^2 : а – 0.01, б – 0.05, в – 1.00, and different polarization times, min: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40, 5 – 50, 6 – 60 in the solution containing $\text{Na}_2\text{MoO}_4(0.01\text{M}) + \text{H}_3\text{PO}_4(1\text{M}) + \text{chitosan}(1\text{ г/л})$, $t_{\text{grind}} = 10$ min)

плотности тока 0.01 mA/cm^2 и различном времени поляризации: 10, 20, 30, 40, 50, 60 мин. Влияние времени поляризации резко снижается при переходе в область более высоких плотностей тока: 1 mA/cm^2 (рис. 2, б) и более (рис. 2, в). На электроде раньше устанавливается стационарное состояние, определяемое скоростью роста слоя продукта реакции в толщину. Начинает преобладать волокнообразная структура. Хорошо просматривается рост волокон в толщину (рис. 3). На определяющую роль поверхностных взаимодействий указывает появление пика потенциала на гальваностатических $E-t$ кривых (см. рис. 2, в). Величина $\Delta E_{\text{кр}} = E_{\text{макс}} - E_{\text{плоск}}$ составляет $\approx 100 \text{ мВ}$.

При увеличении концентрации хитозана до 4 г/л (время перетиравания 40 мин) при плотности тока 1 mA/cm^2 обнаруженный эффект структурирования сохраняется: волокнообразная структура формирующегося слоя продукта хорошо просматривается на микрофотографиях (рис. 4). Размеры волокон, как и кинетика процесса (рис. 4) и величина

бестокового потенциала модифицированного электрода (рис. 5), сильно зависят не только от состава электролита, но и от времени контакта электрода с раствором электролита еще до замыкания цепи. При этом важную роль играет степень дисперсности частиц хитозана: при увеличении длительности диспергирования до 30 мин катодные $E-t$ кривые смещаются в область более отрицательных потенциалов (рис. 6, кривые 1–3).

Поляризующее действие тока ослабевает в случае $t_{\text{перет}} \geq 40 \text{ мин}$: пик потенциала процесса фазообразования стабилизируется в области $-0.9 \pm 0.05 \text{ В}$. Хотя длительное диспергирование приводит и к утолщению волокон, и к упорядочиванию в расположении волокон относительно друг друга, однако, как видно из рис. 4, 5, определяющую роль играет пленкообразующий эффект полимера хитозана. Это согласуется и с малой зависимостью шероховатости поверхности электрода от условий обработки: краевой угол смачивания во всех случаях лежал в пределах значений 50 ± 6 (табл. 1, 2).

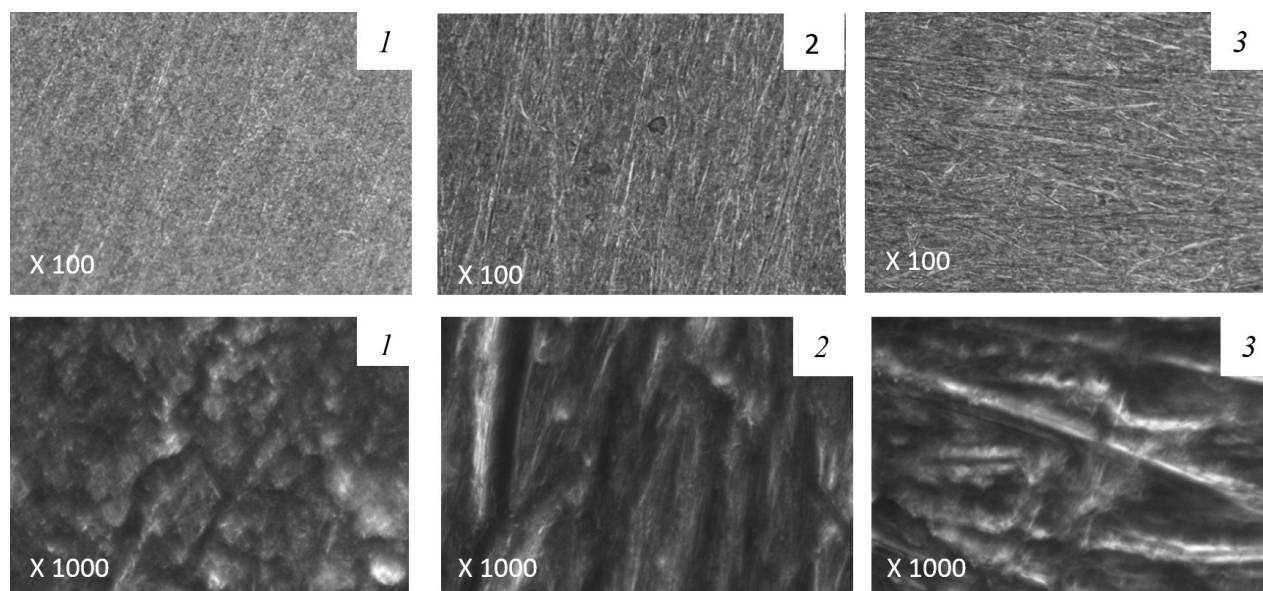


Рис. 3. Морфология поверхности титанового электрода после катодной обработки в водном растворе состава: Na_2MoO_4 (0.01 M) + H_3PO_4 (1 M) + хитозан (1 г/л , время диспергирования 10 мин) при длительности поляризации 40 мин и плотностях тока, mA/cm^2 : 1 – 0.01 , 2 – 0.05 , 3 – 1.00

Fig. 3. Surface morphology of the Ti electrode after cathodic treatment in the aqueous solution containing Na_2MoO_4 (0.01 M) + H_3PO_4 (1 M) + chitosan (1 g/l , time of grinding 10 min) at polarization duration of 40 min and current densities, mA/cm^2 : 1 – 0.01 , 2 – 0.05 , 3 – 1.00

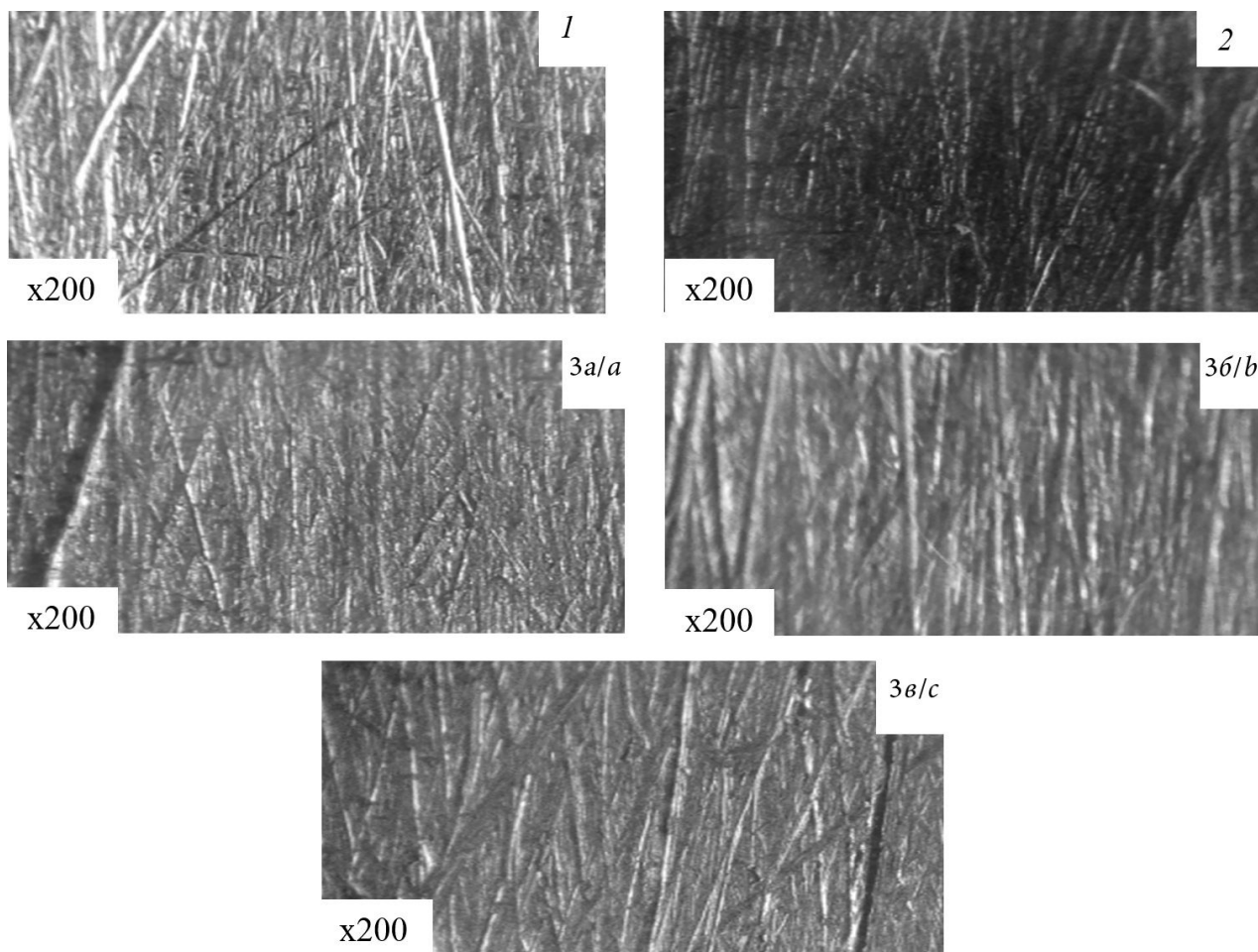


Рис. 4. Морфология поверхности Тi электрода после катодной поляризации плотностью тока 1 мА/см² в течение 20 мин в растворах состава: 1 – Na₂MoO₄ (0.01M), 2 – Na₂MoO₄ (0.01M) + H₃PO₄ (1M), 3 – Na₂MoO₄ (0.01M) + H₃PO₄ (1M) + хитозан (4 г/л, время диспергирования, мин: а – 20, б – 30, в – 40)

Fig. 4. Surface morphology of the Ti electrode after cathodic polarization at current density 1 mA/cm² during 20 min in the solutions containing 1 – Na₂MoO₄ (0.01M), 2 – Na₂MoO₄ (0.01M) + H₃PO₄ (1M), 3 – Na₂MoO₄ (0.01M) + H₃PO₄ (1M) + chitosan (4 g/l, at the time of grinding, min: a – 20, b – 30, c – 40)

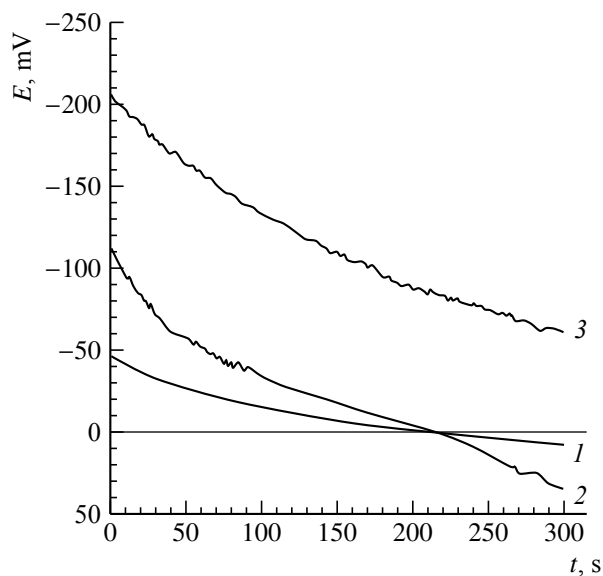


Рис. 5. Бестоковые хронопотенциограммы Тi электрода до катодной поляризации в водных растворах: 1 – Na₂MoO₄ (0.01 моль/л), 2 – Na₂MoO₄ (0.01 моль/л) + H₃PO₄ (1 моль/л), 3 – Na₂MoO₄ (0.01) M + H₃PO₄ (1M) + хитозан (4 г/л, t_{дисперг} = 30 мин)

Fig. 5. Currentless chronopotentiograms of Ti electrode, before cathodic treatment in aqueous solutions of: 1 – Na₂MoO₄ (0.01 M), 2 – Na₂MoO₄ (0.01 M) + H₃PO₄ (1M), 3 – Na₂MoO₄ (0.01 M) + H₃PO₄ (1M) + chitosan (4 g/l, t_{grind} = 60 min)

Таблица 1 / Table 1

Влияние времени диспергирования хитозана на краевой угол смачивания поверхности Тi электрода после обработки в растворе состава Na_2MoO_4 (0.01M) + H_3PO_4 (1M) + хитозан (1 г/л) при плотности тока $i_k = 1 \text{ mA/cm}^2$ и времени поляризации 20 мин

The effect of the time of chitosan grinding on the wetting angle of the surface of Ti electrode after treatment in the solution: Na_2MoO_4 (0.01 M) + H_3PO_4 (1M) + chitosan (1 g/l) at cathodic current density $i_k = 1 \text{ mA/cm}^2$ and the polarization time of 20 min

Время перетиравания хитозана, мин	10	20	30	40
Краевой угол смачивания, θ°	45	44.4	58.2	48.4

Таблица 2 / Table 2

Влияние времени диспергирования на краевой угол смачивания поверхности Тi электрода после обработки в растворе состава Na_2MoO_4 (0.01M) + H_3PO_4 (1M) + хитозан (4 г/л) при плотности тока $i_k = 1 \text{ mA/cm}^2$ и времени поляризации 20 мин

The effect of the time of chitosan grinding on the wetting angle of the surface of Ti electrode after treatment in the solution: Na_2MoO_4 (0.01 M) + H_3PO_4 (1M) + chitosan (4 g/l) at cathodic current density $i_k = 1 \text{ mA/cm}^2$ and the polarization time of 20 min

Время перетиравания хитозана, мин	20	30	40
Краевой угол смачивания, θ°	56.5	55.9	41.6

Что касается влияния состава электролита, то, как показывает сопоставление морфологии поверхности (см. рис. 3, 5), определяющую роль в формировании поверхностного слоя играет структура молибдат-ионов в растворе и их взаимодействие с H_3PO_4 с образованием комплексов.

С увеличением концентрации хитозана до 4 г/л и времени электролиза слой продуктов на поверхности Тi электрода меняет свою окраску от голубого к бежевому и далее коричневному цвету с голубыми вкраплениями, а $E_{\text{б/т}}$ смещается в область более отрицательных значений до $-0.46 \pm -0.02 \text{ В}$ (рис. 6).

Упорядочение структуры образующегося на поверхности Тi электрода слоя продуктов и усиление пленкообразующего эффекта хитозана при увеличении его концентрации в растворе Na_2MoO_4 , содержащем H_3PO_4 , приводят согласно данным бестоковой хро-

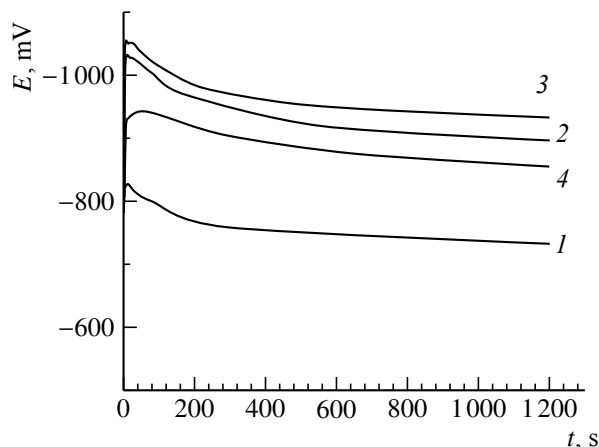


Рис. 6. Гальваностатические кривые Тi электрода при катодной плотности тока 1 mA/cm^2 , в водном растворе состава Na_2MoO_4 (0.01M) + H_3PO_4 (1M) + хитозан (4 г/л) и различном времени диспергирования хитозана, мин: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40

Fig. 6. Galvanostatic curves of the Ti electrode at cathodic current density 1 mA/cm^2 , in the aqueous solution of the composition Na_2MoO_4 (0.01 M) + H_3PO_4 (1M) + chitosan (4 g/l) and different time of chitosan grinding, min: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40

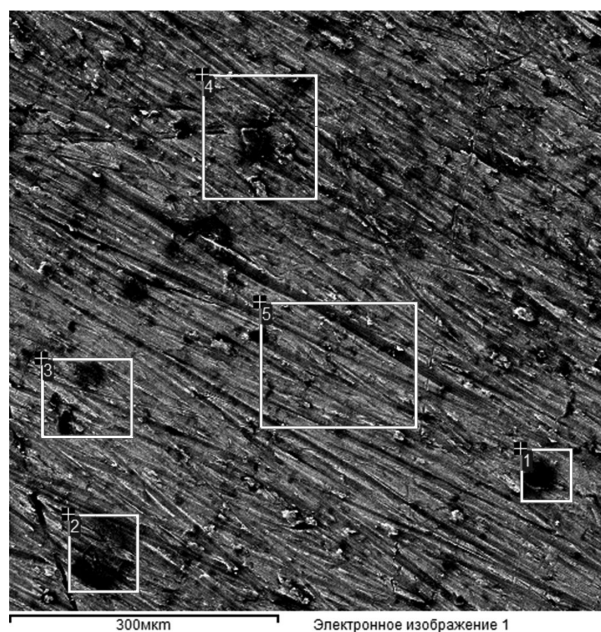


Рис. 7. Определение локального химического состава поверхностного слоя титанового электрода, обработанного в электролите, содержащем Na_2MoO_4 (0.01) M + H_3PO_4 (1M) + хитозан (4 г/л, $t_{\text{дисперг}} = 60$ мин) при плотности тока 1.00 mA/cm^2

Fig. 7. Determination of the local chemical composition of the surface layer of a titanium electrode treated in an electrolyte Na_2MoO_4 (0.01 M) + H_3PO_4 (1M) + chitosan (4 g/l, $t_{\text{grind}} = 60$ min) at current density of 1 mA/cm^2

нопотенциометрии (см. рис. 1, б и рис. 6) к смещению потенциала Ti электрода в отрицательную сторону, что может быть связано с накоплением в структуре электрода натрия и водорода.

Это согласуется с данными рентгено-спектрального анализа и сканирующей электронной микроскопии (рис. 7, табл. 3, 4), а также с результатами рентгенофазового анализа (рис. 8).

Таблица 3 / Table 3

Элементный состав исходного титанового электрода
Chemical composition of the source titanium electrode

Спектр	O	Al	Si	Ti
Макс.	14.71	0.44	0.15	90.31
Мин.	9.25	0.32	0.15	84.95

Таблица 4 / Table 4

Элементный состав поверхностного слоя титанового электрода, обработанного в электролите состава $\text{Na}_2\text{MoO}_4(0.01 \text{ M}) + \text{H}_3\text{PO}_4(1 \text{ M}) + \text{хитозан}(4 \text{ г/л})$, $t_{\text{дисперг}} = 60 \text{ мин}$) при плотности тока 1.00 mA/cm^2

Chemical composition of the surface layer of the titanium electrode treated in the electrolyte $\text{Na}_2\text{MoO}_4(0.01 \text{ M}) + \text{H}_3\text{PO}_4(1 \text{ M}) + \text{chitosan}(4 \text{ g/l}, t_{\text{grind}} = 60 \text{ min})$ at current density of 1 mA/cm^2

Спектр	O	Na	Al	Si	P	Ti	Fe	Mo
Макс.	43.71	0.30	0.34	0.28	4.19	59.67	0.34	0.49
Мин.	37.14	0.25	0.20	0.28	2.41	51.00	0.26	0.46

Наблюдаемое образование осадков, близких по цвету к «молибденовой сини» с преобладанием черного фона, указывает на то, что они состоят из смеси оксидов с преобладанием структур состава Mo_3O_8 и Mo_4O_{11} .

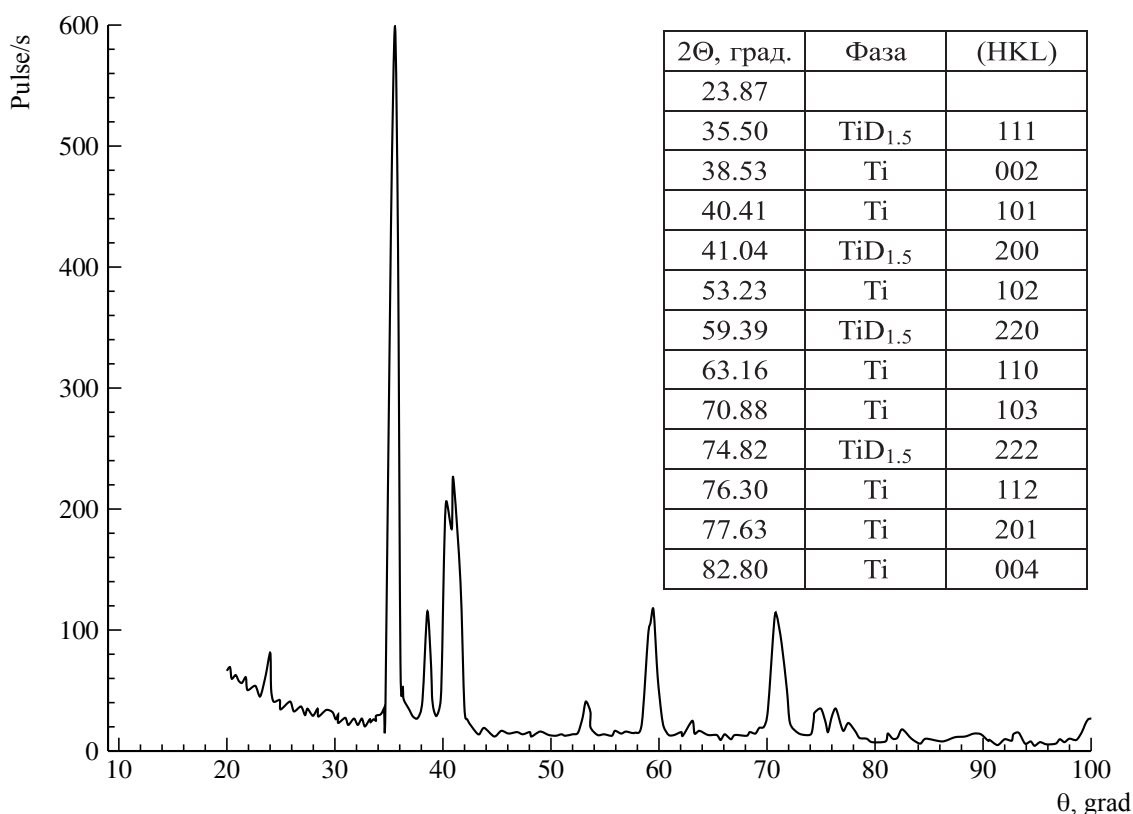


Рис. 8. Результаты рентгенофазового анализа титанового электрода, обработанного в потенциостатическом режиме при $E = -2.6 \text{ В}$ в электролите состава $\text{Na}_2\text{MoO}_4(0.01 \text{ M}) + \text{H}_3\text{PO}_4(1 \text{ M}) + \text{хитозан}(4 \text{ г/л})$, $t_{\text{дисперг}} = 60 \text{ мин}$)

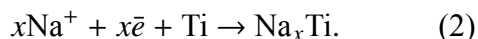
Fig. 8. The results of the X-ray phase analysis of the titanium electrode treated by potentiostatic mode at $E = -2.6 \text{ V}$ in the electrolyte: $\text{Na}_2\text{MoO}_4(0.01 \text{ M}) + \text{H}_3\text{PO}_4(1 \text{ M}) + \text{chitosan}(4 \text{ g/l}, t_{\text{grind}} = 60 \text{ min})$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая обнаруженные эффекты катодного поведения титана в водном растворе H_3PO_4 , содержащем молибдат-ионы и фосфатные комплексы хитозана [22–26], и основываясь на литературных данных, можно заключить, что в диапазоне плотностей катодного тока $0.01\text{--}10 \text{ mA/cm}^2$ восстановление полимолибдат-ионов происходит через стадию адсорбции и последующее образование на поверхности, помимо оксидов титана, оксидов молибдена промежуточной валентности $\text{Mo (VI)} \rightarrow \text{Mo (IV)} \rightarrow \text{Mo (II)}$ и молибден-титаната $\text{MoO} \cdot \text{TiO}_2$, фосфат-молибдатов, имеющих каркасное строение, обеспечивающее свободное перемещение катионов щелочного металла и водорода. Присутствующие в растворе протонированные катионы H_4PO_4^+ [23] участвуют в формировании полимерных гетероядерных образований с молибдат-ионами полиэлектrolитной структуры. Фосфат-молибдаты щелочного металла в кристаллическом состоянии являются твердыми растворами замещения $\text{Na}_{7+y}\text{Ti}_2(\text{MoO}_4)_y(\text{PO}_4)_{3+y}$ в области $0 \leq y \leq 0.6$.

Введение хитозана в раствор смеси Na_2MoO_4 и H_3PO_4 сопровождается ярко выраженным пленкообразующим и структурирующим эффектом.

Накапливающиеся у поверхности электрода в условиях катодной поляризации катионы Na^+ и H_3O^+ под действием градиента концентрации мигрируют через слой продуктов электрохимической адсорбции в глубь электрода и на границе с металлическим титаном участвуют в реакции образования фазы внедрения по вакансионному механизму:



При потенциалах отрицательнее -1 В в водных растворах возможно образование гидридов титана и накопление водорода в объеме электрода:



На это указывает подщелачивание растворов в приповерхностном слое раствора.

По данным ЯМР, распределение водорода в ГЦК решетке молибден-титанового сплава состава $\text{Mo}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{H}_x$ характеризуется 5 типами тетраэдрических $[\text{Mo}_x\text{Ti}_{4-x}]$ и 7 типами октаэдрических «огранок водорода» $[\text{Mo}_x\text{Ti}_{6-x}]$ с максимальным содержанием $[\text{Mo}_2\text{Ti}_2]$ и $[\text{Mo}_3\text{Ti}_3]$ соответственно [15]. Установленное нами существование двух областей поляризации – области низких ($\leq 0.5 \text{ mA/cm}^2$) и высоких плотностей тока ($\geq 2.5 \text{ mA/cm}^2$) – подтверждает протекание на электроде в адсорбированном слое двух различных процессов с участием полиядерных комплексов $[\text{NaMo}_7\text{O}_{24}]^{5-}$. Продуктом поверхностной адсорбции полиядерных комплексов могут быть двойные соли типа $\text{Na}_6\text{Ti}_n\text{Mo}_{7-n}\text{O}_{24}$ и $\text{Na}_{1-y}\text{Ti}_2(\text{MoO}_4)_y(\text{PO}_4)_{3-y}$ [12–15], которые облегчают перенос катионов в глубь титан-электрода и накопление их на межфазной границе.

Обнаруженный эффект активирующего влияния фосфатного комплекса хитозана на электрохимическое поведение полифосфатмолибдатных комплексов на металлических электродах через стадию электрохимической адсорбции полиэлектrolитных комплексов из раствора и формирование защитного оксид-фосфат-молибдатного слоя обеспечивает образование и накопление водорода в гидридообразующих металлах и сплавах электрохимическим способом при комнатной температуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петрий О. А., Левин Э. Е. Водородаккумулирующие материалы в электрохимических системах // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева). 2006. Т. 50, № 6. С. 115.

2. Яртысь Е. А., Лотоцкий М. В. Обзор методов хранения водорода // Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов : VIII Междунар. конф. (Судак – Крым – Украина, 14–20 сентября

2003 г.). Киев : Ассоциация Водородной Энергетики в Украине, 2003. С. 1108–1109.

3. Солонин Ю. М. Текстурированные слои из активированных кристаллов MoO_3 для сенсоров водорода // Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов : VIII Междунар. конф. (Судак – Крым – Украина, 14–20 сентября 2003 г.). Киев : Ассоциация Водородной Энергетики в Украине, 2003. С. 1086–1087.

4. Vlasov N. M., Solovey A. L., Fedik I. I., Chernikov A. S. Hydrogen Storage Alloys and their hydrogen Reversible Sorption Capability // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. Sarov : Scientific Technical Centre “TATA”, 2003. P. 37. DOI: <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.13360.35843>

5. Неницеску К. Д. Общая химия. М. : Мир, 1968. 800 с.

6. Rao C. N. R., Raveau B. Transition Metal. Oxides. Structura, Properties and Synthesis of Ceramic Oxides. New York : J. Wiley – VCH, 1997. 337 p.

7. Tejuca L. G., Sierro J. L. G. Perovskites and Applications of Perovskite – tipe Oxides. New York : Dekker, 1993. 382 p.

8. Томашов Н. Д. Коррозионностойкие титановые сплавы // Итоги науки и техники. Серия : Коррозия и защита от коррозии. 1978. Т. 6. С. 53.

9. Covington L. G. Titanium Science and technology. New York : London Plenum Press, 1973. Vol. 4. P. 23–95.

10. Брынза А. П., Данилова Л. М. Катодное выделение водорода на титане и сплавах системы Ti-O // Электрохимия. 1973. Т. 10, № 3. С. 352–355.

11. Wiecek B. The effect of the pH on electrodeposition of molybdenum oxide film // Pol. J. Chem. 2008. Vol. 82, № 3. P. 621.

12. Стадник О. А., Иванова Н. Д., Болдырев Е. И., Железнова Л. И. Состав электрохимически синтезированных оксидных соединений молибдена // Укр. хим. журн. 2009. Т. 75, № 11/12. С. 55.

13. Текуцкая Е. Е., Кравцов В. И. Адсорбция и электрохимическое поведение комплексов молибдена (VI) на поверхности твердого электрода // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1998. Т. 64, № 7. С. 8.

14. Алпатов Н. М., Казаринов В. Е., Леви М. Д., Овсянникова Е. В. Сравнение электрохимического поведения гетерополикислот, находящихся в растворе и иммобилизованных в пленке проводящего полимера // Электрохимия. 1994. Т. 30, № 7. С. 859.

15. Тарасов В. П., Привалов В. И., Куракосян Г. А., Падурец Л. Н., Шилов А. Л. Распределение водорода в сплаве $\text{Mo}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Nx}$ по данным ЯМР // Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов : XI Междунар. конф. (Ялта – Крым – Украина, 25–31 августа 2009 г.). Киев : Ассоциация Водородной Энергетики в Украине, 2009. С. 52–53.

16. Padurets L. N., Dobrokhotova Z. V., Shilov A. L. Transformations in titanium dihydride phase // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. Т. 24, № 2–3. P. 153–156.

17. Мюллер А., Пои С. Нанообъекты на основе оксидов металлов : реакционная способность, строительные блоки для полимерных структур и структурное многообразие // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 12. С. 1107.

18. Кузнецов В. В., Калинин А. А. Электрохимические свойства композитных материалов на основе платины, модифицированной соединениями молибдена // Электрохимия. 2007. Т. 43, № 7. С. 815.

19. Mahler H. R., Cordes E. H. Basic Biological Chemistry. New York : Happer & Row Publ., 1968. 527 p.

20. Краюхина М. А., Самойлова Н. А., Ямсков И. А. Полиэлектролитные комплексы хитозана : формирование, свойства и применение // Успехи химии. 2008. Т. 77, № 9. С. 854.

21. Емельяненко А. М. Смачиваемость межфазных границ как индикатор их свойств и состояния // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44, № 5. С. 453.

22. Шевелева И. В., Земскова Л. А., Войт А. В., Курявый В. Г. Волокнистые хитозан-углеродные материалы // Химические волокна. 2008. № 2. С. 44.

23. Westheimer F. H. Why Nature Chose Phosphates // Science. 1987. Vol. 235, № 4793. P. 1173–1178. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.2434996>

24. Vaghari H., Jafarizadeh-Malmiri H., Berenjian A., Anarjan N. Recent advances in application of chitosan in fuel cells // Sustainable Chem. Processes. 2013. Vol. 1, № 2. P. 16.

25. Silva L. D., Bergel M. A., Feron D., Basseguy R. Hydrogen production by electrolysis of a phosphate solution on a stainless steel cathode // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35, № 16. P. 8561–8568.

26. Ma J., Sahai Y. Chitosan biopolymer for fuel cell applications // Carbohydr. Polym. 2013. Vol. 92, № 2. P. 955–975.

REFERENCES

1. Petry O. A., Levin E. E. Hydrogen storage materials in electrochemical systems. *Mendeleev Chemistry Journal*, 2006, vol. 50, no. 6, pp. 1152 (in Russian).

2. Yartys E. A., Lototsky M. V. Overview of hydrogen storage methods. D. V. Schur, S. Yu. Zaginachenko,

T. N. Veziroglu, eds. *Hydrogen materials science and chemistry of carbon materials. ICHMS'2003 : VIII International Conference* (Sudak, Crimea, Ukraine, September 14–20, 2003). Kiev, IAHE, 2003, pp. 1108–1109.

3. Solonin Yu. M. Activated Textured MoO₃ for hydrogen sensors. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, T. N. Veziroglu, eds. *Hydrogen materials science and chemistry of carbon materials. ICHMS'2003: VIII International Conference*. (Sudak, Crimea, Ukraine, September 14–20, 2003). Kiev, IAHE, 2003, pp. 14–20.
4. Vlasov N. M., Solovey A. L., Fedik I. I., Chernikov A. S. Hydrogen Storage Alloys and their hydrogen Reversible Sorption Capability. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*. Sarov, Scientific Technical Centre "TATA", 2003. P. 37. DOI: <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.13360.35843>
5. Nenitsesku K. D. *Obshchaya khimiya* [General chemistry]. Moscow, Mir Publ., 1968. 800 p. (in Russian).
6. Rao C. N. R., Raveau B. *Transition Metal Oxides. Structure, Properties and Synthesis of Ceramic Oxides*. New York, J. Wiley – VCH, 1997. 337 p.
7. Tejuca L. G., Sierro J. L. G. *Perovskites and Applications of Perovskite – tipe Oxides*. New York, Dekker, 1993. 382 p.
8. Tomashov N. D. Corrosion-resistant titanium alloys. Corrosion and corrosion protection. *Itogi Nauki i Tekhniki*, 1978, vol. 6, pp. 53 (in Russian).
9. Covington L. G. *Titanium Science and Technology*. New York, London, Plenum Press, 1973, vol. 4, pp. 23–95.
10. Brynza A. P., Danilova L. M. Cathodic hydrogen evolution on titanium and Ti–O system alloys. *Russian Journal of Electrochemistry*, 1973, vol. 10, no. 3, pp. 352–355 (in Russian).
11. Wiecek B. The effect of the pH on electrodeposition of molybdenum oxide film. *Pol. J. Chem.*, 2008, vol. 82, no. 3, pp. 621.
12. Stadnik O. A., Ivanova N. D., Boldyrev E. I., Zheleznova L. I. The composition of the electrochemically synthesized oxide compounds of molybdenum. *Ukr. Chem. J.*, 2009, vol. 75, no. 11/12, pp. 55 (in Russian).
13. Tekutskaya E. E., Kravtsov V. I. Adsorption and electrochemical behavior of molybdenum complexes (VI) on the surface of a solid electrode. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial Laboratory/ Diagnostics of Material], 1998, vol. 64, no. 7, pp. 8 (in Russian).
14. Alpatova N. M., Kazarinov V. E., Levi M. D., Ovsyannikova E. V. Comparative of the electrochemical behavior of heteropoly acids in solution and immobilized in a film of a conductive polymer. *Electrochemistry*, 1994, vol. 30, no. 7, pp. 859 (in Russian).
15. Tarasov V. P., Privalov V. I., Kirakosyan G. A., Padurets L. N., Shilov A. L. Hydrogen distribution in the Mo_{0.5}Ti_{0.5}H_x alloys as probed by NMR. D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, T. N. Veziroglu, eds. *Hydrogen materials science and chemistry of carbon materials. ICHMS'2009: XI International Conference* (Sudak, Crimea, Ukraine, September 14–20, 2009). Kiev, IAHE, pp. 52–53.
16. Padurets L. N., Dobrokhotova Z. V., Shilov A. L. Transformations in titanium dihydride phase. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1999, vol. 24, no. 2–3, pp. 153–156.
17. Muller A., Roy S. Nano-objects based on metal oxides: Reactionary ability, building blocks for polymer structures and structural diversity. *Uspekhi Khimii* [Russian Chemical Reviews], 2002, vol. 71, no. 12, pp. 1107 (in Russian).
18. Kuznetsov V. V., Kalinkina A. A. Electrochemical properties of composite materials based on platinum modified with molybdenum compounds. *Electrochemistry*, 2007, vol. 43, no. 7, pp. 815 (in Russian).
19. Mahler H. R., Cordes E. H. *Basic Biological Chemistry Edition*. New York, Happer & Row Publ., 1968. 567 p.
20. Krayukhina M. A., Samoiloa N. A., Yamskov I. A. Polyelectrolyte complexes of chitosan: formation, properties and application. *Uspekhi Khimii* [Russian Chemical Reviews], 2008, vol. 77, no. 9, pp. 854 (in Russian).
21. Emelianenko A. M. Wettability of interphase boundaries as an indicator of their properties and condition. *Journal fizikohimija poverhnosti i zashhita materialov* [Protection of Material and Physical Chemistry of Surface], 2008, vol. 44, no. 5, pp. 453 (in Russian).
22. Sheveleva I. V., Zemskova L. A., Voit A. V., Kuryavy V. G. Fibrous chitosan-carbon materials. *Fibre Chemistry*, 2008, no. 2, pp. 44 (in Russian).
23. Westheimer F. H. Why Nature Chose Phosphates. *Science*, 1987, vol. 235, no. 4793, pp. 1173–1178. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.2434996>
24. Vaghari H., Jafarizadeh-Malmiri H., Berenjian A., Anarjan N. Recent advances in application of chitosan in fuel cells. *Sustainable Chem. Processes*, 2013, vol. 1, no. 2, pp. 16.
25. Silva L. D., Bergel M. A., Feron D., Basseguy R. Hydrogen production by electrolysis of a phosphate solution on a stainless steel cathode. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, no. 16, pp. 8561–8568.
26. Ma J., Sahai Y. Chitosan biopolymer for fuel cell applications. *Carbohydr. Polym.*, 2013, vol. 92, no. 2, pp. 955–975.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Попова Светлана Степановна – доктор химических наук, профессор, Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.». Служебный тел.: +7 (961) 642-79-89, e-mail: tepsstu@mail.ru

Хуссейн Али Хуссейн – аспирант, ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.». Служебный тел.: +7 (905) 324-79-40, e-mail: hussein-2010@mail.ru

Фролова Ирина Ильинична – кандидат технических наук, ведущий инженер, Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.». Служебный тел.: +7 (905) 327-41-40, e-mail: tepsstu@mail.ru

Абдуллин Валерий Филарисович – кандидат технических наук, доцент, Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.». Служебный тел.: +7 (927) 159-81-49, e-mail: abvallius@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Попова С. С., Хуссейн Али Хуссейн, Фролова И. И., Абдуллин В. Ф. Катодное модифицирование в водных фосфат-молибдатных растворах хитозана как способ усиления гидридообразующих и гидридоаккумулирующих свойств титана // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 2. С. 99–111. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-99-111>

For citation

Popova S. S., Hussein Ali Hussein, Frolova I. I., Abdullin V. F. Cathodic Modification in Aqueous Phosphate-Molibdate Solutions of Chitosan as a Way of Enhancing Hydride-Forming and Hydride-Accumulating Properties of Titanium. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 2, pp. 99–111 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-99-111>

Редактор *Т. А. Трубникова*
Обложка художников *А. З. Юзбашева, О. С. Кузнецова*
Оригинал-макет подготовил *И. А. Каргин*
Технический редактор *Т. А. Трубникова*
Корректор *Т. А. Трубникова*

Учредители:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский университет “МЭИ”»
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14

Некоммерческая организация Национальная ассоциация производителей источников тока «РУСБАТ»
129626, г. Москва, Мытищинская 3-я ул., д. 16

Журнал «Электрохимическая энергетика» зарегистрирован Министерством Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций — свидетельство ПИ № 77-15569 от 20 мая 2003 г. Перерегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере массовых коммуникаций, связи и охраны культурного наследия в связи с изменением состава учредителей — свидетельство ПИ № ФС77-30820 от 27 декабря 2007 г.

Подписано в печать 25.06.2020. Подписано в свет 30.06.2020. Формат 60×84/8.
Усл. печ. л. 6.30 (6.75). Тираж 500. Заказ 45-Т. Цена свободная.

Издательство Саратовского университета.
410012, Саратов, Астраханская, 83.
Типография Саратовского университета.
410012, Саратов, Б. Казачья, 112А.

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



2 0002