

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

2017

ТОМ 17 № 1

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
ЭНЕРГЕТИКА**

Том 17 № 1 2017

**ELEKTROKHMICHESKAYA
ENERGETIKA**

Electrochemical energetics
Volume 17 no. 1 2017

Основан в 2001 г. Founded in 2001
Выходит 4 раза в год 4 issues per year

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

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

канд. хим. наук, доц. *М. М. Бурашникова* (Россия)

Редакционная коллегия:

д-р хим. наук, проф. *В. З. Барсуков* (Украина)
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)
д-р хим. наук, проф. *А. Л. Львов* (Россия)
академик Болгарской Академии наук,
проф. *Д. Павлов* (Болгария)
д-р хим. наук, проф. *С. С. Попова* (Россия)
д-р хим. наук, проф. *В. Н. Фатеев* (Россия)
д-р техн. наук, проф. *А. И. Финаенов* (Россия)
д-р хим. наук, проф. *А. В. Чуриков* (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

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

Editorial Board:

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vyacheslav Z. Barsukov* (Ukraine)
Dr. Sci. (Chem.) *Yury M. Volkovich* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir E. Guterman* (Russia)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yury A. Dobvol'skii* (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, Dr. Sci. (Chem.) *Arlen L. L'vov* (Russia)
Professor *Detchko Pavlov* (Bulgaria)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Svetlana S. Popova* (Russia)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir N. Fateev* (Russia)
Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Alexander I. Finaenov* (Russia)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Alexei V. Churikov* (Russia)
Corresponding member of RAS, Dr. Sci. (Chem.)
Andrey B. Yaroslavtsev (Russia)

Адрес учредителя, издателя и 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 str., Saratov, 410012, Russia
Saratov State University, Institute of Chemistry
editorial office «Electrochemical energetics»
Tel. +7-8452-516413
<http://energetica.sgu.ru>
e-mail: info@energetica.sgu.ru, burashnikova_mm@mail.ru

Решением Президиума ВАК Министерства образования и науки РФ журнал 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

СОДЕРЖАНИЕ

*Луковцев В. П., Петренко Е. М.,
Дрибинский А. В., Графов Б. М.*
Контролируемый перевод первичных
литиевых химических источников тока
в воспроизводимое состояние

3

*Федотов Д. Б., Ялюшев Н. И.,
Мафтей А. Н., Маковецкий Д. В.*
Диагностика саморазряда литий-
тионилхлоридных источников тока

9

Гусева Е. С., Попова С. С.
Электрохимическое поведение MnO_2 -
электрода в апротонных органических
растворах солей лантана и его аналогов
(редкоземельных элементов)

19

*Михайлова А. А., Тусеева Е. К.,
Жилов В. И., Хазова О. А., Скундин А. М.*
Окисление муравьиной кислоты на нано-
структурных катализаторах на основе
композитов платины, палладия,
нанотрубок и полиэлектrolитов

29

*Булюкина В. А., Ушаков А. В.,
Чуриков А. В.*

Функциональное поведение материалов
на основе фосфата железа(II)-лития
со структурой трифилит
в литий-аккумулирующей системе
с водным электролитом

37

ПОТЕРИ НАУКИ

Алексей Владимирович Чуриков
(1961–2017)

56

ISSN (Online) 1680-9505

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>Lukovtsev V. P., Petrenko E. M., Dribinskii A. V., Grafov B. M.</i> Controllable Restoration of Lithium Primary Batteries to Stable State	3	<i>Mikhailova A. A., Tusseeva E. K., Zhilov V. I., Khazova O. A., Skundin A. M.</i> Electrooxidation of Formic Acid at Nanostructural Catalysts on the Base of Composites of Nanotubes, Polyelectrolytes, Platinum and Palladium	29
<i>Fedotov D. B., Yalyushev N. I., Maftey A. N., Makovetskiy D. V.</i> Diagnostic of Lithium-Thionyl Chloride Cells Self-Discharge	9	<i>Bulyukina V. A., Ushakov A. V., Churikov A. V.</i> Functional Behavior of the Materials Based on Iron(II)–Lithium Phosphate with the Trifilite Structure in the Lithium Accumulatory System with Aqueous Electrolyte	37
<i>Guseva E. S., Popova S. S.</i> Electrochemical Behavior of MnO ₂ -electrode in Aprotic Organic Solutions of Salts of Lanthanum and its Analogs (Rare Earth Elements)	20	<hr/> LOSSES OF SCIENCE <hr/>	
		Alexei Vladimirovich Churikov (1961–2017)	56

ISSN (Online) 1680-9505

The URL of the electronic version of the journal is:
<http://energetica.sgu.ru/>

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

УДК 541.135.5

КОНТРОЛИРУЕМЫЙ ПЕРЕВОД ПЕРВИЧНЫХ ЛИТИЕВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА В ВОСПРОИЗВОДИМОЕ СОСТОЯНИЕ

В. П. Луковцев, Е. М. Петренко[✉], А. В. Дрибинский, Б. М. Графов

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119071, Россия, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4*

[✉]E-mail: El-02@mail.ru

Поступила в редакцию 12.01.17 г.

Результаты импедансной спектроскопии первичных (неперезаряжаемых) литиевых химических источников тока (ЛХИТ) имеют высокую информативность при оценке степени их разряженности. Для получения корректных результатов импедансной спектроскопии предложен способ определения параметров предварительного гальваностатического импульса, переводящего ЛХИТ в воспроизводимое состояние, которое во многом определяется состоянием пассивной плёнки литиевого анода. Предложенный способ может быть полезным и при иных методах диагностики ЛХИТ.

Ключевые слова: электрохимическая диагностика, электрохимический импеданс, литиевые химические источники тока, пассивная плёнка литиевого анода.

CONTROLLABLE RESTORATION OF LITHIUM PRIMARY BATTERIES TO STABLE STATE

Vyacheslav P. Lukovtsev, ORCID: 0000-0001-8097-7230, El-02@mail.ru

Elena M. Petrenko[✉], ORCID: 0000-0002-0676-7304, El-02@mail.ru

Aleksandr V. Dribinskii, ORCID: 0000-0002-4466-9377, El-02@mail.ru

Boris M. Grafov, ORCID: 0000-0001-5405-5857, bmg@elchem.ac.ru

*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS
31, Leninsky prosp., Moscow, 199071, Russia*

Received 12.01.17

Using impedance spectroscopy to assess the degree of discharge of lithium primary (non-rechargeable) batteries produces highly informative results. In order to make the results of impedance spectroscopy more correct, a method is proposed to determine the parameters of preliminary galvanostatic pulse that transfers lithium battery in a reproducible condition, which is largely determined by the state of the passive film of the lithium anode. The proposed technique can be helpful in combination with other methods for diagnostic of lithium batteries.

Key words: electrochemical diagnostics, electrochemical impedance, lithium batteries, passive film of lithium anode.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-1-3-8

ВВЕДЕНИЕ

Литиевые химические источники тока (ЛХИТ) широко используются в современной электронной аппаратуре. Это связано с высоким значением ЭДС, большой удельной энергией элементов, практическим отсутствием наклона разрядной кривой. Однако последнее преимущество вызывает необходимость при установке в аппаратуру ЛХИТ

использовать специальные методы неразрушающего контроля их состояния (в первую очередь их разряженности). В основном это касается первичных источников, обеспечивающих функционирование автономных электронных устройств в условиях ограниченной доступности (см. например, [1]).

Одним из таких методов является импедансная спектроскопия, попытки использования которой были предприняты, начиная

с конца прошлого века [2–6]. Но ни в одной из этих работ не был достигнут практически значимый положительный результат. В перечисленных работах не учитывалось влияния пассивной плёнки анода, параметры которой крайне невоспроизводимы, на импеданс исследуемых ЛХИТ.

В работах [7–9] было предложено перед каждым измерением импеданса для уменьшения влияния пассивной плёнки на литиевом аноде пропускать через ЛХИТ предварительный гальваностатический импульс. Параметры импульса выбирались такими, чтобы после его пропускания заряженность источника тока уменьшалась менее чем на десятые доли процента от его номинальной ёмкости. Пропускание даже столь малого количества электричества позволило найти корреляционную зависимость между остаточной ёмкостью первичных ЛХИТ и значением фазы в экстремальной точке годографа их импеданса. В этих работах не проведены исследования влияния параметров предварительного гальваностатического импульса на воспроизводимость импедансных характеристик ЛХИТ.

Результаты таких исследований изложены в настоящей работе, цель которой – представить способ определения параметров импульса, обеспечивающего контролируемый перевод первичных ЛХИТ в воспроизводимое состояние.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования в работе использовали первичные литиевые химические источники тока LS-33600 фирмы «Saft» (Франция) (ёмкость 17 А·ч) и SL-2780 фирмы «Tadiran Ltd» (Израиль) (ёмкость 19 А·ч), срок хранения которых составлял не менее трёх месяцев.

Эксперименты проводили на установке, созданной на базе многофункционального исследовательского прибора ЭЛ-02 (ТУ4215–001–11431364–99) [10]. Используемая для экспериментальных исследований установка обеспечивала задание – измере-

ние электрических параметров с относительной погрешностью не более $\pm 0.1\%$.

Контроль перехода ЛХИТ в воспроизводимое состояние осуществляли путём импедансной спектроскопии. Для определения импедансных характеристик использовали импульсный метод ступенчатого изменения протекающего через ЛХИТ тока с регистрацией напряжения во времени на клеммах элемента (гальваностатический режим) [9]. Путём Фурье-преобразования импульсов тока (воздействующий сигнал) и потенциала (отклик) находили соответствующие нечётные гармоники, из которых рассчитывали основные параметры импеданса и строили Найквист- и Бode-диаграммы. Пример отображения результатов импедансной спектроскопии ЛХИТ приведён на рис. 1.

На рис. 2 представлена циклограмма проведения экспериментов. Для проведения измерений импеданса через ЛХИТ пропускали импульс тока ($I_{\text{изм}}$) с амплитудой 5 мА, что соответствует номинальному току разряда источника, длительностью 300 с (первый полупериод). Амплитуда второго полупериода равнялась нулю, а время его протекания равнялось времени протекания первого. При этом остаточная ёмкость источника снижалась менее чем на $2.5 \cdot 10^{-3}\%$ от номинального значения. Первый цикл заключался в измерении импеданса ЛХИТ без предварительного гальваностатического импульса. Последующие циклы заключались в подаче на элемент предварительного гальваностатического импульса ($I_{\text{пр}}$) с амплитудой, соответствующей максимально допустимому току источника (200 мА), длительностью 900 с. Далее после паузы в 900 с следовало измерение импеданса. Время между каждым циклом не превышало 60 с.

Такие последовательные измерения импеданса позволили получить информацию об интегральном влиянии на пассивную плёнку каждого числа предварительных гальваностатических импульсов, пропущенных при проведённых исследованиях, поскольку малые паузы между циклами прак-

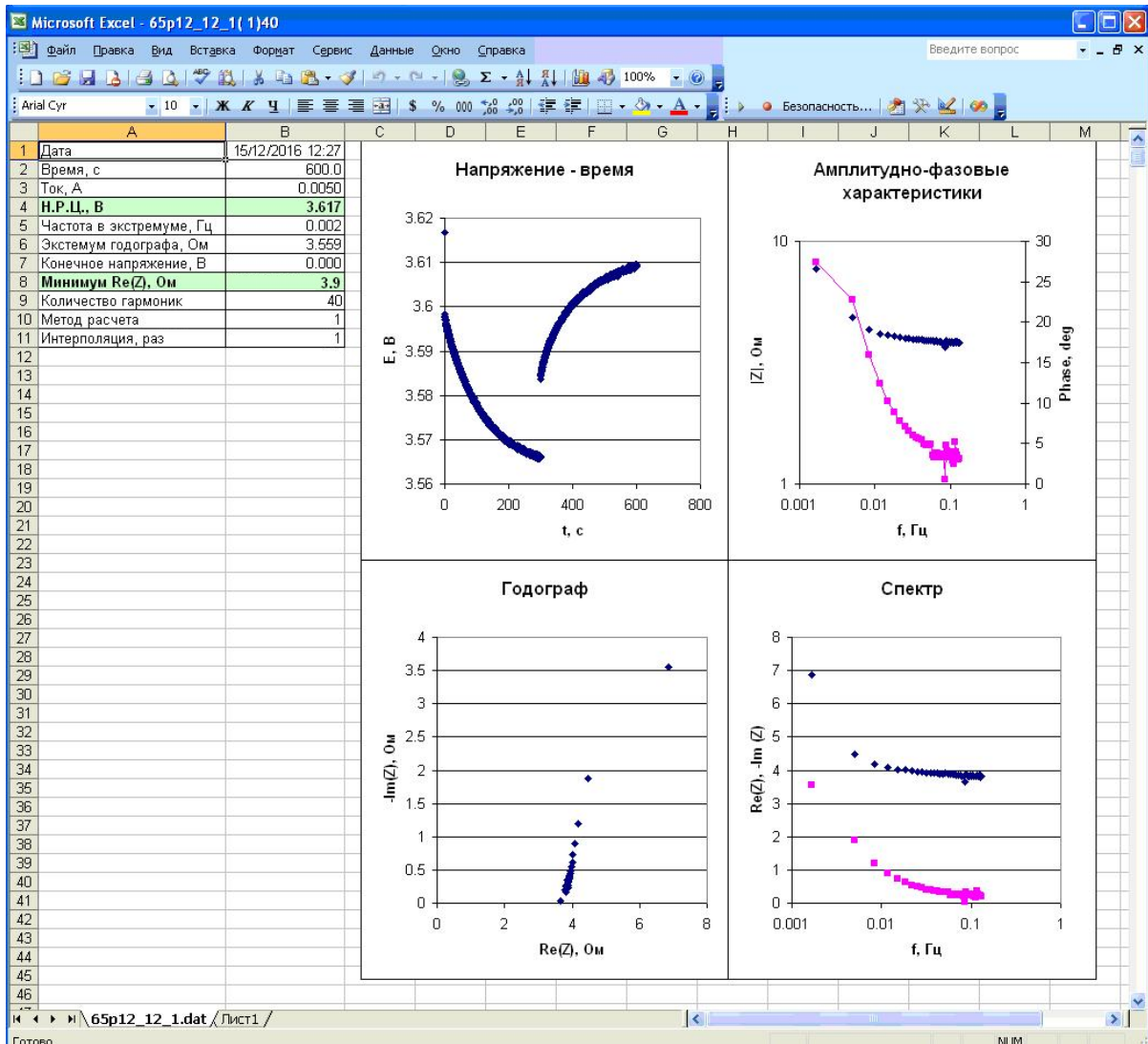


Рис. 1. Пример отображения результатов импедансной спектроскопии

Fig. 1. Example of the impedance spectroscopy plot results

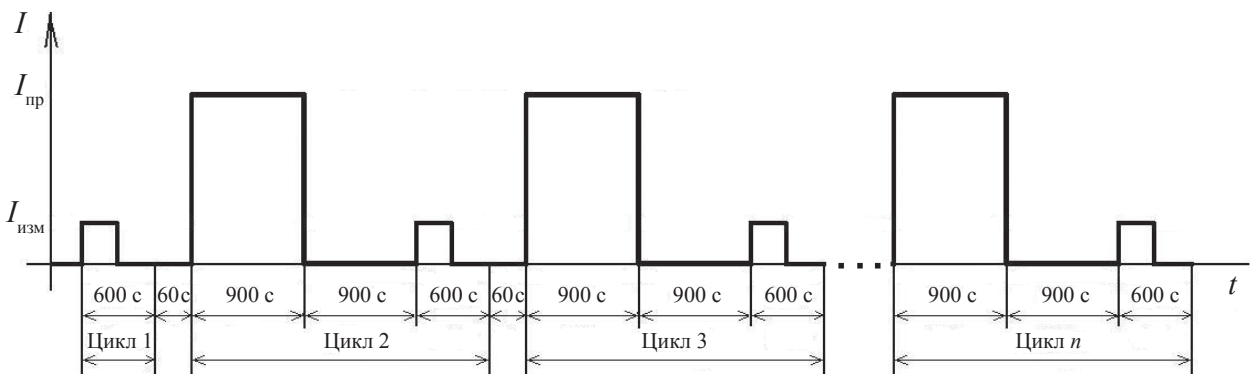


Рис. 2. Циклограмма проведения экспериментов

Fig. 2. Experimental time line

тически исключали изменение параметров плёнки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов, проведённых по изложенной выше методике, приведены на рис. 3 для ЛХИТ типов LS-33600 и SL-2780.

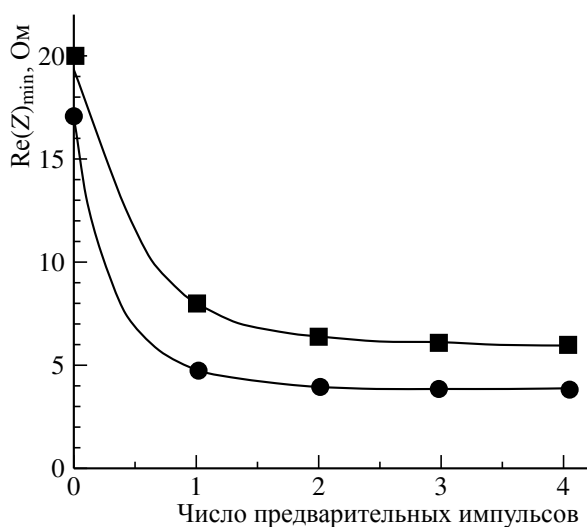


Рис. 3. Зависимость минимальных значений действительной части импеданса ЛХИТ от числа предварительных импульсов тока: T (■) – SL-2780, S (●) – LS-33600

Fig. 3. Dependence of the minimum values of the impedance real part on the number of pre-current pulses for LPB: T (■) – SL-2780, S (●) – LS-33600

На рисунке представлены минимальные значения действительной части импеданса ЛХИТ в области высоких частот, полученные до и после последовательного пропускания предварительных гальваностатических импульсов. Видно, что подача на элемент каждого следующего импульса приводит к сдвигу годографа импеданса в сторону уменьшения действительных значений. Причём этот сдвиг каждый раз становится всё менее значимым.

Рассмотренный параметр в большой степени зависит от активного сопротивления пассивной плёнки анода, которая имеет многослойную структуру с плотным внутренним слоем и рыхлым наружным. Последний отличается нестабильностью и доволь-

но легко удаляется под действием тока, что приводит к снижению действительной части импеданса ЛХИТ в высокочастотной области. Поведение же плотного слоя стабильно. Поэтому анодное растворение рыхлого слоя в результате пропускания предварительных импульсов тока переводит пассивную плёнку в воспроизводимое состояние.

Оценить переход пассивной плёнки в воспроизводимое состояние можно по величине изменения минимального значения действительной части импеданса ЛХИТ после пропускания очередного предварительного импульса тока. В качестве критерия подобной оценки мы рассматривали предельно допустимую величину изменения, не превышающую 5%. Для элементов типа SL-2780 пропускание третьего импульса приводит к уменьшению указанного параметра на 6.5%, четвёртого импульса – на 2%. Для элементов типа LS-33600 пропускание второго импульса вызывает изменение на 15%, третьего импульса – 3%. Таким образом, в случае ЛХИТ SL-2780 для получения воспроизводимых параметров импеданса достаточно предварительно пропустить через него прямоугольный импульс тока с амплитудой 200 мА длительностью 2700 с, количество электричества, интегрально соответствующее трём использованным в эксперименте импульсам (0.15 А·ч). В случае ЛХИТ типа LS-33600 достаточно пропустить через него предварительный импульс с амплитудой 200 мА длительностью 1800 с, т. е. количество электричества, интегрально соответствующее двум использованным в эксперименте импульсам (0.10 А·ч). Как видим, в обоих случаях количество предварительно пропущенного электричества составляет менее 1% от номинальной ёмкости каждого из рассмотренных типов источников. Для иных сроков их хранения параметры предварительного импульса будут соответственно иными.

Таким образом, если требуется проведение импедансной спектроскопии любых типов ЛХИТ с целью оценки степени их разряженности, то, как показывают изложен-

ные результаты, в первую очередь необходимо, используя описанный подход, определить параметры предварительного гальваностатического импульса, переводящего пассивную плёнку анода в воспроизводимое состояние.

ВЫВОДЫ

Анализ результатов импедансной спектроскопии ЛХИТ показал влияние предварительного гальваностатического импульса на пассивную плёнку анода, состояние которой во многом определяет характеристики импеданса источника. Рассмотрен способ

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-29-09375).

определения параметров предварительного гальваностатического импульса, переводящего пассивную плёнку анода в воспроизводимое состояние. Показана необходимость нахождения параметров предварительного гальваностатического импульса для каждого типа ЛХИТ, степень разряженности которых оценивается методом импедансной спектроскопии. Гальваностатический перевод пассивной плёнки анода в воспроизводимое состояние может быть использован для подготовки ЛХИТ к проведению диагностики иными методами, например, с применением шумовой и акустической спектроскопии.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 16-29-09375).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федотов Д. Б., Ялышев М. И., Мартей А. Н. Опыт применения литий-тионилхлоридных источников тока в ракетно-космической технике // Электрохим. энергетика. 2013. Т. 13, № 2. С. 90–95.
2. Поваров Ю. М., Бекетаева Л. А., Воробьева И. В. Импеданс литиевого электрода в среде апротонных органических растворителей // Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 586–593.
3. Damaskin B. B. The principles of current methods for the study of electrochemical reactions. L.: McGraw Hill, 1967.
4. Нижниковский Е. А., Каневский Л. С., Фрольченков В. В. Импедансный метод диагностики химических источников тока и его использование для контроля состояния тионилхлоридно-литиевых элементов типа ТЛ-1,2 // Электрохимия. 1998. Т. 37, № 7. С. 716–721.
5. Кнеллер В. Ю. Автоматическое измерение составляющих комплексного сопротивления. М.; Л.: Энергия, 1967.
6. Каневский Л. С., Нижниковский Е. А., Багоцкий В. С. Возможность использования импедансометрии для диагностики состояния элементов си-

- стемы литий – тионилхлорид // Электрохимия. 1995. Т. 31, № 4. С. 376–382.
7. Способ определения остаточной ёмкости первичного источника тока: пат. 2295139 С2, Российская Федерация, МПК G 01 R31/36 / Дрибинский А. В., Луковцев В. П., Максимов Е. М., Ротенберг З. А.; заявл. 21.04.2005; опубл. 10.03.2007.
8. Луковцев В. П., Ротенберг З. А., Дрибинский А. В., Максимов Е. М., Урьев В. Н. Оценка степени разряженности тионилхлоридно-литиевых источников тока по их импедансным характеристикам // Электрохимия. 2005. Т. 41, № 10. С. 1234–1238.
9. Петренко Е. М., Дрибинский А. В., Луковцев В. П., Клюев А. Л. Оценка состояния литиевых химических источников тока методом импедансной спектроскопии // Электрохим. энергетика. 2010. Т. 10, № 3. С. 128–132.
10. Луковцев В. П., Бобов К. Н., Дрибинский А. В., Луковцева Н. В., Осипова Н. Л., Ротенберг З. А., Хозяинова Н. С. Портативный программируемый многофункциональный исследовательский прибор // Практика противокоррозионной защиты. 1999. № 3(13). С. 61–62.

REFERENCES

1. Fedotov D. B., Yalyushev M. I., Martey A. N. Lit Opyt primenenija litij-tionilhloridnyh istochnikov toka v raketno-kosmicheskoy tehnikе hium-

- Thionyl [Chloride Batteries in Space Rocket Technology]. *Elrktrohimicheskaya Energetika [Electrochemical energetics]*, 2013, vol. 13, no. 2, pp. 90–95 (in Russian).

2. Povarov Yu. M., Beketaeva L. A., Vorobyeva I. V. Impedans litievogo jelektroda v srede aprottonnyh organicheskikh rastvoritelej [Impedance of a Lithium Electrode in Aprotic Organic Solvents]. *Electrochimya* [Russian J. Electrochemistry], 1983, vol. 19, pp. 586–593 (in Russian).

3. Damaskin B. B. *The Principles of Current Methods for the Study of Electrochemical Reactions*. London, McGraw Hill, 1967.

4. Nizhnikovskiy E. A., Kanevskiy L. S., Frolchenkov V. V. Impedansnyj metod diagnostiki himicheskikh istochnikov toka i ego ispol'zovanie dlja kontrolja sostojanija tionilhloridno-litievyyh jelementov tipa TL-1,2 [Impedance Method for Diagnostics of Electrochemical Cells and Monitoring the State of TL-1,2 Lithium Thionyl Chloride Cells]. *Electrochimya* [Russian J. Electrochemistry], 1998, vol. 37, no. 7, pp. 716–721 (in Russian).

5. Kneller V. Yu. *Avtomaticheskoe izmerenie sostavlajushhih kompleksnogo soprotivlenija* [Automatic Measurement of Components of Complex Resistance]. Moscow, Leningrad, Energia Publ., 1967 (in Russian).

6. Kanevskiy L. S., Nizhnikovskiy E. A., Bagotskiy V. S. Vozmozhnost' ispol'zovanija impedansometrii dlja diagnostiki sostojanija jelementov sistemy litij – tionilhlorid [Impedance Metering to Diagnose the State of Elements of Lithium Thionyl Chloride Systems]. *Elektrokhimiya* [Russian J. Electrochemistry], 1995, vol. 31, no. 4, pp. 376–382 (in Russian).

7. *Sposob opredelenija ostatochnoj emkosti pervichnogo istochnika toka* [Method for Determining the Residual Capacity of Primary Current Sources]. Pat. RF no. 2295139 C2 MPK [IPC] G 01 R31/36. Dribinskiy A. V., Lukovtsev V. P., Maksimov E. M., Rotenberg Z. A.. Dated April 21, 2005 (in Russian).

8. Lukovtsev V. P., Rotenberg Z. A., Dribinskiy A. V., Maksimov E. M., Uriev V. N. Ocenka stepeni razrjzhennosti tionilhloridno-litievyyh istochnikov toka po ih impedansnym karakteristikam [Impedance-Based Estimation of Discharge of Lithium Thionyl Chloride Batteries]. *Electrochimya* [Russian J. Electrochemistry], 2005, vol. 41, no. 10, pp. 1234–1238 (in Russian).

9. Petrenko E. M., Dribinskiy A. V., Lukovtsev V. P., Klyuev A. L. Ocenka sostojanija litievyyh himicheskikh istochnikov toka metodom impedansnoj spektroskopii [Estimation of the State of Lithium Electrochemical Cells by the Impedance Spectroscopy Method]. *Elktrrohimicheskaya Energetika* [Electrochemical energetics], 2010, vol. 10, no. 3, pp. 128–132 (in Russian).

10. Lukovtsev V. P., Bobov K. N., Dribinskiy A. V., Lukovtseva N. V., Osipova N. L., Rotenberg Z. A., Khozyainova N. S. Portativnyj programmirovemyj mnogofunkcional'nyj issledovatel'skiy pribor [A Portable Multifunctional Programmable Scientific Instrument]. *Practice of Anti-Corrosion Protection*. 1999, no. 3 (13), pp. 61–62 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Луковцев Вячеслав Павлович – кандидат технических наук, заведующий лабораторией электроанализа и электрохимических процессов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный тел.: (495) 955-47-18, e-mail: el-02@mail.ru

Петренко Елена Михайловна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный тел.: (495) 955-47-18, e-mail: el-02@mail.ru

Дрибинский Александр Вениаминович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный тел.: (495) 955-47-18, e-mail: el-02@mail.ru

Графов Борис Михайлович – д-р физ.-мат. наук, профессор, советник Российской академии наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный тел.: (495) 952-26-88, e-mail: bmg@elchem.ac.ru

УДК 543.552

ДИАГНОСТИКА САМОРАЗРЯДА ЛИТИЙ-ТИОНИЛХЛОРИДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Д. Б. Федотов¹, Н. И. Ялюшев², А. Н. Мафтей¹, Д. В. Маковецкий¹✉

¹Акционерное общество, инженерная фирма «Орион-ХИТ»
346410, Россия, Новочеркасск, Комитетская, 64 Е

²ЮРГПУ(НПИ) им. М. И. Платова
346428, Россия, Ростовская обл., Новочеркасск, Просвещения, 132

✉E-mail: orion-hit@mail.ru

Поступила в редакцию 26.01.17 г.

Рассмотрена проблема диагностики состояния литий-тионилхлоридных ХИТ и возможность прогнозирования их работоспособности после хранения. Диагностика величины саморазряда является одной из центральных проблем производства и эксплуатации источников тока. Рассмотрены основные методы для оценки остаточной ёмкости источника тока, применяемые в настоящее время. Предложен метод диагностики величины саморазряда ХИТ системы Li/SOCl₂ по оценке начального участка зависимости напряжения от протекающего тока.

Определена зависимость между сохранностью ёмкости литий-тионилхлоридных элементов и величиной тока на начальном участке вольт-амперной зависимости.

Ключевые слова: литий-тионилхлоридный ХИТ, ёмкость, диагностика, саморазряд, токи утечки.

DIAGNOSTIC OF LITHIUM-THIONYL CHLORIDE CELLS SELF-DISCHARGE

Dmitrii B. Fedotov¹, ORCID: 0000-0001-9577-8314, orion-hit@mail.ru
Nikolai I. Yalyushev², ORCID: 0000-0003-3804-7149, orion-hit@mail.ru
Aleksandr N. Maftey¹, ORCID: 0000-0002-3051-4534, orion-hit@mail.ru
Dmitrii V. Makovetsky¹✉, ORCID: 0000-0001-8671-8176, orion-hit@mail.ru

¹Orion-HIT, Joint Stock Engineering Company
64 E, Komitetskaya str., NovoCherkassk, Rostov Region, 346410, Russia

²Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI)
132, Prosveschenia str., NovoCherkassk, Rostov Region, 346428, Russia

Received 26.01.17

The problem of lithium-thionyl chloride electrochemical cell state diagnostics is described. Their after-storage performance predictability is presented. Self-discharge value diagnostics is a key issue in electrochemical cells manufacturing and utilization. The article presents major modern methods of electrochemical cell residual capacity estimation. A new method of Li/SOCl₂ system self-discharge diagnostics is proposed; it is based on the measurement of initial section voltage – current strength ratio.

The voltage-ampere dependence of lithium-thionyl chloride cell residual capacity and the current values at the initial element section is determined.

Key words: lithium-thionyl chloride cell, capacity, diagnostics, self-discharge, leakage current.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-1-9-18

ВВЕДЕНИЕ

Химические источники тока (ХИТ) электрохимической системы литий-тионилхлорид вследствие своей высокой энергоёмкости всё более широко используются в современных областях техники – средства

выведения космических аппаратов, газовое и нефтяное оборудование, аварийные радиостанции, буи, подводные средства движения, приборы ночного видения, фото-, видеоаппаратура, взрывотехника, миниатюрные устройства для выполнения спецзадач, системы навигации, различные системы для

пожарной охраны объектов и т. д. Наряду с применением в областях, где допустима сохраняемость до пяти лет, элементы и батареи на их основе всё больше востребованы в аппаратуре, требующей сохранности ХИТ десять и более лет, при этом в конце срока энергия и мощность должны сохранять относительно высокие значения. Резервные источники тока зачастую не в полной мере отвечают требованиям потребителей, когда необходимо наличие напряжения на выходных клеммах источника тока на протяжении всего времени хранения изделия для обеспечения электропитанием служебных систем, например часов реального времени. Соответственно перед разработчиками химических источников тока постоянной готовности всё более остро стоит проблема обеспечения сохраняемости ХИТ не менее 10 лет. Длительное хранение ХИТ неизбежно приводит к снижению мощности и энергии ХИТ за счёт пассивации и саморазряда соответственно. Там, где есть возможность установки крупногабаритных ХИТ, проблема потери энергии решена путём увеличения размеров источников тока, что позволяет изначально закладывать в десятки раз больше электродных активных материалов, а значит, ёмкости, чем требуется потребителю при штатной работе. Для разработки же аппаратуры, у которой выделяемое пространство (площадь) под источники тока ограничено, требуются ХИТ с малым объёмом и низким саморазрядом. В связи с этим необходима эффективная диагностика, обеспечивающая отбор ХИТ, отвечающих этим условиям.

Проблема диагностики состояния ХИТ и возможности прогнозирования их работоспособности после хранения, т. е. диагностики саморазряда, является одной из центральных проблем производства и эксплуатации источников тока. В мире известно, опробовано и применяется большое количество методик диагностики саморазряда. Известные способы диагностики саморазряда ХИТ включают, в первую очередь, опреде-

ление электрической ёмкости, оставшейся в источнике тока после хранения и частичного разряда в процессе хранения. По литературным данным можно выделить несколько групп методов определения остаточной ёмкости или степени заряженности (разряженности) источников тока.

К *первой группе* относятся методы, основанные на измерениях величины напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) после хранения и в процессе эксплуатации. Полученные значения сопоставляют с эталонными данными для тестируемого типа ХИТ и оценивают значение его остаточной ёмкости. Достаточно строгое соответствие значения НРЦ величине остаточной ёмкости характерно для немногих видов ХИТ, например, для свинцового аккумулятора [1], поэтому этот метод широкого распространения не имеет.

Ко *второй группе* относятся методы, основанные на измерениях значений разрядного напряжения. Так, в способе контроля разряженности стартерного серебряно-цинкового аккумулятора [2] предлагается разряжать аккумулятор на эталонную нагрузку током 0.3–0.5-часового разряда в течение времени установления диффузионного процесса, снимать нагрузку и измерять скорость возрастания напряжения на контактах аккумулятора. Контролировать аккумуляторы с различной степенью заряда методом подключения эталонной нагрузки и измерения соответствующего разрядного напряжения, а также динамики изменения напряжения аккумулятора при снятии нагрузки предлагают и в патенте № 6037778 США [3]. В большом количестве работ предлагают проводить анализ начального участка разрядной кривой [4, 5] или изменения напряжения при кратковременном разряде [6–9]. Анализ проводят, сопоставляя данные измерений с предварительно определёнными зависимостями разрядного напряжения от отданной ёмкости и пропускаемого тока в основных режимах разряда.

Подобные методы могут быть дополнены применением импульсного тока, что

повышает их точность. Так, в работе [10] с целью определения остаточной ёмкости предлагают нагружать ХИТ группами периодически повторяющихся импульсов разрядного тока с длительностью 200–1000 мс, скважностью 2–15, в количестве 2–10 импульсов. Амплитуду тока импульсов в течение времени их действия на источник тока изменяют по закону, зависящему от напряжения этого источника, увеличивая амплитуду при уменьшении напряжения. С момента окончания последнего импульса определяют длительность возрастания напряжения на источнике до 1.0–1.5 В. По длительности нарастания с помощью предварительно полученных экспериментальных зависимостей длительности нарастания от остаточной ёмкости определяют остаточную ёмкость тестируемого ХИТ.

К *третьей группе* методов определения остаточной ёмкости или степени заряженности ХИТ относятся методы, основанные на определении внутреннего сопротивления источника тока. В работе [11] предлагают исследовать спектр значений внутреннего сопротивления литиевого источника тока при различных плотностях тока, протекающего через него. Спектр получают при последовательном осуществлении гальваностатических импульсов разряда с возрастающими от импульса к импульсу плотностями тока. В паузе между импульсами тока происходит восстановление значений НРЦ. Авторы считают, что такие спектры полезны при диагностике дефектов изготовления ХИТ и контроля степени их разряженности. В ряде работ также предлагается для определения состояния ХИТ по ёмкости измерять их внутреннее сопротивление или импеданс [12–15]. В некоторых случаях предлагается в анодную массу ХИТ вводить резистор [16, 17]. По мере потребления анодного вещества меняется и сопротивление цепи, включающей анодную массу и резистор.

К *четвёртой группе* можно отнести методы определения остаточной ёмкости по значениям некоторых физико-химических параметров ХИТ. К таким параметрам

относятся: плотность, оптический коэффициент преломления, диэлектрическая проницаемость электролита [18, 19]; значения токов Фуко, возникающих на аккумуляторных электродах под действием возбуждения, исходящего от обмотки катушки, расположенной рядом с ХИТ [20]; интенсивность ИК-излучения, испускаемого наружной поверхностью ХИТ [21–22].

Большинство представленных методов направлено на оценку остаточной ёмкости источника тока на момент проведения диагностики и не позволяют прогнозировать работоспособность ХИТ в будущем. Для литиевых источников тока с жидким окислителем, в том числе и для литий-тионилхлоридных ХИТ, количество в той или иной степени успешно апробированных методов ограничено в связи с особенностями таких источников тока. К этим методам относятся: импедансометрия, флуктуация разрядного напряжения, оценка разрядного тока при постоянном и импульсном токе, микрокалориметрия.

Метод импедансометрии при оценке внутреннего сопротивления ХИТ и прогнозирования на основании полученных данных остаточной ёмкости учитывает значительные изменения внутреннего сопротивления не за счёт разряда источников тока, а за счёт степени пассивации литиевого электрода в зависимости от условий и длительности хранения ХИТ. Это приводит к сомнительным результатам.

Определение степени разряженности ХИТ по флуктуациям напряжения требует большего набора статистических данных для источников тока различной конструкции после различных условий хранения.

Метод оценки разрядного напряжения для литий-тионилхлоридных источников тока также не может быть достоверен при диагностике, так как, во-первых, разрядная кривая этих ХИТ имеет пологую форму вплоть до 80–90% отданной ёмкости, и, во-вторых, в зависимости от условий хранения ХИТ, предшествующего диагностике, форма разрядной кривой и уровень разрядного напря-

жения будут различны. Этот метод с большой достоверностью позволяет по уровню разрядного напряжения при заданном токе проводить отбраковку ХИТ с явным технологическим браком.

Наиболее достоверным методом диагностики ХИТ следует считать метод микрокалориметрии, так как он учитывает все реакции, протекающие внутри источника тока: как тепло, выделяющееся при химическом взаимодействии активных компонентов ХИТ, так и тепло, выделяющееся за счёт токообразующих реакций. Однако этот метод сложен и длителен. Он применим при разработке ХИТ, а не для оценки состояния и прогнозирования сохраняемости серийно выпускаемых элементов.

Из рассмотренных методов определения остаточной ёмкости ХИТ наиболее простым и достаточно информативным можно считать анализ начального участка разрядных кривых, полученных при разных плотностях разрядного тока [4, 5]. В частности, одной из модификаций этого метода может быть анализ начального участка вольт-амперной характеристики ХИТ. Существенным достоинством таких методов может являться возможность оценки скорости саморазряда и прогнозирования сохраняемости ХИТ.

Применительно к литий-тионилхлоридным элементам метод прогнозирования саморазряда по начальному участку вольт-амперной кривой ХИТ может иметь следующие преимущества:

- малые токи разряда (вплоть до микроампер) исключают искажение информации о внутреннем состоянии элементов диффузионными и пассивационными процессами, протекающими на электродах при разряде элементов;

- простое аппаратное оснащение;

- отсутствие необходимости в неприменном для литий-тионилхлоридных ХИТ предварительном получении эталонных зависимостей ёмкости разряда от напряжения элемента.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведено экспериментальное изучение возможности использования для диагностики саморазряда литий-тионилхлоридных элементов результатов анализа начального участка вольт-амперной кривой, снятой в области малых токов разряда, для чего получены вольтамперные зависимости в диапазоне токов разряда от 20 до 250 мкА свежееизготовленных (срок хранения не более 30 суток с момента заливки электролита) элементов ER14PSB и ER14P с рулонной конструкцией блока электродов.

Испытания элементов проводили в нормальных климатических условиях. Перед снятием начального участка вольт-амперной зависимости элементы выдерживали до стабилизации НРЦ с точностью до 1 мВ. Начальный участок вольт-амперной кривой получали, разряжая элемент на переменное сопротивление. Значение сопротивления уменьшали от 14 МОм до величины, при которой напряжение элемента при разряде становилось меньше значения НРЦ элемента на 0.001 В.

На рис. 1 приведён начальный участок вольт-амперной кривой одного из элементов, иллюстрирующий положение точки указанного отклонения. Полученные данные показывают, что при изменении тока разряда от нулевого до некоторого значения величина напряжения элемента остаётся равной значению НРЦ до тысячной вольта. С некоторых значений тока напряжение разряда начинает уменьшаться относительно измеренного значения НРЦ. Величину тока разряда, приводящую к изменению напряжения элемента на одну тысячную вольта, условно назвали током реагирования ($I_{\text{реаг}}$).

Было сделано предположение, что чем выше значение тока реагирования элемента, тем большим саморазрядом он обладает. Это связано с тем, что чем интенсивней протекает саморазряд, тем активнее рабочие поверхности электродов, в частности литиевого, поскольку токи саморазряда (токи утеч-

ки) приводят к частичному разрушению пассивирующих плёнок. Одновременно с поляризацией при ионизации лития на литиевом электроде происходит и процесс поляризации при восстановлении хлористого тионила на угольном электроде, который повышает внутреннее сопротивление элемента, в том числе за счёт процесса перенапряжения при диффузии через продукты реакции.

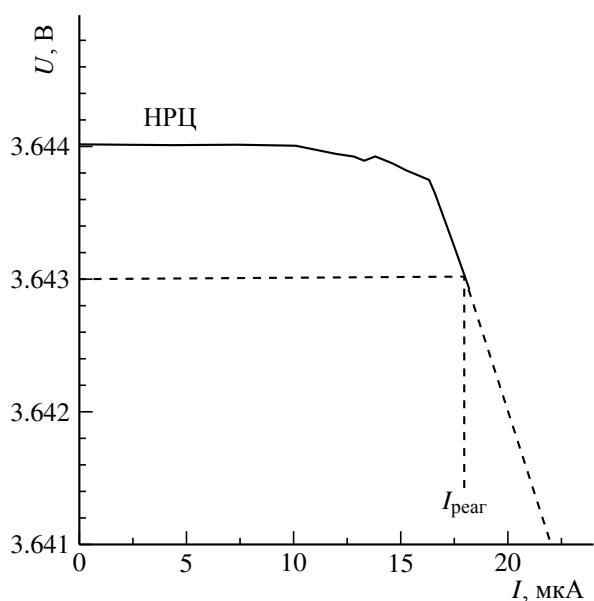


Рис. 1. Начальный участок вольт-амперной кривой литий-тионилхлоридного элемента

Fig. 1. The initial section of the current-voltage curve of the lithium-thionyl chloride element

Однако, учитывая, что площадь угольного электрода значительно превышает площадь литиевого электрода, влияние увеличения сопротивления на угольном электроде пренебрежимо мало.

Можно предположить, что разрушение пассивирующих плёнок в целом приводит к уменьшению внутреннего сопротивления элемента, а значит, к увеличению $I_{\text{реак}}$. Отсюда следует, что изменение значения тока реагирования свидетельствует о взаимосвязи со скоростью саморазряда элементов относительно среднестатистического базового значения для данного типоразмера.

Для подтверждения сделанных предположений были определены значения тока реагирования каждого из испытанных эле-

ментов ER14PSB и ER14P и их значения для некоторых элементов соотнесены со значениями ёмкости, оставшейся после хранения.

В табл. 1 приведены значения НПЦ и тока реагирования свежизготовленных элементов ER14PSB. По значениям тока реагирования все элементы разбиты на три группы – до 25 мкА; 25–70 мкА; 70–250 мкА.

Таблица 1 / Table 1

Значения НПЦ и тока реагирования свежизготовленных элементов ER14PSB

The values of the OCP and the response current of the freshly prepared elements of ER14PSB

Группа 1			Группа 2			Группа 3		
№ элемента	НПЦ, В	$I_{\text{реак}}$, мкА	№ элемента	НПЦ, В	$I_{\text{реак}}$, мкА	№ элемента	НПЦ, В	$I_{\text{реак}}$, мкА
15	3.641	17	12	3.644	25	35	3.651	70
38	3.647	17	27	3.648	25.5	36	3.652	84
39	3.649	13	31	3.649	34	44	3.650	60
40	3.649	13	32	3.65	32	46	3.659	250
41	3.646	20	33	3.646	25	–	–	–
42	3.650	4	34	3.647	25	–	–	–
43	3.646	10	–	–	–	–	–	–
45	3.648	20	–	–	–	–	–	–

В табл. 2 приведены значения НПЦ и тока реагирования свежизготовленных элементов ER14P. По значениям тока реагирования все элементы разбиты на три группы – до 70 мкА; 70–100 мкА; выше 100 мкА.

Нами допускается, что широкий диапазон значений $I_{\text{реак}}$ элементов может быть связан с особенностями процессов саморазряда. Причинами саморазряда могут быть внутренние токи утечки через изолирующее стеклянное кольцо гермовывода элемента, сепаратор, а также через сепараторные прокладки, изолирующие токоотводы и блок электродов. Неизбежная технологическая неоднородность элементов обуславливает различные значения токов утечки. При длительном хранении указанные токи утечки должны приводить к раз-

Таблица 2 / Table 2

Значения НРЦ и тока реагирования свежеизготовленных элементов ER14P
The values of the OCP and the response current of the freshly prepared elements of ER14P

Группа 1			Группа 2			Группа 3								
№ эле-мента	НРЦ, В	I _{реак} , мкА	№ эле-мента	НРЦ, В	I _{реак} , мкА	№ эле-мента	НРЦ, В	I _{реак} , мкА	№ эле-мента	НРЦ, В	I _{реак} , мкА	№ эле-мента	НРЦ, В	I _{реак} , мкА
7253	3.644	20	7251	3.643	76	7256	3.640	222	7273	3.664	101	7292	3.644	156
7254	3.644	65	7252	3.643	75	7260	3.642	103	7275	3.644	108	7293	3.643	139
7255	3.643	22	7263	3.645	85	7261	3.645	140	7276	3.644	182	7294	3.644	147
7257	3.644	55	7265	3.641	84	7264	3.644	103	7277	3.644	241	7295	3.642	109
7274	3.641	68	7269	3.642	79	7266	3.640	109	7278	3.644	225	7301	3.646	103
7280	3.646	57	7279	3.645	78	7267	3.641	101	7281	3.654	172	7304	3.647	119
7283	3.683	61	7282	3.644	76	7268	3.640	115	7284	3.644	243			
7296	3.648	52	7289	3.646	100	7270	3.643	127	7285	3.643	147			
7297	3.647	34	7290	3.647	87	7271	3.644	208	7286	3.643	139			
7298	3.646	32	7299	3.646	99	7272	3.642	133	7288	3.650	100			

личной величине потери ёмкости элементов вследствие саморазряда.

Результаты разрядов отдельных элементов после хранения, представлены

в табл. 3 и 4 и на рис. 2 и 3. Хранение осуществлялось в нормальных климатических условиях.

Таблица 3 / Table 3

Результаты разрядов элементов ER14PSB свежеизготовленных и после хранения
Results of discharges of ER14PSB elements of freshly prepared and after storage

Группа	Номер элемента	НРЦ, В	Ток, А	Время разряда, ч	Ёмкость, А·ч
Свежеизготовленные					
I группа	15	3.64	0.1	49.30	4.9
II группа	12	3.64	0.1	44.80	4.5
Хранение 6 месяцев					
I группа	38	3.65	0.1	46.38	4.64
	41	3.65	0.1	46.58	4.66
III группа	44	3.65	0.1	45.20	4.52
Хранение 12 месяцев					
I группа	42	3.65	0.1	44.10	4.41
II группа	32	3.65	0.1	43.70	4.37
III группа	46	3.65	0.1	9.50	0.95
Хранение 24 месяца					
I группа	40.43	3.65	0.1	40.10	4.01
II группа	31.27	3.65	0.1	35.68	3.56
III группа	36.35	3.65	0.1	35.89	3.58

Примечание. Элемент ER14PSB из группы III, испытанный после 12 месяцев хранения, имел самый высокий ток реагирования – 250 мкА.

Таблица 4 / Table 4

Результаты разрядов элементов ER14P свежизготовленных и после хранения
Results of discharges of ER14P elements of freshly prepared and after storage

Группа	Номер элемента	τ , ч	НРЦ, В	Ток, А	Ёмкость, А·ч
Свежизготовленные					
I	7297	20.20	3.67	0.25	5.05
II	7289	20.80	3.67	0.25	5.20
III	7285	19.88	3.67	0.25	4.97
	7293	20	3.67	0.25	5.00
Хранение 6 месяцев					
I	7254	20.80	3.67	0.25	5.20
II	7282	19.50	3.67	0.25	4.87
	7283	19.80	3.67	0.25	4.95
III	7284	19.20	3.67	0.25	4.80
	7288	18.70	3.67	0.25	4.67
	7289	19.50	3.67	0.25	4.87
Хранение 12 месяцев					
I	7253	15.60	3.67	0.25	3.90
	7255	17.20	3.67	0.25	4.30
II	7265	16.40	3.67	0.25	4.10
	7279	14.80	3.67	0.25	3.70
III	7261	15.20	3.67	0.25	3.80
	7301	15.20	3.67	0.25	3.80
Хранение 18 месяцев					
I	7274	16.40	3.67	0.25	4.10
II	7299	15.20	3.67	0.25	3.80
	7290	12.80	3.67	0.25	3.20
III	7277	15.60	3.67	0.25	3.90
	7278	15.20	3.67	0.25	3.80

Сопоставление значений тока реагирования свежизготовленных элементов со значениями ёмкости, отданной ими после хранения, показывает, что саморазряд выше у элементов, которые имели повышенные значения тока реагирования. Элементы групп II и III при хранении потеряли более значительную ёмкость, чем элементы группы I.

Результаты исследования разобранных элементов с повышенным саморазрядом показывают, что основными причинами высокой скорости саморазряда являются «токи утечки» за счёт внутренних коротких замы-

каний электродов электропроводными мостиками, образующимися вследствие производственных отклонений, допущенных при изготовлении элементов. В первую очередь это обугливание прокладок из сепарационного материала при заваривании крышек, деформация и разрывы сепараторов, не приводящие к КЗ при сборке элементов до момента заливки, образование электропроводных мостиков в микротрещинах стеклянной изоляции гермовывода положительного электрода через крышку элемента и т. д. Процесс саморазряда активизирует электроды, что приводит к высоким зна-

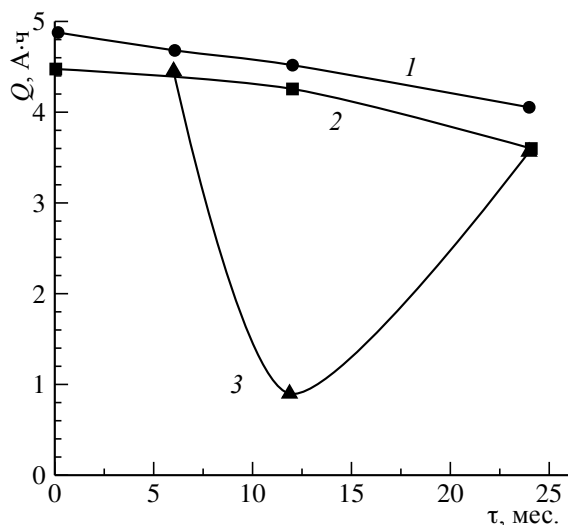


Рис. 2. Изменение значений ёмкости ER14PSB разных групп при хранении: 1 – I группа, 2 – II группа, 3 – III группа

Fig. 2. Change of ER14PSB capacity values of different groups during storage: 1 – I group; 2 – II group; 3 – III group

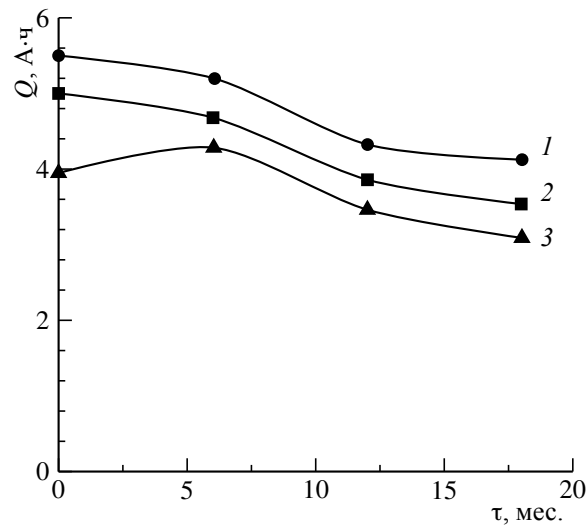


Рис. 3. Изменение значений ёмкости ER14P разных групп при хранении: 1 – I группа, 2 – II группа, 3 – III группа

Fig. 3. Change of ER14P capacity values of different groups, during storage: 1 – I group; 2 – II group; 3 – III group

чениям тока реагирования. Это обстоятельство можно использовать для диагностики элементов по значениям тока реагирования. По вышеописанной методике можно выявлять и отбраковать свежизготовленные элементы с большими токами реагирования, а значит, и с высоким саморазрядом, обусловленным внутренними шунтирующими электродами электропроводными мостиками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведённых исследований установлена зависимость между вели-

чиной саморазряда литий-тионилхлоридных элементов и значением тока вольт-амперной зависимости, при котором происходит смещение напряжения разряда на одну тысячную вольта относительно НРЦ элемента. Ток, при котором происходит указанное смещение напряжения на 0.001 В, условно назвали «током реагирования». На основании обнаруженной зависимости предложена методика для диагностики саморазряда литий-тионилхлоридных элементов, которая проста и быстра в реализации, а также позволяет автоматизировать процесс анализа элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Device indicating the time remaining of the useful of battery: Pat. 4625175, US: МКИ G01 N27/46; НКИ 324/430/ Smith Leonard S; Recreating Technologies Inc.; заявл. 14.07.83; опубл. 25.11.86.

2. Способ контроля разряженности стартерного серебряно-цинкового аккумулятора и устройства для его осуществления: а.с. 1075334, СССР, МКИ

H01 M10/42, 10/32 / В. Л. Гераськов; заявл. 21.06.82; опубл. 23.02.84, Бюл. «Изобретения».

3. Electronic battery testing device and method for testing batteries: Pat. 6037778, US, МПК⁷ G01 N27/416 / Makhija Surender K.; STAT Engineering Co. L,L.C; заявл. 05.11.1997; опубл. 14.03.2000.

4. Battery Capacity Measurement: Pat. 2350686, UK, МПК⁷ G01 R31/36; НПК G14 / Anbuku Adnan,

Pascoe Philip; Swichtec Power Systems Ltd.; заявл. 03.06.1999; опубл. 06.12.2000.

5. Battery pack, battery remaining capacity detection method and application device driven with battery pack as power source: Pat. 6064182, US, МПК⁷ H01 M10/44; НПК 320/32 / Eguchi Yasuhito; Sony Corp.; заявл. 11.06.1998; опубл. 16.05.2000.

6. Sandifer James R. Slate-of-charge measurement of the lithium-carbon monofluoride battery by chronopotentiometry // J. Appl. Electrochem. 1986. Vol. 16, № 2. P. 307–308.

7. Способ определения ёмкости химического источника тока: а.с. 997143, СССР: МКИ H01 M10/48 / В. М. Соловьев; заявл. 01.12.80; опубл. в Б. И. 15.02.83, Бюл. 6. 3 с.

8. Metverfahren zur Bestimmung der Qualität einer Batterie: application 3516498, DE, МКИ G01 M31/36 / Tufhorn Hans; Accumulator en fabric Sonnenschein GmbH; заявл. 08.05.85. опубл. 20.11.86.

9. Способ определения остаточной ёмкости свинцового аккумулятора: пат. 2182388, РФ: МПК⁷ H01M 10/42, G01 R31/36 / Маслов М. Д. № 2000132131/09; заявл. 20.12.2000; опубл. 10.05.2002.

10. Способ определения остаточной ёмкости химического источника тока: а.с. 1003208, СССР, МКИ H01M 10/42 / Б. Я. Козинцев; заявл. 27.07.81; опубл. в Б. И. 1983, Бюл. 9.

11. Шехтман А. З. Спектр начальных внутренних сопротивлений литиевого источника тока при разряде током различной плотности // Электрохимия. 1991. Т. 27, вып. 2. С. 284–286.

12. Automatic battery detection system and method for detecting a rechargeable battery with low remaining charge: application 1065774, CA, МПК⁷ H02 J7/00 / Fischer D., Carkner S.; Research In Motion Ltd; заявл. 22.06.2000; опубл. 18.03.2009.

13. Electronic battery tester: Pat. 5914605, US, МПК⁶ G01 N27/416, H01 M10/48; НПК 324/439 / Bertness Kevin I.; Midronics. Inc.; заявл. 12.01.98; опубл. 22.06.99.

14. Determining state of charge of battery connected to charger involves forming ratio of battery voltage and load current differences for two different charger output voltages at same temperature: application 19903239, DE, МКИ G01 R31/36; H01 M10/44 / Vetter Mike, Miels Torsten; заявл. 27.01.1999; опубл. 10.08.2000.

15. Optimized method for determining remaining life cycles in a rechargeable battery: Pat. 6023150, US, МПК⁷ H01 M10/44, НПК 320/132 / Demuro David M., Patino J., Simpson Rassel L.; Motorola Inc.; заявл. 31.07.1998; опубл. 08.02.2000.

16. Lithium cell having continuous depletion gauge: Pat. 4515873, US, МКИ H01 M10/48 / De Haan Abel; Cordis Corp; заявл. 28.07.83; опубл. 07.05.85.

17. Electrochemical cell having continuous depletion gauge: Pat. 4544613, US, МКИ H01 M10/48; YRB 429/91 / De Haan Able; Cordis Corp.; заявл. 08.11.84; опубл. 01.10.85.

18. Vorrichtung zur Bestimmung des Ladungszustand eines Akkumulators: Pat. 2016031, DE: H01 M10/48 / Piske G.; Akkumulator en fabric Sonnenschein GmbH; заявл. 03.04.70; опубл. 21.06.79.

19. Method of determining battery life: Pat. 4438182, US, МКИ H01 M6/00; НКИ 42991 / Paraxian Harold A.; USA Secretary of the Air Force.; заявл. 30.09.82; опубл. 20.03.84.

20. Dispositif et procede de mesure externe, sans contact electrique de l'etat de charge d'un accumulateur electrique: application 27379223, FR: МКИ⁶ G01 R31/36 / Willman P., Metrot A., Mancier V.; Centre National d'Etudes Spatiales; заявл. 16.08.95; опубл. 21.02.97.

21. Use of ir (thermal) imaging for determining cell diagnostic: Pat. 5483068, US, МКИ⁶ G01 J5/00, G01 N25/72, H01 M10/48; НКИ 290/340 / Monlhton R. D., Chabner Gill B.; заявл. 07.01.94; опубл. 09.01.96.

22. Нижниковский Е. А. Неразрушающий контроль качества химического источника тока с использованием метода микрокалометрии // Электрохимическая энергетика. 2003. Т. 3, № 2. С. 80–85.

REFERENCES

1. Device indicating the time remaining of the useful of battery. Pat. US, no. 4625175, G01 N27/46. Smith Leonard S.; Recreating Technologies Inc. Smith Leonard S. 1986.

2. Sposob kontrolya razriazhennosti starternogo serebriano-tsinkovogo akkumulatora i ustoroistva dlia ego osushchestvleniya [Method for controlling the discharge of a starter silver-zinc battery and a device for its implementation.]. A.s. SSSR, no. 1075334. H01 M10/42, 10/32. V. L. Geras'kov. 1984 (in Russian).

3. Electronic battery testing device and method for testing batteries. Pat. US, no. 6037778, G01 N27/416. Makhija Surender K. 2000.

4. Battery Capacity Measurement. Pat. UK no. 2350686, G01 R31/36. Anbuku Adnan, Pascoe Philip. 2000.

5. Battery pack, battery remaining capacity detection method and application device driven with battery pack as power source. Pat. US, no. 6064182, H01 M10/44. Eguchi Yasuhito. 2000.

6. Sandifer James R. Slate-of-charge measurement of the lithium-carbon monofluoride battery by chronopo-

tentiometry. *J. Appl. Electrochem.*, 1986, vol. 16, no. 2, pp. 307–308.

7. *Sposob opredeleniia emkosti khimicheskogo istochnika toka* [Method for determining the capacity of a power source.] A.s. SSSR, no. 997143, H01 M10/48. Solo'ev V. M. 1983 (in Russian).

8. *Metverfahren zur Bestimmung der Qualitat einer Batterie*. Application DE no. 3516498, G01 M31/36. Tuphorn Hans. 1986.

9. *Sposob opredeleniia ostatochnoi emkosti svintsovogo akkumulatora* [Method for determining the residual capacity of a lead-acid battery]. Patent RF, no. 2182388, H01M 10/42, G01 R31/36. M. D. Maslov. 2002 (in Russian).

10. *Sposob opredeleniia ostatochnoi emkosti khimicheskogo istochnika toka* [Method for determining the residual capacity of a power source]. A.s. no. 1003208, SSSR, H01 M10/42. K. L. Kozintsev 1983 (in Russian).

11. Shekhtman A. Z. Spektr nacha'nikh vnutrennikh soprotivlenii litievogo istochnika toka pri razriade tokom razlichnoi plotnosti [Spectrum of initial internal resistances of a lithium current source at discharge by a current of various density]. *Elektrokhimiya* [Electrochim], vol. 27, no. 2, pp. 284–286 (In Russian).

12. *Automtic battery detection system and method for detecting a rechargeable battery with low remaining charge*. Application Ep, no. 1065774, H02 J7/00. D. Fischer, S. Carkner. 2001.

13. *Electronic battery tester*. Pat. US, no. 5914605, G01 N27/416, H01 M10/48. Bertness Kevin I. 1999.

14. Vetter Mike., Miels Torsten. *Determining state of charge of battery connected to charger involves*

forming ratio of battery voltage and load current differences for two different charger output voltages at same temperature. Application DE, no. 19903239, G01 R31/36, H01 M10/44, 2000.

15. *Optimized method for determining remaining life cycles in a rechargeable battery*. Pat. US, no. 6023150, H01 M10/44. Demuro David M., Patino J., Simpson Russel L. 2000.

16. *Lithium cell having continuous depletion gauge*. Patent US, no. 4515873, H01 M10/48. De Haan Abel. 1985.

17. *Electrochemical cell having continuous depletion gauge*. Pat. US, no. 4544613, H01 M10/48. De Haan Abel. 1985.

18. *Vorrichtung zur Bestimmung des Ladungszustand und eaines Akkumulators*. Pat. DE, no. 2016031, H01 M10/48. Piske Gunter. 1979.

19. *Method of determining battery life*. Pat. US, no. 4438182, H01 M6/00. Papaxian Harold A. 1984.

20. *Dispositif et procede de mesure externe, sans contact electrique de l'etat de charge d'un accumulateur electrique*. Application FR, no. 27379223, G01 R31/36. P. Willman, A. Metrot, V. Mancier. 1997.

21. *Use of ir (thermal) imaging for determining cell diagnostic*. Pat. US, no. 5483068, G01 J5/00, G01 N25/72, H01 M10/48. Monlhton R. D., Chabner Gill B. 1999.

22. Nizhnikovskii E. A. Nerazrushaiushchii kontrol' kachestva khimicheskogo istochnika toka s ispol'zovaniem metoda mikrokalorii [Microcalorimetry as non-destructive test for batteries]. *Elektrokhimicheskaya energetika* [Electrochemical energetics], 2003, vol. 3, no. 2, pp. 80–85 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Федотов Дмитрий Борисович – кандидат технических наук, заместитель директора, главный конструктор, ОАО ИФ «Орион-ХИТ», Новочеркасск. Служебный тел.: (8635) 24-32-70, e-mail: orion-hit@mail.ru

Ялюшев Николай Исмаилович – кандидат технических наук, доцент, ЮРГПУ (НПИ) имени М. И. Платонова, Новочеркасск. Служебный тел.: (8635) 24-32-70, e-mail: orion-hit@mail.ru

Мафтей Александр Николаевич – начальник сектора, ОАО ИФ «Орион-ХИТ», Новочеркасск. Служебный тел.: (8635) 24-32-70, e-mail: orion-hit@mail.ru

Маковецкий Дмитрий Валерьевич – младший научный сотрудник, ОАО ИФ «Орион-ХИТ», Новочеркасск. Служебный тел.: (8635) 24-32-70, e-mail: orion-hit@mail.ru

УДК 541.138

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ MnO_2 -ЭЛЕКТРОДА
В АПРОТОННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ЛАНТАНА И ЕГО АНАЛОГОВ
(редкоземельных элементов)**

Е. С. Гусева[✉], С. С. Попова

Энгельсский технологический институт (филиал)

*Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.
413100, Россия, Энгельс, Саратовская обл., пл. Свободы, 17*

[✉]E-mail: kett-lada@mail.ru

Поступила в редакцию 01.03.17 г.

Методом катодного внедрения лантана и его аналогов (Ln) в диоксидномарганцевый электрод в потенциостатическом режиме получены манганиты $Ln_yMn_{1-y}O_2$. На примере лантана установлено ускоряющее влияние фазы манганита в составе MnO_2 -электрода на процесс интеркалирования лития. Методами сканирующей микроскопии, рентгенофазового анализа, вторичной масс-спектрометрии ионов и измерения потенциала в разомкнутой цепи определён состав образующихся фаз $La_yMn_{1-y}O_2$ и $Li_xLa_yMn_{1-y}O_2$. Обнаружено, что в ряду лантаноидов (La, Nd, Ho, Sm, Gd, Tb, Yb, Lu, Dy, Eu) от лантана (La) до гадолиния (Gd) имеет место последовательное уменьшение константы внедрения $k_B = \Delta i / \Delta(1/\sqrt{t})$, диффузионной составляющей процесса $C_{Ln}\sqrt{D_{Ln}}$ и плотности тока разряда $i(0)$. После гадолиния (Gd) вплоть до европия (Eu) кинетические характеристики в пределах ошибки эксперимента сохраняют постоянное значение.

Обнаружено две области потенциалов, различающиеся тенденцией к изменению величин k_B , $C_{Ln}\sqrt{D_{Ln}}$ и $i(0)$: при смещении потенциала от -2.9 до -2.5 В просматривается тенденция к их уменьшению, при дальнейшем смещении до -2.0 В – тенденция к их увеличению.

Установлено влияние температуры и длительности внедрения лантана в MnO_2 на процесс последующего интеркалирования лития.

Ключевые слова: лантан, лантаноиды, литий, диоксид марганца, апротонные органические электролиты, катодное внедрение, интеркалирование, литий-ионные аккумуляторы.

**ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF MnO_2 -ELECTRODE
IN APROTIC ORGANIC SOLUTIONS OF SALTS OF LANTHANUM AND ITS ANALOGS
(Rare Earth Elements)**

Ekaterina S. Guseva[✉], ORCID: 0000-0001-7328-6765, kett-lada@mail.ru

Svetlana S. Popova, ORCID: 0000-0002-9389-3594, tep@techn.sstu.ru

*Engels Echnological institute (Branch) of Saratov State Technical University named after Gagarin Yu. A.
17, sq: Svobody, Engels, Saratov Region, 413100, Russia*

Received 01.03.17

Method of cathodic introduction of lanthanum and its analogues in dioksigenazy electrode in the potentiostatic mode, the received manganites $Ln_yMn_{1-y}O_2$. For example, lanthanum established the accelerating influence of the phase of the manganite in the composition of the MnO_2 electrode in the process of intercalation of lithium. The methods of scanning microscopy, x-ray phase analysis, secondary mass spectrometry of ions and measuring the potential at open circuit constituted $La_yMn_{1-y}O_2$ and $Li_xLa_yMn_{1-y}O_2$. Discovered that among the REE (La, Nd, Ho, Sm, Gd, Tb, Yb, Lu, Dy, Eu) from lanthanum (La) to gadolinium (Gd) has been progressively reducing the constant introduction of $k_i = \Delta i / \Delta(1/\sqrt{t})$, the diffusion component of the process $C_{Ln}\sqrt{D_{Ln}}$ and density of the discharge current $i(0)$. After gadolinium (Gd) up to the europium (Eu) kinetic characteristics within the error retains a constant value. Discovered two regions of potentials with different trend values of k_i , $C_{Ln}\sqrt{D_{Ln}}$ and $i(0)$: the displacement of the potential from -2.5 to -2.9 V. In the tendency to their reduction, with a further offset to -2.0 V. In the upward trend. The influence of temperature and duration of introduction of lantan to the further intercalation of lithium.

Key words: lanthanum, lanthanoide series, lithium, manganese dioxide, aprotic organic electrolytes, cathode implementation, intercalation, lithium-ion batteries.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-1-19-28

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) – одни из самых прогрессивно развивающихся автономных источников питания на рынке производства и потребления [1, 2]. Они широко применяются в военной технике, медицине, в измерительных и вычислительных приборах, бытовых и промышленных электронных устройствах. Соответственно требования к энергоёмкости и мощности ЛИА постоянно растут. Прежде всего, это связано с появлением новых высокотехнологичных устройств на электротяге – электромобилей, беспилотных летательных аппаратов и т. п. [3] Лимитирующим фактором, определяющим поиск способов увеличения их ёмкостных характеристик, является ёмкость катода ЛИА. В связи с этим исследование, поиск и разработка способов усовершенствования катодных материалов являются определяющими в области электрохимического материаловедения. Катодные материалы, используемые в ЛИА, должны обладать высокой способностью к обратимой интеркаляции Li^+ и накоплению значительных количеств интеркалируемого лития в их структуре, определяющих их ёмкостные характеристики. Мощностные характеристики будут зависеть от механизма процесса интеркаляции – деинтеркаляции и сопровождающих его структурных изменений в материале. Разработка достаточно надёжных, доступных и дешёвых технологий получения катодных материалов на основе методов, обеспечивающих способность обратимо и в больших количествах интеркалировать ионы лития, является важной проблемой при создании эффективных литий-ионных аккумуляторов с высокими удельными характеристиками [4–6].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили: 1) электроды из диоксида марганца (MnO_2 – 90%, углерод технический печной электропроводный П 267 Э ТУ 38.11574–86–5%, фторопластовая суспензия марки Ф-4Д –

5%) в виде пластин с площадью рабочей поверхности 2.0 см^2 ; 2) диоксидномарганцевые электроды, модифицированные путём катодной обработки в диметилформамидных растворах салицилатов РЗЭ; 3) соли: салицилаты лантаноидов – $\text{Ln}(\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO})_3$, перхлорат лития LiClO_4 ; 4) растворители: пропиленкарбонат ПК в смеси с диметоксиэтаном ДМЭ и диметилформамид ДМФ.

Модифицирование MnO_2 -электрода лантаном и его аналогами осуществляли путём катодной обработки при $E = -2.9 \text{ В}$. Время обработки варьировали от 15 до 60 мин. Поверхность MnO_2 -электрода перед каждым опытом очищали спиртом и сушили на воздухе в течение 5 минут. Электроды из MnO_2 и соответственно, из $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ перед литированием ополаскивали в 0.8 М растворе LiClO_4 в смеси ПК + ДМЭ (1 : 1). Катодную обработку вели в течение 1 ч при $E = -2.9 \text{ В}$ в свежей порции этого же раствора. В качестве вспомогательного электрода ($S = 1 \text{ см}^2$) использовали электрод из алюминиевой фольги 99.99% (А99, ГОСТ 11069-74) толщиной 100 мкм, который предварительно обрабатывали по методу катодного внедрения при потенциале $E = -2.9 \text{ В}$ в течение 1 ч в 0.8 М LiClO_4 в смеси ПК + ДМЭ (1 : 1). При катодном внедрении лития потенциал Li_xMnO_2 - и $\text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электродов контролировали с помощью неводного хлоридсеребряного электрода (ХСЭ) в 0.8 М LiClO_4 в смеси ПК + ДМЭ (1 : 1 об.), насыщенном LiCl или соответственно LnCl_3 . Потенциал Li^+/Li -электрода относительно ХСЭ равен -2.85 В . Исследование влияния потенциала модифицирования MnO_2 -электрода лантаном на его последующее электрохимическое поведение в LiClO_4 электролите было проведено в интервале потенциалов от -2.0 до -2.9 В с шагом сканирования 0.1 В .

Исследование влияния температуры как на стадии получения $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$, так и на стадии его обработки в растворе LiClO_4 было проведено в диапазоне температур от $+40$ до -20°C . На первом этапе электроды

из $La_yMn_{1-y}O_2$, полученные обработкой в растворе салицилата лантана при $E_k = -2.9$ В в течение 30 мин в указанном интервале температур, подвергали затем катодной обработке в 0.8 М $LiClO_4$ в смеси ПК+ДМЭ (1 : 1) при $E_k = -2.9$ В при температуре 20°C.

Во второй серии опытов MnO_2 -электроды модифицировали лантаном при постоянной температуре (20°C), а затем подвергали катодной обработке в растворах 0.8 М $LiClO_4$ в смеси ПК+ДМЭ (1 : 1) различной температуры при $E_k = -2.9$ В. Для исследования состава образующихся фаз использовали методы ВИМС (МИ-1305, СССР), рентгенофазовый анализ и сканирующую электронную микроскопию. Для определения диффузионно-кинетических параметров формируемых плёночных электродов начальные участки i, t -кривых, отвечающие стадии образования твёрдого раствора внедряющихся ионов в материале электрода, перестраивали в координатах $i - \sqrt{t}$, $i - 1/\sqrt{t}$ и по угловым коэффициентам наклона определяли константу внедрения k_B как отношение $\Delta i/\Delta(1/\sqrt{t})$ и соответственно произведение $C\sqrt{D}$. Путём экстраполяции зависимости i , \sqrt{t} на ось ординат (i) определяли величину $i(0)$, отвечающую скорости стадии собственно акта электрохимического внедрения. Потенциодинамическое циклирование вели в интервале потенциалов от -1.0 до -4.5 В. При циклировании, кроме того, была использована смешанная методика: интеркалирование лития вели при $E_k = -2.9$ В в течение 1 ч, а затем разряжали $Li_xLa_yMn_{1-y}O_2$ -электроды постоянной плотностью тока 0.05 mA/cm^2 до $E_p = 0,0$ В.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Если учесть, что потенциалы разряда Ln^{3+} и Li^+ лежат в области высоких отрицательных значений ($E^\circ_{La/La^{3+}} = -2.52$ В; $E^\circ_{Li/Li^+} = -3.04$ В), по сравнению с $E^\circ_{MnO_2/Mn^{3+}}$ можно ожидать, что определяющими при формировании фаз внедрения будут размеры внедряющихся атомов и стабильность их электронных структур. Срав-

нение катодных хроноамперограмм MnO_2 -электрода в растворах салицилатов РЗЭ (рис. 1) показывает, что при установлении стационарного состояния ($t \geq 15$ мин)

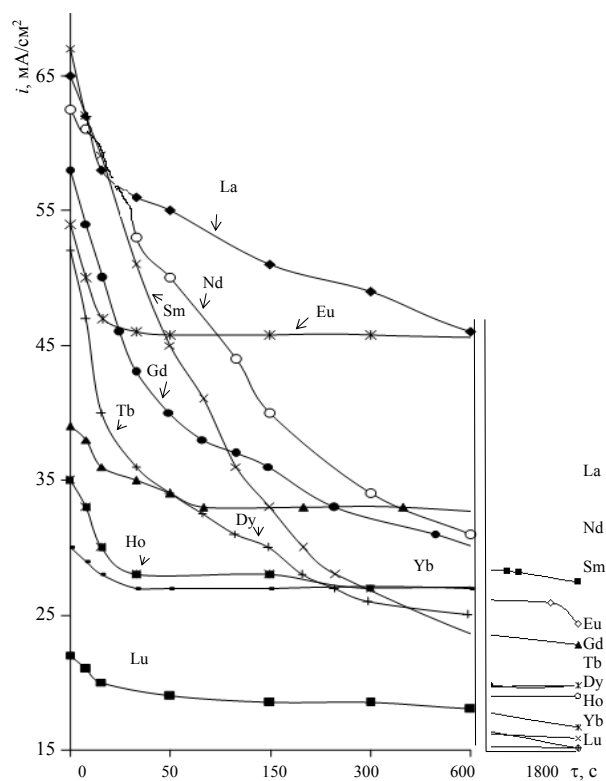


Рис. 1. Хроноамперограммы процесса внедрения лантаноидов в MnO_2 -электрод при $E = -2.9$ В в течение 0.5 ч

Fig. 1. It curves introduction lanthanides in MnO_2 electrode at $E = -2.9$ wV within 0.5 h

плотности тока катодного внедрения европия Eu, диспрозия Dy, лютеция Lu, итербия Yb, тербия Tb, стоящих в ряду РЗЭ после гадолиния, близки по величине и не превышают 20 ± 2 mA/cm^2 . В отличие от перечисленных для РЗЭ до гадолиния Gd: Sm, Ho, Nd, La стационарная плотность тока заметно возрастает, однако остаётся в пределах от ≈ 23 до 28 mA/cm^2 . Анализ кинетических характеристик k_B , $C_{Ln}\sqrt{D_{Ln}}$, $i(0)$, представленных в табл. 1, показал, что в ряду РЗЭ (La, Nd, Ho, Sm, Gd, Tb, Yb, Lu, Dy, Eu) от лантана (La) до гадолиния (Gd) имеет место последовательное уменьшение константы внедрения $k_B = \Delta i/\Delta(1/\sqrt{t})$, диффузионной составляющей процесса $C_{Ln}\sqrt{D_{Ln}}$

Таблица 1 / Table 1

Зависимость кинетических характеристик $\text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электродов от положения элемента Ln в ряду РЗЭ
 The dependence of kinetic characteristics of $\text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -electrodes, the position of the element Ln in a number of rare earth

Параметры	Элементы									
	La	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Yb	Lu
$k_{\text{BLn}} = \Delta i / \Delta(1/\sqrt{t})$, МА·см ⁻² ·с ^{1/2}	0.16	0.08	0.09	0.07	0.05	0.051	0.049	0.052	0.05	0.047
$C_{\text{Ln}} \sqrt{D_{\text{Ln}}}$, моль· ·см ⁻² ·с ^{-1/2} · 10 ⁻⁵	9.7	4.8	5.2	4.3	3.15	3.10	2.9	3.13	3.15	2.9
$i(0)$, МА/см ²	67	65	62.5	58	52	48	46	46	46	46
Валентное состояние	III	III	III	(II)III	III	III (IV)	(II) III	III	III	(II) III

и плотности тока разряда $i(0)$. После гадолиния (Gd) вплоть до европия (Eu) кинетические характеристики в пределах ошибки эксперимента сохраняют постоянное значение. Это связано с отсутствием валентных электронов на d -подуровне Eu в цериевой подгруппе и Yb в тербиевой подгруппе. Последние обеспечивают модифицированному MnO_2 -электроду наиболее высокие отрицательные значения $E_{6/\tau}$. Бестоковые хронопотенциограммы (рис. 2), как и потенциостатические кривые (см. рис. 1), имеют две задержки во времени, что может быть связано с изменением валентного состояния внедрённого РЗЭ в модифицированном $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электроде вследствие протекания твердофазной реакции в объёме фазы $\text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ через две стадии: перезарядки ионов Ln^{3+} на поверхности ($\text{Ln}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Ln}^{2+}$) и последующего разряда до $\text{Ln}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ln}^0$, или $y\text{La}^{2+} + 2ye^- + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$.

Это получило своё подтверждение в результатах сканирующей микроскопии, рентгенофазового анализа и вторичной масс-спектрометрии ионов (рис. 3–4), показавших появление РЗЭ (на примере лантана) в составе MnO_2 и соответственно перераспределение компонентов (La, Mn, O) в составе материала электрода в атомных процентах.

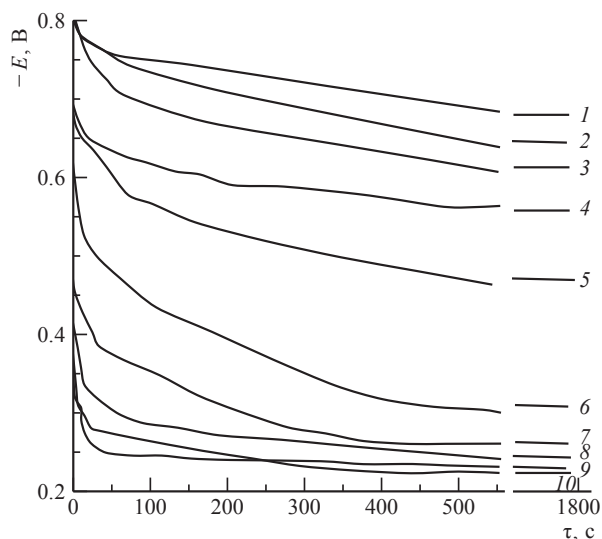


Рис. 2. Бестоковые хронопотенциограммы $\text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электродов в 0.5 М растворах салицилатов РЗЭ: 1 – La, 2 – Nd, 3 – Sm, 4 – Eu, 5 – Gd, 6 – Tb, 7 – Dy, 8 – Ho, 9 – Yb, 10 – Lu

Fig.2. Currentless chronopotentiometry $\text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ electrodes in 0.5 M solutions of salicylates rare earth: 1 – La, 2 – Nd, 3 – Sm, 4 – Eu, 5 – Gd, 6 – Tb, 7 – Dy, 8 – Ho, 9 – Yb, 10 – Lu

При этом прослеживается явная зависимость свойств $\text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электродов от положения Ln в цериевой или тербиевой подгруппе: как в одном, так и в другом случае для элементов, проявляющих только валентность 3, имеет место уменьшение отрицательного значения $E_{6/\tau}$ с увеличением порядкового номера элемента. Накладывает своё влияние и положение элемента в

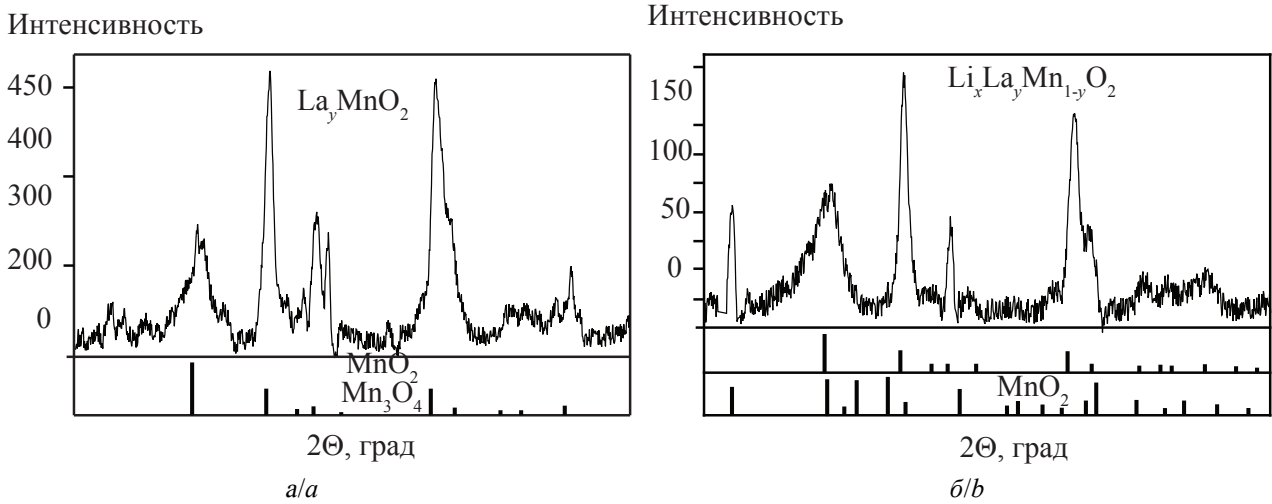


Рис. 3. ВИМС образцов электродных материалов, снятых на спектрометре Rigaku ФМАХ 2200/РС:
a – $La_yMn_{1-y}O_2$, *б* – $Li_xLa_yMn_{1-y}O_2$

Fig.3. SIMS sampels: *a* – $La_yMn_{1-y}O_2$, *b* – $Li_xLa_yMn_{1-y}O_2$, shot on spectometry Rigaku ФМАХ 2200/РС

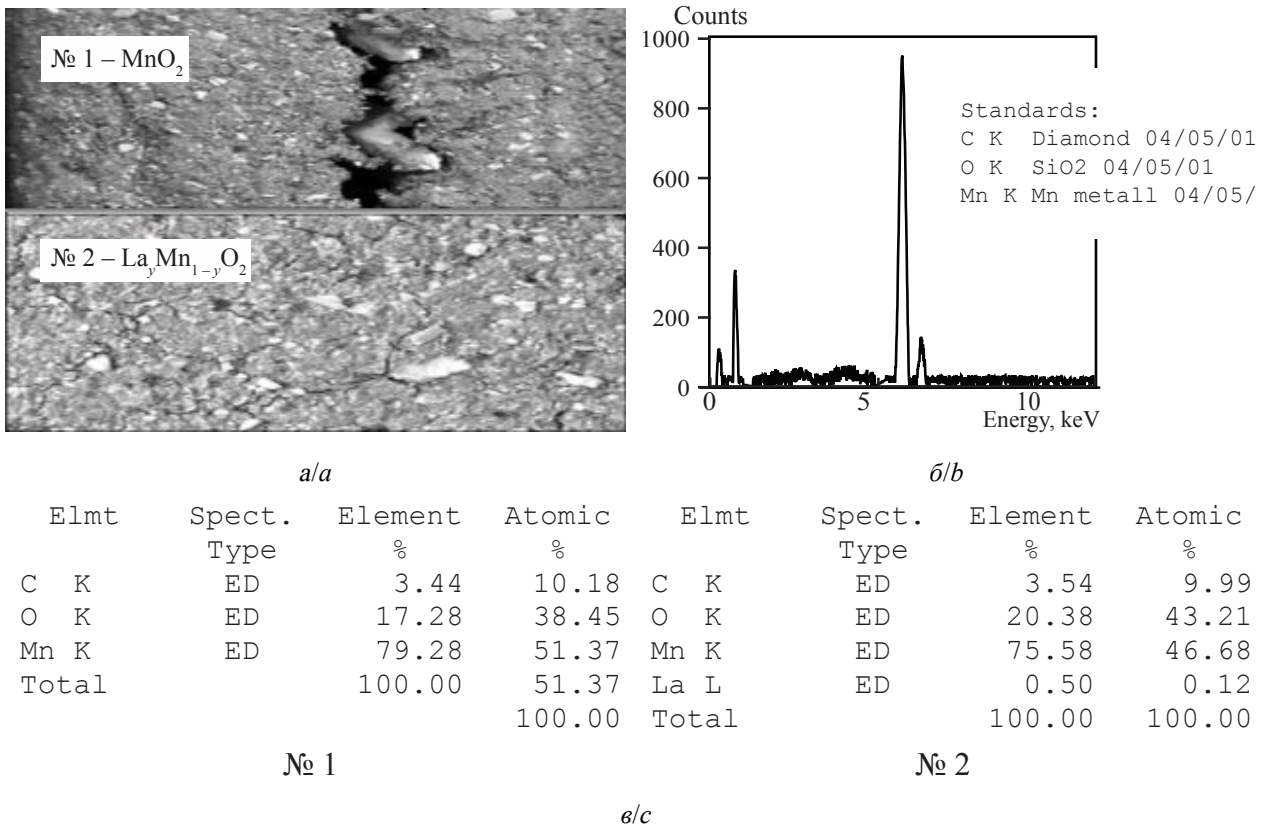


Рис. 4. Результаты анализа морфологии и элементного состава электродных материалов: *a* – микрофотографии поверхности образцов исходного MnO_2 (№ 1) и образца MnO_2 , обработанного в растворе салицилата лантана (№ 2); *б* – спектр характеристического излучения исходного MnO_2 электрода; *в* – элементный состав в атомных % исходного MnO_2 (№ 1), и образца MnO_2 , обработанного в растворе салицилата лантана (№ 2)

Fig. 4. X-ray diffraction: *a* – Micrograph of the surface of the samples of the original MnO_2 (№ 1), and MnO_2 sample treated in the solution of lanthanum salicylate (№ 2); *b* – spectrum of the characteristic radiation of the original MnO_2 electrode; *c* – elemental composition in atomic % of the initial MnO_2 (№ 1), and sample MnO_2 processed in salicylate solution lanthanum (№ 2)

ряду РЗЭ относительно гадолиния: бестоковые хронопотенциограммы для манганитов Tb, Dy, Ho, Yb, Lu лежат близко к друг другу.

При циклировании в потенциодинамическом режиме после реверса потенциала плотность тока на $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электродах в точке реверса снижается (рис. 5), сужается петля гистерезиса в следующей последовательности: $\text{Gd} \gg \text{Nd} \gg \text{Lu} \gg \text{La} \gg \text{Ho} \gg \text{Eu} \gg \text{Yb} \gg \text{Tb} \gg \text{Sm}$ и для элементов, расположенных в периодической системе после гадолиния, практически отсутствует, а влияние потенциала на плотность тока проявляется очень слабо.

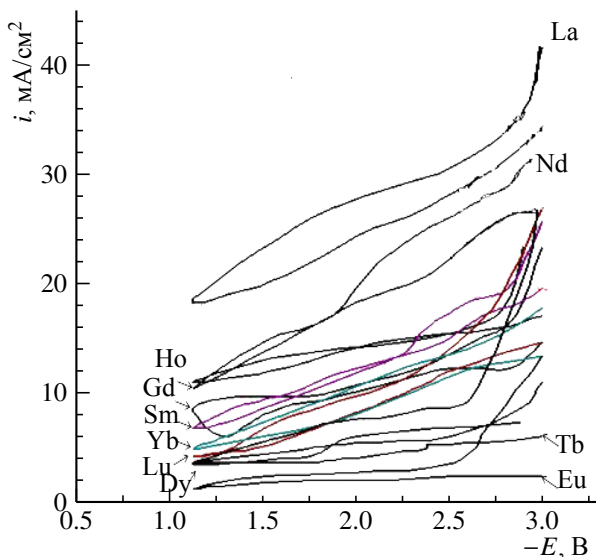


Рис. 5. Циклические потенциодинамические кривые $\text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электродов при $V_p = 40$ мВ/с в 0.5 М растворе салицилата РЗЭ в ДМФ

Fig. 5. Cyclic potentiometric curves $\text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ electrodes at $V_p = 40$ mV/c in 0.5 m solution of salicylate of rare earth in DMF

При исследовании влияния потенциала на кинетику процесса интеркалирования лантана в MnO_2 -электрод было обнаружено, что на начальном этапе поляризации в течение первых 5–50 с i, t -кривые фиксируют минимум плотности тока (рис. 6). Глубина его примерно одинакова и лежит в области значений токов от 10 до 30 mA/cm^2 , но время его появления и момент выхода i, t -кривой на предельное постоянное значение плотности тока i зависят не только

от природы РЗЭ, но и от величины потенциала. Зависимость от потенциала положения точки минимума на i, t -кривой имеет периодический характер (см. рис. 6). Таким образом, ход i, t -кривых указывает, что на электроде протекает процесс фазообразования и можно назвать, по крайней мере, две области, различающиеся степенью интеркалирования РЗЭ в MnO_2 -электрод – это область – (2.0...2.4) В и (2.4...2.9) В. Характерно, что во второй области потенциалов (–2.4...–2.9 В) стационарное состояние на электроде устанавливается намного медленнее, а минимум на i, t -кривых становится более размытым.

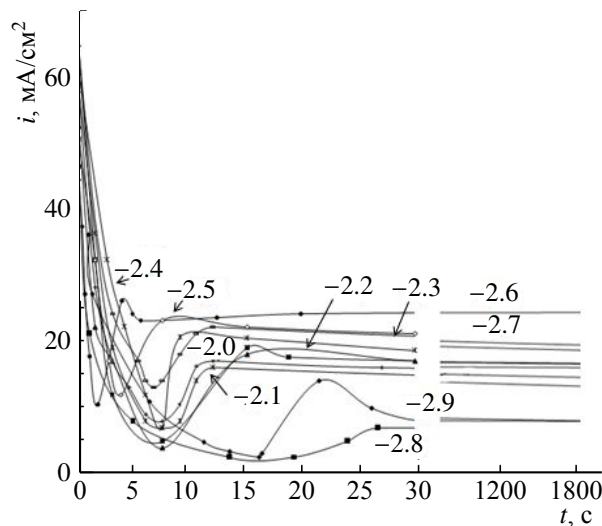


Рис. 6. Потенциостатические кривые La_yMnO_2 -электродов в растворах 0.5 М салицилата лантана в ДМФ при потенциалах E (от –2.0 до –2.9) В

Fig. 6. Potentiostatic curves La_yMnO_2 in solutions of 0.5 M lanthanum salicylate in DMF at the potentials E (–2.0 to –2.9) V

Анализ зависимости k_B и $i(0)$ от потенциала (табл. 2) показал, что для $i(0)$ она близка к линейной, но при смещении потенциала в отрицательную сторону в области $E = (-2.4...-2.6)$ В характеризуется з-образным переходом. Это согласуется с высказанным выше предположением о протекании двух стадий разряда, характеризующихся различными значениями $i(0)$.

Изучение кинетики процесса интеркалирования – деинтеркалирования лантана из растворов салицилата лантана при

Таблица 2 / Table 2

Зависимость кинетических характеристик $La_yMn_{1-y}O_2$ -электродов от потенциала
The dependence of kinetic characteristics of $La_yMn_{1-y}O_2$ from potential

Характеристики	E, В									
	-2.9	-2.8	-2.7	-2.6	-2.5	-2.4	-2.3	-2.2	-2.1	-2.0
$k_{BLa} = \Delta i / \Delta(1/\sqrt{t})$, МА·см ⁻² ·с ^{1/2}	33.3	28.6	33.3	32.2	33.8	25	29	33.3	31.46	31.8
$C_{La} \sqrt{D_{La}}$, моль· ·см ⁻² ·с ^{-1/2} · 10 ⁻⁵	20.3	17.4	20.3	19.6	20.6	15.25	17.43	20.3	19.19	19.4
$i(0)$, МА/см ²	65	54	55	64	56	46	72	74	70	69

различных температурах (рис. 7, табл. 3) показало, что в диапазоне температур +40...-20°C влияние температуры на процесс интеркалирования лантана, так и на

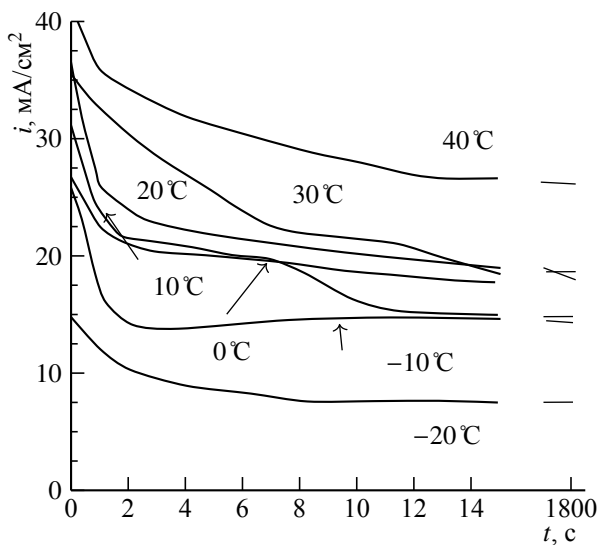


Рис. 7. Влияние температуры на скорость внедрения лантана в MnO_2 -электроды при $E = -2.9$ В в растворе салицилата лантана

Fig. 7. The effect of temperature on the speed of introduction of lanthanum MnO_2 electrode at $E = -2.9$ V salicylate solution lanthanum

последующей стадии интеркалирования лития, столь незначительно, что им можно пренебречь: плотность тока колеблется в пределах от ~45 МА/см² на начальном этапе поляризации до 10 МА/см² при установлении стационарного состояния и при более длительной поляризации не меняется. Такое явление характерно для реакций, протекающих в твёрдой фазе без разрушения кри-

сталлической решётки. Аналогичная картина наблюдалась и для последующего процесса внедрения лития (рис. 8, табл. 4).

Таблица 3 / Table 3

Зависимость кинетических характеристик $La_yMn_{1-y}O_2$ -электродов от температуры раствора 0.5 М салицилата лантана в ДМФ ($E_k = -2.9$ В)

The dependence of kinetic characteristics of $La_yMn_{1-y}O_2$ -electrodes to the temperature of a solution of 0.5 M lanthanum salicylate in DMF ($E_k = -2.9$ V)

Характеристики	T, °C						
	-20	-10	0	10	20	30	40
$k_{BLa} = \Delta i / \Delta(1/\sqrt{t})$, МА·см ⁻² ·с ^{1/2}	156	148	83	126	222	233	141
$C_{La} \sqrt{D_{La}}$, моль·см ⁻² · ·с ^{-1/2} · 10 ⁻⁵	94	88	50	106	133	140	84.56
$i(0)$, МА/см ²	32	29	18	41	40	36	32

С увеличением температуры градиент концентрации ионов лития резко возрастает, снижается их концентрация у поверхности и начинает преобладать влияние процессов массопереноса в твёрдой фазе, скорость которых определяется степенью дефектности поверхностного слоя образующегося $Li_xLa_yMn_{1-y}O_2$ -электрода и при установлении стационарного состояния лежит в пределах плотности тока (20 ± 5) МА/см². Бестокковые хронопотенциограммы $Li_xLa_yMnO_2$ -электродов сохраняют ступенеобразный ход при всех температурах и не зависят от по-

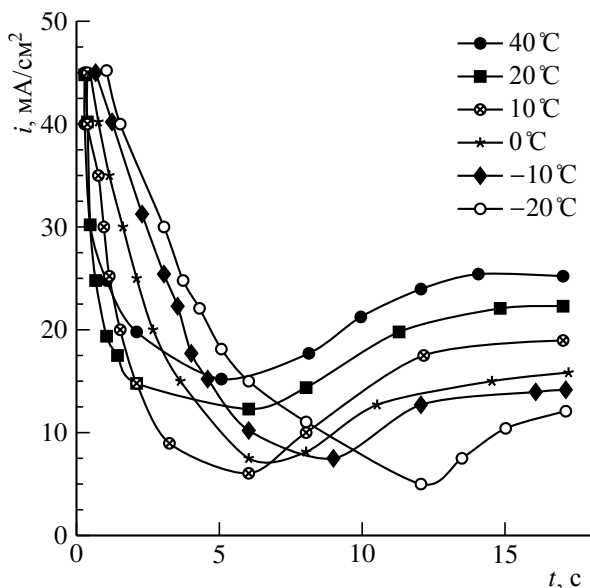


Рис. 8. Влияние температуры на скорость внедрения лития в $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электроды при $E = -2.9$ В в растворе LiClO_4 (ПК+ДМЭ)

Fig. 8. The effect of temperature on the rate of adoption of lithium in $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ for $E = -2.9$ V a solution of LiClO_4 in (PC+DME)

Таблица 4 / Table 4

Зависимость кинетических характеристик $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электродов от температуры 0.8 М раствора LiClO_4 (ПК+ДМЭ) при $E_k = -2.9$ В

The dependence of kinetic characteristics of $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ electrodes by temperature 0.8 M solution LiClO_4 (PC+DME) with $E_k = -2.9$ V

Характеристики	$T, ^\circ\text{C}$					
	-20	-10	0	10	20	40
$k_{\text{BLi}} = \Delta i / \Delta \sqrt{t}$, $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{1/2}$	3.1	9	6	8.4	5	4.4
$C_{\text{Li}} \sqrt{D_{\text{Li}}}$, моль $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{-1/2} \cdot 10^{-5}$	189	549	366	513	305	266
$i(0)$, mA/cm^2	17.5	30.5	35	40	41	44

следовательности термообработки. Однако в растворах LiClO_4 различной температуры (предварительная обработка в растворе салицилата лантана велась при 20°C) бестоковые хронопотенциограммы лежат в области менее отрицательных значений потенциала от -0.8 до -0.1 В, в то время как при варьировании температуры на стадии внедрения лантана устанавливаются более отрицательные значения $E_{6/T}$ $\text{Li}_x\text{La}_y\text{MnO}_2$ -электродов

(от -1.3 до -0.5 В). Это может быть связано с образованием разных по стехиометрическому составу фаз.

Разрыхление структуры на этапе предобработки в растворах салицилата лантана вследствие внедрения лантана не сопровождается сколько-нибудь значительным тепловыделением. Бестоковые хронопотенциограммы как $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$, так и $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электродов сохраняют ступенеобразный ход (см. рис. 2, рис. 9) при всех температурах и не зависят от последовательности термообработки.

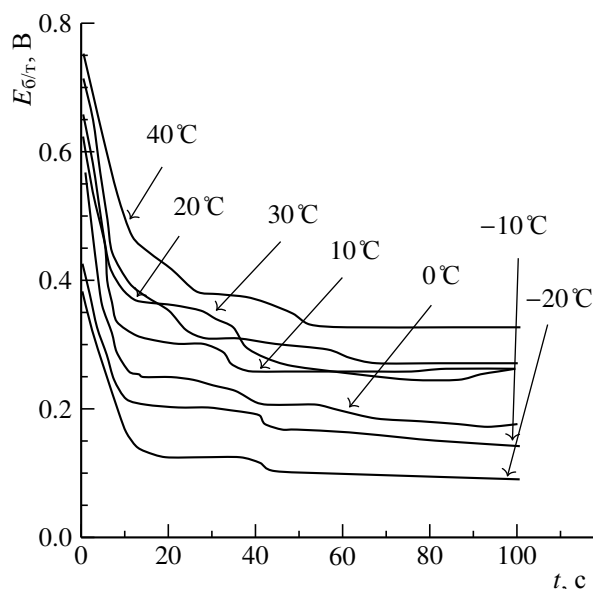


Рис. 9. Бестоковые хронопотенциограммы $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электродов в 0.8 М LiClO_4 (ПК+ДМЭ = 1 : 1)

Fig. 9. Currentless chronopotentiometry $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ electrodes in 0.8 M LiClO_4 (PC+DME = 1 : 1)

Установлено, что модифицированные $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электроды работоспособны в диапазоне температур от -20 до $+40^\circ\text{C}$. При работе в стационарном режиме плотность тока лежит в пределах $40\text{--}20$ mA/cm^2 . С увеличением времени внедрения лантана от 30 до 60 мин она снижается до 10 mA/cm^2 вследствие накопления лантана в MnO_2 -электроде и соответственно увеличения степени заселённости вакансий в кристаллической решётке MnO_2 .

Циклирование электродов из $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ (рис. 10) в растворе LiClO_4 с уменьшающейся скоростью развёртки показывает, что ниже $V_p = 40$ мВ/с процесс растворения – внедрения лития практически переходит в стационарный режим. Этому способствуют накопление продуктов внедрения в более глубоких слоях электрода по мере увеличения числа циклов и уменьшения скорости развёртки потенциала, т. е. увеличения времени внедрения лития на соответствующем цикле.

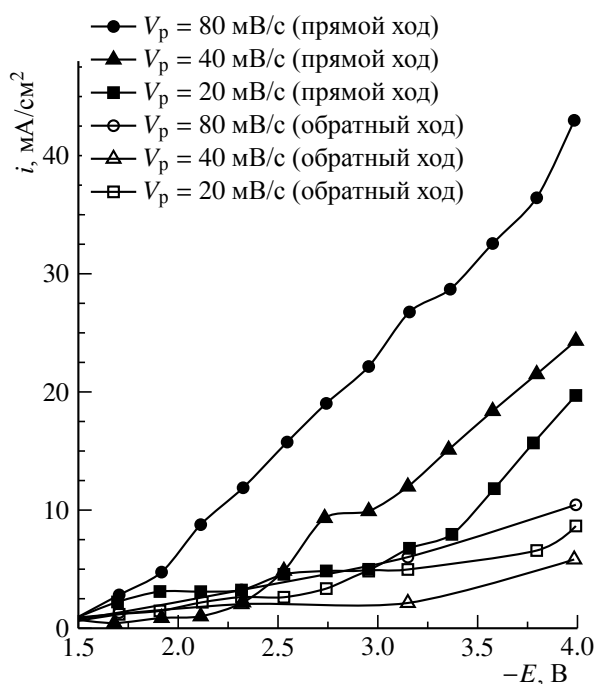


Рис. 10. Циклические потенциодинамические кривые $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электродов в растворе 0.8 M LiClO_4 (ПК+ДМЭ) $t_b(\text{La}) = 30$ мин

Fig. 10. Cyclic potentiometric curves $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ electrode in a solution of 0.8 M LiClO_4 (PC+DME), $t_{in}(\text{La}) = 30$ min

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено изменение диффузионно-кинетических характеристик модифицированных MnO_2 -электродов в зависимости от природы РЗЭ, времени, потенциала и температуры обработки.

Впервые показано активирующее влияние лантана и его аналогов на электро-

химические свойства модифицированных $\text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -электродов и их способность к интеркалированию – деинтеркалированию Ln^{3+} с высокой степенью обратимости электрода в широкой области потенциалов (-1.0 до -4.0 В), температур (-20 до $+40^\circ\text{C}$) и длительности поляризации.

Впервые обнаружено, что катодное внедрение лантана протекает в две стадии: на первой ионы Ln^{3+} восстанавливаются (перезаряжаются) до состояния Ln^{2+} ; на второй ионы Ln^{2+} внедряются в структуру MnO_2 , образуя манганиты лантана или его аналогов LnMnO_3 , структура которого обеспечивает высокую проводимость по ионам лантанидов и лития.

Впервые установлено, что изменение кинетических характеристик процесса интеркалирования – деинтеркалирования лантанидов, а также последующего процесса интеркалирования – деинтеркалирования лития обусловлено особым распределением электронов на магнитных подуровнях $4f$ -уровня: с увеличением порядкового номера Ln вплоть до гадолиния (Gd) и затем по мере удаления от гадолиния (Gd) к лютецию (Lu) происходит симметричное повторение свойств, но более слабо выраженное. Это касается как стадии перезарядки ионов $\text{Ln}^{3+} \leftrightarrow \text{Ln}^{2+}$, так и стадии внедрения ионов Ln^{2+} в подрешётку марганца $y\text{La}^{2+} + 2e^- + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Ln}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$, и согласуется с обнаружением на зависимостях константы внедрения k_b и плотности тока $i(0)$ от потенциала ($E - i(0)$ и $E - k_b$) при достижении «граничного» потенциала $E_K \approx -2.6$ В (относительно ХСЭ) излома и изменения величины угловых коэффициентов наклона $\Delta E/\Delta i(0)$ и $\Delta E/\Delta k_b$.

Обнаружено две области потенциалов, различающихся тенденцией к изменению величин k_b , $C_{\text{Ln}} \sqrt{D_{\text{Ln}}}$ и $i(0)$: при смещении потенциала от -2.9 до -2.5 В просматривается тенденция к их уменьшению, при дальнейшем смещении до -2.0 В тенденция к их увеличению.

Установлено влияние температуры и длительности внедрения лантана на процесс последующего интеркалирования лития.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попова С. С., Францев Р. К., Гусева Е. С. Влияние природы редкоземельного металла на кинетику электрохимических процессов на MnO_2 -электродах в апротонных органических растворах // Электрохим. энергетика. 2011. Т. 11, № 2. С. 108–111.
2. Францев Р. К., Попова С. С., Гусева Е. С. Электрохимическое интеркалирование MnO_2 -электрода в апротонных органических растворах солей редкоземельных элементов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54, № 5. С. 94–98.
3. Ёи Т.-Ф., Ли Ч. Я., Жу Я.-Р., Жу Р.-С., Шу Ж. Кинетика электрохимической интеркаляции ионов лития для получения катодного материала – шпинели $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ // Электрохимия. 2010. Т. 46, № 2. С. 236–242.
4. Jang Chang-chung, Li Sheng-Xian, Shi Zhong, Shi Zhong, Yang Hang-Xi. Charge – discharge characteristics of composite MnO_2 cathode doped with metal oxides // 6th Jnt. Meet. Lithium Batteries. : Extend. Abstr. and Program. Münster, 1992. P. 315–317.
5. Valand T., Nilsson G. The influence of F^- ions on the electrochemical reactions on oxide-covered Al // Corrosion Science. 1977. Vol. 17. P. 449–459.
6. Францев Р. К., Гусева Е. С., Попова С. С. Синергетические эффекты на $\text{La}_y\text{MnO}_{2-\delta}\text{C}_{60}\text{F}_8$ – электродах при катодной обработке в апротонных органических растворах солей лития // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: материалы XI Междунар. конф. Новочеркасск: Изд-во ЮРГТУ (НПИ), 2010. С. 98–101.

REFERENCES

1. Popova S. S., Frantsev R. K., Guseva E. S. Vliyanie prirodi redkozemel'nogo metalla na kinetiku electrochimicheskikh prozessov na MnO_2 -electrodah v aprotonnih organicheskikh rastvorah. [The earth rare metal nature influence on electrochemical processes on MnO_2 -electrode in aprotic organic solutions] *Electrochimicheskaja energitica* [Electrochemical Energetics], 2011, vol. 11, no. 2, pp. 108–111 (in Russian).
2. Frantsev R. K., Popova S. S., Guseva E. S. Electrochimicheskoe intercalirovanie MnO_2 -electroda v aprotonnih organicheskikh rastvorah solej redkozemel'nih elementov. Izvestija vishih ucheb'nykh zavedenij [Electrochemical intercalation of the MnO_2 electrode in aprotic organic solutions of rare earth salts]. *Chemia i chemicheskaja tehnologija* [Chemistry and Chemical Technology], 2011, vol. 54, no. 5, pp. 94–98 (in Russian).
3. Yi T.-F., Li Ch. Ya., Gu Ya.-R., Gu R.-S., Chu G. Kinetika electrochimicheskoy intercaljazii ionov litija dlja poluchenija katodnogo materiala- chpineli $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [Electrochemical intercalation kinetics of lithium ions for spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathode Material]. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2010, vol. 46, no. 2, pp. 236–242 (in Russian).
4. Jang Chang-Chung, Li Sheng-Xian, Shi Zhong, Shi Zhong, Yang Hang-Xi. Charge-discharge characteristics of composite MnO_2 cathode doped with metal oxides. 6th Jnt. Meet. Lithium Batteries. Extend. Abstr. and Program. Münster, 1992. P. 315–317.
5. Valand T., Nilsson G. The influence of F^- ions on the electrochemical reactions on oxide-covered Al. *Corrosion Science*, 1977, vol. 17, pp. 449–459.
6. Frantsev R. K., Guseva E. S., Popova S. S. Sinergeticheskie efekty na $\text{La}_y\text{MnO}_{2-\delta}\text{C}_{60}\text{F}_8$ – elektrodakh pri katodnoi obrabotke v aprotonnykh organicheskikh rastvorakh solei litiya [Synergetic effects on $\text{La}_y\text{MnO}_{2-\delta}\text{C}_{60}\text{F}_8$ -electrodes under cathodic treatment in aprotic organic solutions of lithium salts]. *Fundamental problems of energy conversion in lithium Electrochemical systems: materials XI Intern. Conf. [Fundamentalnie problemi preobrazovanija energiy v litievih electrochimicheskikh sistemah: XI Megdunar. konf.]*, Novoche'rkarsk, YPGTU (NPI) Publ., 2010, pp. 98–101 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Гусева Екатерина Станиславовна – кандидат химических наук, докторант кафедры «Химическая технология», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: 8(9378) 19-37-48, e-mail: kett-lada@mail.ru

Попова Светлана Степановна – доктор химических наук, профессор кафедры «Химическая технология», Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: 8(9378) 19-37-48, e-mail: tep@techn.sstu.ru

УДК 544.6+621.3

**ОКИСЛЕНИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ
НА НАНОСТРУКТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ ПЛАТИНЫ,
ПАЛЛАДИЯ, НАНОТРУБОК И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ**

А. А. Михайлова, Е. К. Тусеева, В. И. Жилов, О. А. Хазова[✉], А. М. Скундин

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119071, Россия, Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4*

[✉]E-mail: okhazova@mail.ru

Поступила в редакцию 24.03.17 г.

Исследована кинетика анодного окисления муравьиной кислоты на электродах, содержащих композиты платины и палладия с полиэлектролитами, различающимися природой функциональных групп. Такие композиты, полученные методом ионного обмена, были нанесены на подслои из одностенных углеродных нанотрубок. Изучены следующие полиэлектролиты: хлорид полидиаллилдиметиламмония (PDDA), полиэтиленимин (PEI), полистиросульфоновая кислота (PSS) и полиакриловая кислота (PAA). Установлено, что введение полиэлектролитов не приводит к принципиальному изменению механизма анодного процесса, но влияет на соотношение скоростей отдельных параллельных стадий. Наибольшие скорости окисления муравьиной кислоты отмечены на композитах платины с PDDA и палладия с PSS.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, полиэлектролиты, окисление муравьиной кислоты, платина, палладий.

**ELECTROOXIDATION OF FORMIC ACID AT NANOSTRUCTURAL CATALYSTS ON THE BASE
OF COMPOSITES OF NANOTUBES, POLYELECTROLYTES, PLATINUM AND PALLADIUM**

Alla A. Mikhailova, ORCID: 0000-0002-0624-0227, amikh40@mail.ru
Elena K. Tuseeva, ORCID: 0000-0003-2154-8190, elenatusseeva@mail.ru
Valerii I. Zhilov, ORCID: 0000-0002-6013-7936, zhilov@igic.ras.ru
Ol'ga A. Khazova[✉], ORCID: 0000-0003-3155-6661, okhazova@mail.ru
Alexander M. Skundin, ORCID: 0000-0001-7627-5703, askundin@mail.ru

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

Received 24.03.17

A kinetics of formic acid anodic oxidation at electrodes consisting from composites of platinum and palladium with polyelectrolytes is studied. Various polyelectrolytes studied have different functional groups. The composites were prepared via ionic exchange, and were supported at single walled carbon nanotubes. The following polyelectrolytes were studied: polydiallyldimethylammonium chloride (PDDA), polyethylene imine (PEI), polystyrene sulfonic acid (PSS) and polyacrylic acid (PAA). It was found that introduction of polyelectrolytes does not results in principal alteration of anodic process mechanism, but effects upon rated of separate parallel steps. The composites of Pt with PDDA and Pd with PSS were happen to be the most active.

Key words: carbon nanotubes, polyelectrolytes, formic acid oxidation, platinum, palladium.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-1-29-36

ВВЕДЕНИЕ

Реакция анодного окисления муравьиной кислоты привлекает особое внимание, поскольку, во-первых, муравьиная кислота рассматривается как перспективное жид-

кое топливо для топливных элементов и, во-вторых, эта реакция представляет собой идеальный модельный процесс для исследований в области электрокатализа. Механизм анодного окисления муравьиной кислоты на платине и других благородных ме-

таллах был предметом многочисленных исследований во второй половине прошлого века (см., например, [1–3]). К настоящему времени общепризнано, что анодное окисление муравьиной кислоты протекает по механизму хемосорбции с дегидрированием, причём образующиеся при дегидрировании хемосорбированные частицы могут иметь разную энергию хемосорбционной связи и условно могут быть разделены на легкоокисляющиеся и трудноокисляющиеся. Последние являются своеобразным каталитическим ядом. Легкоокисляющиеся частицы взаимодействуют с хемосорбированным кислородом с образованием конечного продукта окисления – диоксида углерода и удаляются с поверхности. Точная стехиометрия хемосорбированных частиц остаётся до сих пор предметом дискуссии, но в первом приближении можно считать, что это частицы HCOO^* , окисление которых сопряжено с образованием одного электрона (окисляется, по сути, атом водорода). Таким образом, в общем виде анодное окисление муравьиной кислоты протекает по двум параллельным путям, из которых только один приводит к образованию конечных продуктов окисления. Кроме анодного процесса с образованием хемосорбированных частиц возможен также процесс каталитического разложения муравьиной кислоты с образованием диоксида углерода и молекулярного водорода, который также подвергается анодному окислению; важно, что при этом не образуются хемосорбированные частицы. Относительные скорости всех параллельных процессов зависят от природы анодного электрокатализатора. Так, окисление муравьиной кислоты на палладии протекает практически на 100% по механизму каталитического разложения и окисления молекулярного водорода. На платине в зависимости от предобработки поверхности соотношение скоростей всех трёх параллельных процессов может изменяться в широких пределах.

Большинство последних исследований окисления муравьиной кислоты было на-

правлено на создание всё более активных электрокатализаторов. Очевидный путь – это разработка наноматериалов (как правило, многокомпонентных), в том числе материалов на носителях [4–11]. Интересным и перспективным направлением является также разработка электрокатализаторов, в которых используются композиты благородных металлов с полиэлектролитами [12–21]. В наших работах [12, 13] исследованы электрокатализаторы, в которых на поверхность углеродных нанотрубок наносился тот или иной полиэлектролит, а затем методом ионного обмена с последующим восстановлением туда осаждались наночастицы платиновых металлов. В частности, было установлено, что в реакции анодного окисления метанола значительную каталитическую активность проявляют композиты платины, содержащие полиакриловую (PAA) и полистиролсульфоновую (PSS) кислоты, имеющие анионную функциональную группу. Окисление метанола на платине протекает также по механизму хемосорбции с дегидрированием и образованием прочносвязанных и слабосвязанных частиц. Повышенная активность упомянутых выше электрокатализаторов была связана с влиянием анионной группы полиэлектролита на электронную плотность в платине, что приводит к ускорению окисления прочно хемосорбированных частиц [13]. Этот эффект хорошо объясняется на основе теории функционала плотности (DFT) [22].

В настоящей работе исследован процесс анодного окисления муравьиной кислоты на аналогичных электродах, содержащих композиты платины и палладия с полиэлектролитами, различающимися природой функциональных групп.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимические измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке с рабочим электродом, который представлял собой торец стержня из стеклоглерода диаметром 3 мм, запрессованного в тефлон, на который наносился активный слой, вспо-

могательным электродом из платинированной платиновой сетки и ртутно-сульфатным электродом сравнения.

Первоначально торец стеклоуглеродного стержня зачищали, полировали и обезжиривали в концентрированном растворе едкого калия. Затем наносили суспензию одностенных углеродных нанотрубок (NT) в 15%-ном растворе нафiona в изопропиловом спирте с содержанием 1 г/л NT. Расчётное количество NT составляло 50 мкг/см². Изопропиловый спирт удаляли высушиванием на воздухе. В работе использовали одностенные углеродные нанотрубки высокой степени очистки с содержанием основного материала ~95 %. Способ получения NT, их очистка и свойства подробно описаны в работе [23]. Предполагалось, что нанесение нанотрубок облегчит последующее нанесение и удержание полиэлектролита на электроде за счет его π-π взаимодействия с основными графеновыми плоскостями нанотрубок.

Поверх нанотрубок наносили адсорбционный слой полиэлектролита с функциональными группами положительного или отрицательного заряда. Для этого электрод с нанесенными нанотрубками погружали в соответствующий раствор полиэлектролита в водном растворе 0.5 М H₂SO₄ + 0.5 М NaCl на 30 мин и тщательно промывали водой. Концентрация полиэлектролитов во всех случаях составляла 1 г/л. Были исследованы следующие полиэлектролиты: хлорид полидиаллилдиметиламмония (PDDA), полиэтиленимин (PEI), полистиролсульфоновая кислота (PSS) и полиакриловая кислота (PAA). PDDA и PEI положительно заряженные функциональные группы, PSS и PAA отрицательно заряженные функциональные группы. После нанесения полиэлектролита проводили осаждение платины или палладия. Для этого электроды с адсорбированным PDDA и PEI погружали на 5 мин в раствор, содержащий платину или палладий в анионной форме, соответственно 10⁻² М H₂PtCl₆ или 10⁻² М K₂Pd(NO)₂Cl₂ в 0.5 М H₂SO₄, а электро-

ды с PSS и PAA – в раствор, содержащий платину или палладий в катионной форме – соответственно 0.12 М Pt(NH₃)₄Cl₂ или 10⁻² М PdCl₂. Далее электрод промывали водой и восстанавливали в 0.1 М NaBH₄ в течение 5 мин при комнатной температуре. Эту процедуру повторяли до 10 раз. В дальнейшем электроды будут обозначены с указанием типа полиэлектролита и металла, например: Pt/NT/GC (платина, нанесенная на углеродные нанотрубки на стеклоуглероде), Pt/PDDA/NT/GC (платина, нанесенная на PDDA на углеродных нанотрубках на стеклоуглероде) и т. д.

Количество обменных платины и палладия определяли атомно-эмиссионным методом синдуктивно связанной плазмы (AES-IPC). Как правило, это были единицы мкг на электрод.

В работе все потенциалы приведены относительно обратимого водородного электрода в том же растворе (ОВЭ).

Для определения истинной площади поверхности платины проводили вольтамперометрические измерения в фоновом растворе (0.5 М H₂SO₄) при скорости развертки потенциала 10 мВ·с⁻¹ с предварительной активацией циклированием электрода в области потенциалов 0.0–1.0 В и оценивали количество электричества, соответствующее десорбции водорода в области потенциалов 0.4–0.0 В. Кроме того, истинную площадь поверхности платины измеряли по адсорбции меди из раствора 0.5 М CuSO₄ в 0.5 М H₂SO₄ [24]. В этом случае медь адсорбировали вблизи равновесного потенциала при 0.3 В, отмывали электрод и ячейку от раствора меди и окисляли адатомы меди в процессе медленного вольт-амперного импульса в растворе фона (0.5 М H₂SO₄). Разница между результатами при определении площади поверхности платины по адсорбции меди и по адсорбции водорода была незначительной. В случае палладия из-за существенной адсорбции водорода истинную поверхность определяли только по адсорбции меди. Предварительная активация про-

водилась циклированием электрода в области потенциалов 0.0–1.0 В.

Для характеристики механизма окисления муравьиной кислоты на образцах с платиной проводили измерения скорости дегидрирования в потенциостатическом режиме и измеряли вольтамперметрические кривые электрода в муравьиной кислоте при потенциале 0.4 В до полного спада тока. Поскольку на электродах с распределёнными по глубине параметрами нельзя применять быстрые потенциодинамические импульсы, вольт-амперные кривые снимали со скоростью $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Кроме того, оценивали относительное заполнение поверхности электрода хемосорбированными частицами по разности количества электричества, соответствующего адсорбции водорода в фоновом растворе и в растворе, содержащем муравьиную кислоту.

Зависимости стационарных токов окисления муравьиной кислоты от потенциала измеряли в растворе 0.1 М HCOOH в 0.5 М H_2SO_4 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены вольтамперограммы окисления хемосорбированных частиц муравьиной кислоты на Pt/NT/GC и нанокompозитах с полиэлектролитами Pt/PDDA/NT/GC и Pt/PSS/NT/GC, а также на Pd/NT/GC. Как видно из рисунка, присутствие в композите полиэлектролитов не влияет на общий характер зависимостей (кривые 1–3), что является косвенным доказательством неизменности механизма протекающих процессов.

На рис. 2 представлены стационарные кривые окисления муравьиной кислоты на всех исследованных композитах платины (токи отнесены к единице электрохимически активной поверхности). Как видно из рисунка, наибольшие токи, превышающие в 4–5 раз токи на композитах платины с другими полиэлектролитами, наблюдаются на Pt/PDDA/NT/GC. Следует отметить, что в случае окисления метанола

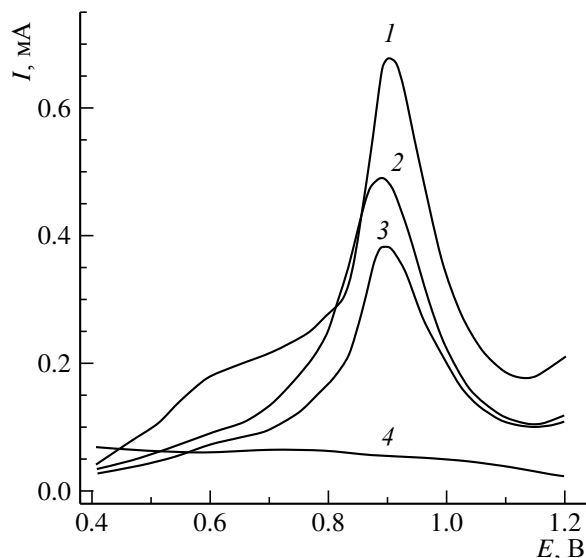


Рис. 1. Токи окисления адсорбированной 0.1 М HCOOH в 0.5 М H_2SO_4 на композитах: Pt/PDDA/NT/GC (1), Pt/PSS/NT/GC (2), Pt/NT/GC (3) и Pd/NT/GC (4)

Fig. 1. The currents of oxidation adsorbed 0.1 M HCOOH in 0.5 M H_2SO_4 on composites: Pt/PDDA/NT/GC (1), Pt/PSS/NT/GC (2), Pt/NT/GC (3) and Pd/NT/GC (4)

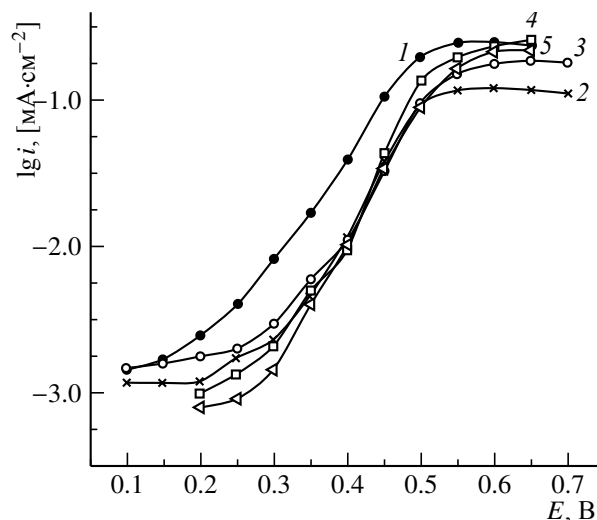


Рис. 2. Тафельские зависимости стационарных токов окисления 0.1 М HCOOH + 0.5 М H_2SO_4 на композитах платины с различными полиэлектролитами: PDDA (1), без полиэлектролита (2), PSS (3), PAA (4), PEI (5). Токи отнесены к единице электрохимически активной поверхности

Fig. 2. Tafel plots of stationary currents of platinum oxidation with various polyelectrolytes: PDDA (1), without polyelectrolytes, (2), PSS (3), PAA (4), PEI (5). The currents normalized to electrochemically active surface

[13, 15, 16] наибольшие токи наблюдались на композитах платины с PSS и PAA, т. е. на полиэлектролитах с отрицательно заряженными функциональными группами. Как было отмечено во введении, это можно было объяснить на основе теории функционала плотности [22], а именно повышенной концентрацией электронов, способствующей окислению адсорбированных частиц CO. Вероятно, при хемосорбции муравьиной кислоты количество хемосорбированных частиц незначительно, и этот механизм не работает, а, скорее всего, сказывается химическое воздействие PDDA на разложение муравьиной кислоты на платине.

В таблице приведены данные о количествах электричества, соответствующих окислению водорода, образовавшегося в результате дегидрирования при хемосорбции и каталитическом разложении муравьиной кислоты ($Q_{\text{дегидр}}$), количествах электричества, соответствующих заполнению поверхности адсорбированными органическими частицами ($Q_{\text{зап}}$), а также количествах электричества, соответствующих полному окислению хемосорбированных частиц ($Q_{\text{окисл}}$) для трех исследованных композитов платины. Наибольшие токи дегидрирования и окисления адсорбированного остатка наблюдаются на платине, нанесенной на PDDA (Pt/PDDA/NT/GC). Как видно, во всех случаях $Q_{\text{дегидр}}$ превышает $Q_{\text{окисл}}$. Это позволяет сделать вывод о том, что окисление муравьиной кислоты протекает по нескольким возможным параллельным путям, а соотношение скоростей отдельных стадий зависит от наличия и природы полимерного электролита.

Иная картина наблюдается при окислении муравьиной кислоты на палладии (см. рис. 1, кривая 4). В отличие от платины, на

этом электроде не происходит хемосорбции с дегидрированием (рис. 3), а наблюдается каталитический распад муравьиной кислоты, сопровождающийся сильным газовыделением.

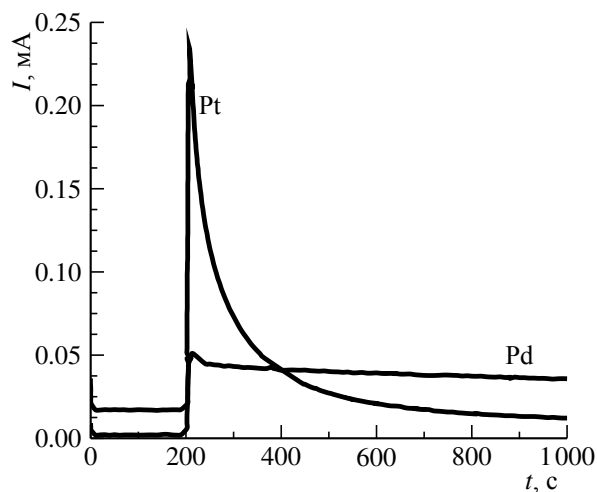


Рис. 3. Токи дегидрирования 0.1 М НСООН в 0.5 М Н₂SO₄ на композитах Pt/NT/GC и Pd/NT/GC

Fig. 3. The currents of dehydrogenation of 0.1 M HCOOH in 0.5 M H₂SO₄ on composites Pt/NT/GC и Pd/NT/GC

На рис. 4 приведены тафельские зависимости стационарного тока окисления муравьиной кислоты на композитах палладия с различными полиэлектролитами. Из рисунка видно, что каталитическое влияние полиэлектролитов сказывается во всех случаях, при этом наиболее высокие токи наблюдаются на композите Pd/PSS/NT/GC. Стационарные токи возрастают почти на порядок по сравнению с Pd/NT/GC.

Полиэлектролит PSS имеет отрицательно заряженные функциональные группы, поэтому можно было бы предположить, что избыток электронов оказывает положительное влияние, однако это не сочетается с основной протекающей реакцией окисления

Таблица/ Table

Композиты	$S_{\text{ист.}}$, см ²	$Q_{\text{заполнения}}$, мКл	$Q_{\text{дегидрирования}}$, мКл	$Q_{\text{окисления}}$, мКл
Pt/NT	1.36	0.282	29.15	13.0
Pt/PSS/NT	1.41	0.191	27.3	17.0
Pt/PDDA/NT	1.71	0.168	70	24.04

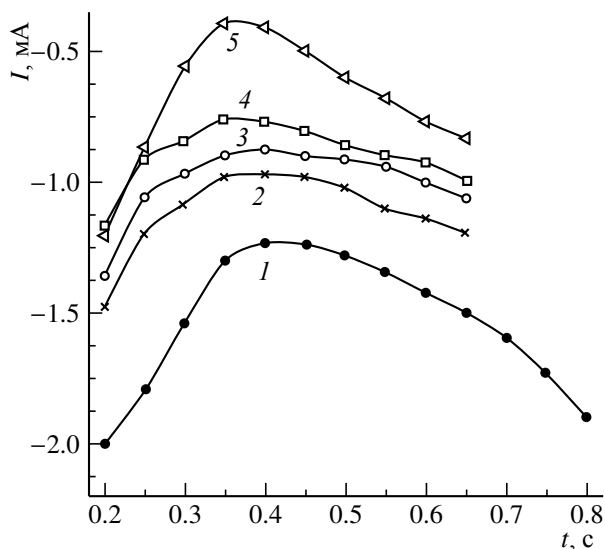


Рис. 4. Тафельские зависимости стационарных токов окисления 0.1M HCOOH + 0.5M H₂SO₄ на композитах палладия с различными полиэлектролитами: без полиэлектролита (1), PDDA (2), PAA (3), PEI (4), PSS (5). Токи отнесены к единице электрохимически активной поверхности

Fig. 4. Tafel plots of stationary currents in 0.1M HCOOH + 0.5M H₂SO₄ on composites of palladium with various polyelectrolytes and without composite (1), PDDA (2), PAA (3), PEI (4), PSS (5). The currents normalized to electrochemical active surface

водорода и поэтому, скорее всего, каталитическое влияние объясняется химическим воздействием полимера на распад муравьиной кислоты. Следует также отметить, что каталитический эффект наблюдается для всех полиэлектролитов как с положительно заряженными, так и с отрицательно заряженными функциональными группами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В продолжение исследований процессов анодного окисления простых органических веществ на композитах платиновых металлов с полиэлектролитами изучена кинетика окисления муравьиной кислоты на композитах платины и палладия с полиэлектролитами, различающимися природой функциональных групп. Установлено, что присутствие полиэлектролитов влияет на скорость отдельных стадий анодного процесса, не изменяя общего механизма, включающего в себя хемосорбцию с дегидрированием, окисление хемосорбированного продукта, а также окисление водорода, образующегося при каталитическом разложении HCOOH.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багоцкий В. С., Васильев Ю. Б. Каталитические и электрохимические процессы при окислении муравьиной кислоты на электродах-катализаторах // Топливные элементы. М.: Наука, 1968. С. 280–304.
2. Capon A., Parsons R. The Oxidation of Formic Acid at Noble Metal Electrodes // J. Electroanal. Chem. 1973. Vol. 44. P. 1–7.
3. Beden B., Léger J. M., Lamy C. Electrocatalytic Oxidation of Oxygenated Aliphatic Organic Compounds at Noble Metal Electrodes // Modern Aspects of Electrochemistry / eds. J. O.'M. Bockris, B. E. Conway, R. E. White. N.Y.: Plenum Press, 1992. Vol. 22. P. 97–264.
4. Zhou Y., Du C., Han G., Gao Y., Yin G. Ultra Low Pt Decorated PdFe Alloy Nanoparticles for Formic Acid Electro-oxidation // Electrochim. Acta 2016. Vol. 217. P. 203–209.
5. Godinez-Salomon F., Arce-Estrada E., Hallen-Lopez M. Electrochemical Study of the Pt Nanoparticles Size Effect in the Formic Acid Oxidation // Intern. J. Electrochem. Sci. 2012. Vol. 7. P. 2566–2576.
6. El-Nagar G. A., Mohammad A. M., El-Deab M., El-Anadouli B. E. Electro-oxidation of Formic Acid at Binary Platinum and Gold Nanoparticles-Modified Electrodes: Effect of Chloride Ions // Intern. J. Electrochem. Sci. 2014. Vol. 9. P. 4523–4534.
7. Xu J. B., Zhao T. S., Liang Z. X. Carbon Supported Platinum-Gold Alloy Catalysts for Direct Formic Acid Fuel Cells // J. Power Sources. 2008. Vol. 185. P. 857–861.
8. Al-Akraa I. M., Mohammad A. M., El-Deab M. S., El-Anadouli B. E. Advances in Direct Formic Acid Fuel Cells: Fabrication of Efficient Ir / Pd Nanocatalysts for Formic Acid Electro-Oxidation // Intern. J. Electrochem. Sci. 2015. Vol. 10. P. 3282–3290.
9. Qiu X., Zhang H., Dai Y., Zhang F., Wu P., Wu P., Tang Y. Sacrificial Template – Based Synthesis of Unified Hollow Porous Palladium Nanospheres for Formic Acid Electro-oxidation // Catalysts. 2015. Vol. 5. P. 992–1002.
10. Jiang K., Zhang H-X., Zou S., Cai W.-B. Electrocatalysis of Formic Acid on Palladium and

Platinum Surfaces: from Fundamental Mechanisms to Fuel Cell Applications // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16. P. 20360–20376.

11. Wang Y., Wu B., Gao Y., Tang Y., Lu T., Xing W., Liu C. Kinetic Study of Formic Acid Oxidation on Carbon Supported Pd Electrocatalyst // *J. Power Sources.* 2009. Vol. 192. P. 372–375.

12. Wang S., Jiang S. P., Wang X. Polyelectrolyte Functionalized Carbon Nanotubes as a Support for Noble Metal Electrocatalysts and their Activity for Methanol Oxidation // *Nanotechnology.* 2008. Vol. 19. P. 265601(bpp). DOI: 10.1088/0957-4484/19/26/265601.

13. Wang S., Yang F., Jiang S. P., Chen S., Wang X. Tuning the Electrocatalytic Activity of Pt Nanoparticles on Carbon Nanotubes via Surface Functionalization // *Electrochem. Com.* 2010. Vol. 12. P. 1646–1649.

14. Тусеева Е. К., Жигалина В. Г., Жигалина О. М., Чувиллин А. Л., Хазова О. А. Ультрадисперсные каталитические слои, состоящие из нанотрубок и поли(диаллилдиметиламония)хлоридного полимера // *Электрохимия.* 2013. Т. 49. № 3. С. 295–302.

15. Тусеева Е. К., Жигалина В. Г., Жигалина О. М., Жиров В. И., Хазова О. А. Каталитические слои на основе композитов из полимерных материалов, углеродных нанотрубок и адсорбированных частиц платины // *Электрохим. энергетика.* 2014. Т. 14, № 1. С. 26–34.

16. Михайлова А. А., Тусеева Е. К., Наумкин А. В., Переяславец А. Ю., Жиров В. И., Хазова О. А. Наноструктурные катализаторы на основе композитов платины, рутения, полиэлектролитов и нанотрубок // *Электрохим. энергетика.* 2016. Т. 16, № 1. С. 24–29.

17. Wang T. C., Cohen R. E., Rubner M. F. Metallodielectric Photonic Structures Based on Polyelectrolyte Multilayers // *Adv. Mater.* 2002. Vol. 14. P. 1534–1537.

18. Zang X., Su Z. Polyelectrolyte-Multilayer-Supported Au@Ag Core-Shell Nanoparticles with High Catalytic Activity // *Adv. Mater.* 2012. Vol. 24. P. 4574–4577.

19. Chu C., Su Z. Facile Synthesis of AuPt Alloy Nanoparticles in Polyelectrolyte Multilayers with Enhanced Catalytic Activity for Reduction of 4-Nitrophenol // *Langmuir.* 2014. Vol. 30. P. 15345–15350.

20. Zan X., Su Z. Incorporation of Nanoparticles into Polyelectrolyte Multilayers via Counterion Exchange and *in situ* Reduction // *Langmuir.* 2009. Vol. 25(20). P. 12355–12360.

21. Wei J., Wang L., Zhang X., Ma X., Wahg H., Su Z. Coarsening of Silver Nanoparticles in Polyelectrolyte Multilayers // *Langmuir.* 2013. Vol. 29. P. 11413–11419.

22. Mavrikakis M., Hammer B. J. K. Effect of Strain on the Reactivity of Metal Surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 81. P. 2819–2822.

23. Mikhaylova A. A., Tusseeva E. K., Mayorova N. A., Rychagov A. Yu., Volkovich Yu. M., Krestinin A. V., Khazova O. A. Single-Walled Carbon Nanotubes and their Composites with Polyaniline Structure, Catalytic and Capacitive Properties as Applied to Fuel Cells and Supercapacitors // *Electrochim. Acta.* 2011. Vol. 56. P. 3656–3665.

24. Максимов Ю. М., Лана А. С., Подловченко Б. И. Адсорбция атомов меди на палладиевых электродах // *Электрохимия.* 1989. Т. 25. С. 712–715.

REFERENCES

1. Bagotsky V. S., Vasiliev Yu. B. Kataliticheskie i elektrokhimicheskie protsessy pri okislenii murav'inoi kisloty na elektrodakh-katalizatorakh. [*Catalytic and Electrochemical Processes at Formic acid oxidation on Electrodes-Catalysts.*] Moscow, Nauka Publ., 1968, pp. 280–304 (in Russian).

2. Capon A., Parsons R. The Oxidation of Formic Acid at Noble Metal Electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1973, vol. 44, pp. 1–7.

3. Beden B., Léger J. M., Lamy C. Electrocatalytic Oxidation of Oxygenated Aliphatic Organic Compounds at Noble Metal Electrodes. *Modern Aspects of Electrochemistry.* Eds. J. O.'M. Bockris, B. E. Conway, R. E. White. New York, Plenum Press, 1992, vol. 22, p. 97–264.

4. Zhou Y., Du C., Han G., Gao Y., Yin G. Ultra Low Pt Decorated PdFe Alloy Nanoparticles for Formic Acid. *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 217, pp. 203–209.

5. Godinez-Salomon F., Arce-Estrada E., Hallen-Lopez M. Electrochemical Study of the Pt Nanoparticles

Size Effect in the Formic Acid Oxidation. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, vol. 7, pp. 2566–2576.

6. El-Nagar G. A., Mohammad A. M., El-Deab M., El-Anadouli B. E. Electrooxidation of Formic Acid at Binary Platinum and Gold Nanoparticles-Modified Electrodes: Effect of Chloride Ions. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2014, vol. 9, pp. 4523–4534.

7. Xu J. B., Zhao T. S., Liang Z. X. Carbon Supported Platinum-Gold Alloy Catalysts for Direct Formic Acid Fuel Cells. *J. Power Sources*, 2008, vol. 185, pp. 857–861.

8. Al-Akraa I. M., Mohammad A. M., El-Deab M. S., El-Anadouli B. E. Advances in Direct Formic Acid Fuel Cells: Fabrication of Efficient Ir / Pd Nanocatalysts for Formic Acid Electro-oxidation. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, vol. 10, pp. 3282–3290.

9. Qiu X., Zhang H., Dai Y., Zhang F., Wu P. Pin Wu, Y. Tang. Sacrificial Template – Based Synthesis of Unified Hollow Porous Palladium Nanospheres for

Formic Acid Electro-oxidation. *Catalysts*, 2015, vol. 5, pp. 992–1002.

10. Jiang K., Zhang H.-X., Zou S., Gai W.-B. Electrocatalysis of Formic Acid on Palladium and Platinum surfaces: from Fundamental Mechanism to Fuel Cell Application. *Phys. Chem. Ghem. Phys.*, 2014, vol. 16, pp. 20360–20376.

11. Wang Y., Wu B., Gao Y., Tang Y. T. Lu, W. Xing, C. Liu. Kinetic Study of Formic Acid Oxidation on Carbon Supported Pd Electrocatalyst. *J. Power Sources*, 2009, vol. 192, pp. 372–375.

12. Wang S., Jiang S. P., Wang X. Polyelectrolyte Functionalized Carbon Nanotubes as a Support for Noble Metal Electrocatalysts and their Activity for Methanol Oxidation. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, pp. 265601(bpp). DOI: 10.1088/0957-4484/19/26/265601.

13. Wang S., Yang F., Jiang S. P., Chen S., Wang X. Tuning the Electrocatalytic Activity of Pt Nanoparticles on Carbon Nanotubes via Surface Functionalization. *Electrochem. Comm.*, 2010, vol. 12, pp. 1646–1649.

14. Tuseeva E. K., Zhigalina V. G., Zhigalina O. M., Chuvilin A. L., Naumkin A. V., Khazova O. A. Ultradisperse Catalytic Layers Supported by Nanotubes and Poly(dialildimetilammonium)chloride Polymer. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2013, vol. 49, pp. 265–271.

15. Tusseeva E. K., Zhigalina V. G., Zhigalina O. M., Zhilov V. I. O. A. Khazova. Kataliticheskie sloi na osnove kompozitov iz polimernykh materialov, uglerodnykh nanotrubok i adsorbiruyemykh chastits platiny [Catalytic Layers Composite from Polymeric Materials, Carbon Nanotubes and Adsorbed Particals of Platinum]. *Elektrohimicheskaja Energetika [Electrochemical energetics]*, 2014, vol. 14, no. 1, pp. 26–34 (in Russian).

16. Mikhailova A. A., Tuseeva E. K., Naumkin A. V., Pereyaslavtsev A. U., Zhilov V. I., Khazova O. A. Nanostrukturnye katalizatory na osnove

kompozitov platiny, ruteniya, polielektrolitov i nanotrubok [Nanostructural Catalists, composed on Composites of Platinum, Rutenium, Polyelectrolytes and Nanotubes]. *Elektrohimicheskaja Energetika [Electrochemical energetics]*, 2016, vol. 16, no. 1. pp. 24–29 (in Russian).

17. Wang T. C., Cohen R. E., Rubner M. Metal-iodielectric Protonic Structures Based on Polyelectrolyte Multilayers. *Adv. Mater.*, 2002, vol. 12, pp. 1534–1537.

18. Zang X., Su Z. Polyelectrolyte-Multilayer-Supported Au@Ag Core-Shell Nanoparticles with High Catalytic Activity. *Adv. Mater.*, 2012, vol. 24, pp. 4574–4577.

19. Chu C., Su Z. Facile Synthesis of AuPt Alloy Nanoparticles in Polyelectrolyte Multilayers with Enhanced Catalytic Activity for Reduction of 4-Nitrophenol. *Langmuir*, 2014, vol. 30, pp. 15345–15350.

20. Zan X., Su Z. Incorporation of Nanoparticles into Polyelectrolyte Multilayers via Counterion Exchange and in situ Redaction. *Langmuir*, 2009, vol. 25(20), pp. 12355–12360.

21. Wei J., Wang L., Zhang X., Ma X., Wahg H., Su Z. Coarsening of Silver Nanoparticles in Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir*, 2013, vol. 29, pp. 11413–11419.

22. Mavrikakis M., Hammer B., Norskov J. K. Effect of Strain on the Reactivity of Metal Surfaces. *Physical Rev. Lett.*, 1998, vol. 81, pp. 2819–2822.

23. Mikhaylova A. A., Tusseeva E. K., Mayorova N. A., Rychagov A. Yu., Volkovich Yu. M., Krestinin A. V., Khazova O. A. Single-Walled Carbon Nanotubes and their Composites with Polyaniline. Structure, Catalytic and Capacitive Properties as Applied to Fuel Cells and Supercapacitors. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, pp. 3656–3665.

24. Maksimov Yu. M., Lapa A. S., Podlovchenko B. I. Adsorbtsiya adatomov medi na palladievyykh elektrodakh [Adsorption of Adatoms of Copper on Palladium Electrodes]. *Elektrokhimiya [Electrochim]*, 1989, vol. 25, pp. 712–715 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Михайлова Алла Александровна – кандидат хим. наук, научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва. Служебный тел.: (495) 955-45-93, e-mail: amikh40@mail.ru

Тусеева Елена Константиновна – кандидат хим. наук, научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва. Служебный тел.: (495) 955-45-93, e-mail: elenatusseeva@mail.ru

Жилов Валерий Иванович – кандидат хим. наук, зав. сектором, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва. Служебный тел.: (495) 952-25-66, e-mail: zhilov@igic.ras.ru

Хазова Ольга Алексеевна – кандидат хим. наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва. Служебный тел.: (495) 955-45-93, e-mail: okhazova@mail.ru

Скундин Александр Матвеевич – главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва. Служебный тел.: (495) 952-14-38, e-mail: askundin@mail.ru

544.6.018+544.228

**ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ЖЕЛЕЗА(II)-ЛИТИЯ
СО СТРУКТУРОЙ ТРИФИЛИТ В ЛИТИЙ-АККУМУЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ
С ВОДНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ**

В. А. Булюкина, А. В. Ушаков[✉], А. В. Чуриков

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

[✉]E-mail: arsenivushakov@ya.ru

Поступила в редакцию 20.03.17 г.

Среди электродных материалов, применяемых или перспективных для применения в литий-ионных аккумуляторах, примечательны такие, рабочее состояние которых находится в диапазоне потенциалов устойчивости воды, что определяет возможность применения пожаробезопасных водных электролитов в литий-аккумуляторной системе на основе этих материалов. Рассмотрено функциональное поведение в водном электролите одного из них, фосфата железа(II)-лития со структурой трифилит, полученного высокотемпературным синтезом в механически активированной системе, а также влияние добавок марганца(II), оксидов олова(IV) или вольфрама(VI) на это поведение и структурные параметры трифилита. Показано, что модификация оксидом олова(IV) наиболее эффективна из рассмотренных.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы с водным электролитом, фосфат железа(II)-лития, структура трифилит, синтез в механически активированной системе, оксид олова(IV), оксиды вольфрама, подход Вильямсона – Холла.

**FUNCTIONAL BEHAVIOR OF THE MATERIALS BASED ON IRON(II)-LITHIUM PHOSPHATE
WITH THE TRIFILITE STRUCTURE IN THE LITHIUM ACCUMULATORY SYSTEM
WITH AQUEOUS ELECTROLYTE**

Viktoriya A. Buluykina, ORCID: 0000-0003-0495-7750, buluykinavika@mail.ru

Arseni V. Ushakov[✉], ORCID: 0000-0002-0987-4762, arsenivushakov@ya.ru

Alexei V. Churikov, ORCID: 0000-0003-4119-481X

Saratov State University

83, Astrakhanskaya str., Saratov, 410012, Russia

Received 20.03.17

Among the electrode materials used or promising for use in the lithium-ion batteries, those that are in the range of potentials of water stability are noteworthy, and that determines the possibility of using the fireproof aqueous electrolytes in a lithium-accumulating system based on these materials. The functional behavior in the aqueous electrolyte of one of them, iron(II)-lithium phosphate with the trifilite structure, obtained by the high-temperature synthesis in the mechanically activated system, and the effect of additions of manganese(II), tin(IV) or tungsten(VI) oxides onto this behavior and trifilite structural parameters. It was shown that the modification with tin(IV) oxide is the most effective of the considered.

Key words: aqueous rechargeable lithium battery, iron(II)-lithium phosphate, trifilite structure, synthesis in the mechanically activated system, tin(IV) oxide, tungsten oxides, Williamson – Hall approach.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-1-37-55

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) среди перезаряжаемых электрохимических систем являются самыми энергоёмкими. В связи с этим они имеют широкую но-

менклатуру применения, преимущественно в качестве источников тока маломощных портативных устройств. Крупногабаритные источники питания для высокомоощных устройств должны обеспечивать их длитель-

ную автономную работу и при этом отвечать требованиям пожаро- и взрывобезопасности. Создание таких ЛИА возможно при использовании отвечающих соответствующим требованиям электродно-электролитных систем. Традиционными электродными материалами обсуждаемых источников тока являются литированные оксиды Co, Ni, Mn (материалы положительного электрода) и графит (материал отрицательного электрода) [1]. В качестве электролита обычно применяется раствор LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 или LiAsF_6 в смеси органических растворителей, таких как диэтилкарбонат, этиленкарбонат, диметилкарбонат, пропиленкарбонат, пропиленациетат, винилкарбонат, этилметилкарбонат; широкое применение нашли полимерные и гель-полимерные электролиты; интересными для данного назначения представляются ионные жидкости [2]. Применение органических растворителей в системе с оксидами металлов, в делитированном состоянии обладающих высокой окислительной активностью [3–5], определяет потенциальную пожароопасность традиционных ЛИА, что является значимым фактором при конструировании крупногабаритных энергоаккумулирующих устройств, в которых затруднённый отвод тепла в окружающую среду приведёт к ускорению нежелательных процессов. Одним из способов решения проблемы пожаро- и взрывоопасности ЛИА является применение вместо оксидов полианионных соединений, таких как фосфаты, сульфаты, силикаты, бораты лития, переходных металлов, а также их фторированных производных [6–11]. Примечательным является тот факт, что некоторые из применяемых в настоящее время и перспективных для применения электродных материалов характеризуются рабочими потенциалами, входящими в диапазон потенциалов термодинамической устойчивости воды (рис. 1), что определяет возможность альтернативного способа решения проблемы пожаро- и взрывоопасности – применение воды вместо органических компонентов [12–16]. Вместе с принципиальным

решением проблемы безопасности эксплуатации использование водного электролита для литий-ионных систем привлекательно и благодаря ожидаемым другим преимуществам, таким как: высокая ионная проводимость электролита; дешевизна сырья из-за снижения требований к составляющим электролит соли и растворителю, а также к сепаратору; снижение экологической опасности всей энергоаккумулирующей системы; дешевизна возможного производства из-за очевидного отсутствия требований низкой влажности при сборке аккумулятора. Но для практической целесообразности данные преимущества должны компенсировать ограничения мощности, связанные с малой шириной диапазона потенциалов устойчивости воды, составляющей 1.23 В.

Поведение различных электродных материалов в водных растворах электролитов активно исследуется и обсуждается мировым научным сообществом [15, 16]. В качестве материалов положительного электрода таких литий-аккумулирующих систем (а также гибридных водных суперконденсаторных систем) рассматриваются: шпинель LiMn_2O_4 [12–14, 17–20], в том числе допированная алюминием [21] или хромом [22]; оксиды MnO_2 [23–25], LiCoO_2 [20, 26–28] и $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [20, 29, 30]; полианионные соединения LiFePO_4 [31, 32], FePO_4 [33], LiMnPO_4 [34, 35] и другие. В качестве материалов отрицательного электрода рассматривались материалы, окислительно-восстановительное функционирование которых протекает вблизи потенциала выделения водорода: моноклинный $\text{VO}_2(\text{B})$ [13, 14, 36, 37]; синтетический ромбический парамонтрозейт (paramontroseite) VO_2 [38]; слоистый $\gamma\text{-LiV}_3\text{O}_8$ [39]; V_2O_5 с полианилиновым покрытием [40]; анатаз TiO_2 [41]; полианионные соединения, такие как пирофосфат титана TiP_2O_7 [42, 43], фосфат лития-титана(IV) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON [42] и другие. Материалы как положительного, так и отрицательного электродов показывают умеренную удельную ёмкость и серьёзную потерю ёмкости при

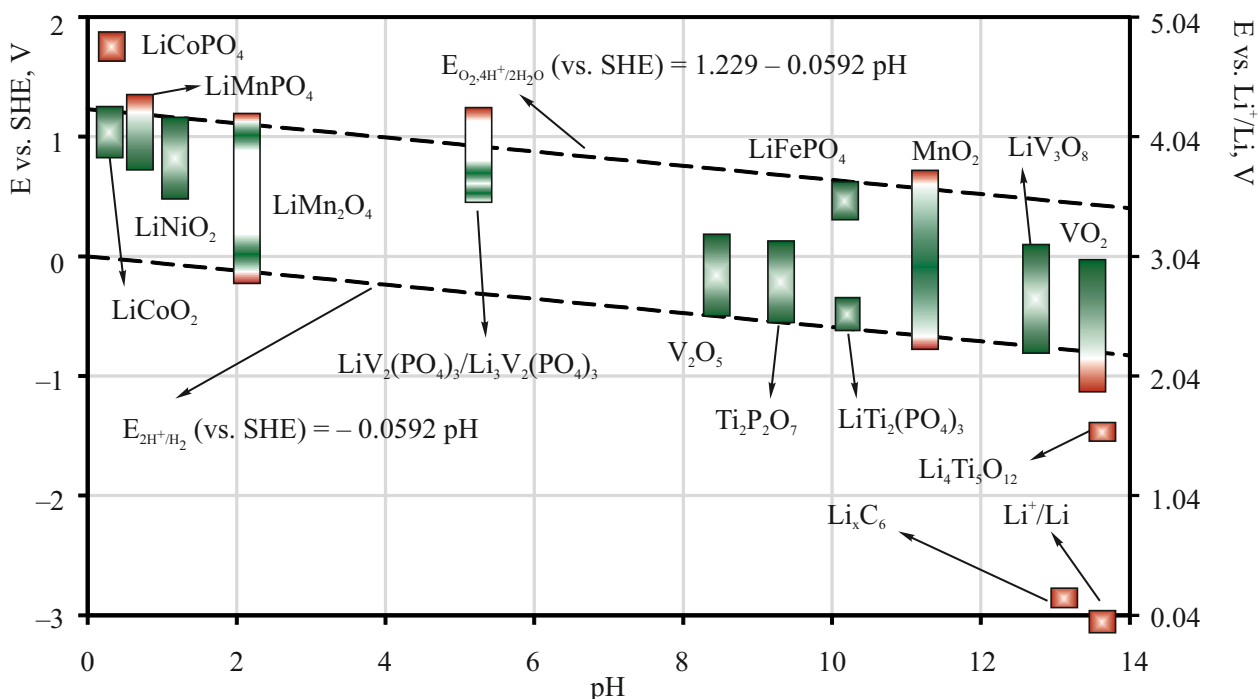
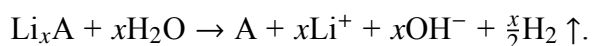


Рис. 1. Потенциалы интеркалируемых литием соединений относительно стандартного водородного электрода (СВЭ) и стандартного литиевого электрода (Li^+/Li)

Fig. 1. The potentials of lithium intercalation relative to the standard hydrogen electrode (SHE) and the standard lithium electrode (Li^+/Li)

циклировании. Невысокий уровень характеристик связывается со следующими процессами, конкурирующими основному: совнедрением H^+ , вызывающим необратимые структурные превращения; обменом между Li^+ и H^+ в ходе циклирования; проникновением воды в структуру; растворением активных материалов в водных электролитах; спонтанной реакцией извлечения лития, сопровождающейся разложением воды с накоплением LiOH в водном растворе и выделением водорода:



В ряде работ показано, что электрохимические параметры функциональных материалов могут быть значительно улучшены за счёт применения электролита оптимального состава с точно контролируемым pH, контроля в нём остаточного O_2 , модификации состава активных материалов и по-

крытия поверхности материалов защитными слоями.

Среди рассматриваемых в качестве материалов положительного электрода ЛИА дополняющим преимуществами применения водного электролита, упомянутые выше, является фосфат железа(II)-лития LiFePO_4 со структурой трифилит, характеризующийся высокой стабильностью электрохимических параметров благодаря малым объёмным изменениям при функционировании, потенциальной экономической эффективностью ввиду возможного применения доступного железо- и фосфорсодержащего сырья, эксплуатационной и экологической безопасностью.

В данной работе представляются результаты исследования функционального поведения в системе с водным электролитом материалов на основе модифицированных углеродом оливинов $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($0 \leq x \leq 0.2$), ранее рассмотренных в ка-

честве составляющих литий-аккумулирующей системы с органическим электролитом [44]. Рассматриваются также получение и поведение в водной системе материалов на основе LiFePO_4 , модифицированных оксидом олова(IV) и оксидами вольфрама.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение материалов на основе трифилиита

Образцы $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ были получены методом высокотемпературного карботермического восстановления в предварительно механически активированной системе [44–46] исходных веществ, взятых в стехиометрическом соотношении: Li_2CO_3 (хч, «Завод редких металлов»), Fe_2O_3 (чда, «Реахим»), $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (чда, «Реахим»), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (чда, «Реахим») – и смешанных с моногидратом лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (хч, ООО «Цитробел»). Взвешивание прекурсоров осуществлялось на весах GF-600 (A&D Company Limited, Япония). Смесь подвергалась механической активации в стальных барабанах стальными мелющими телами (шариками диаметром 6 мм) в планетарной мельнице–активаторе АГО-2 («Новиц») в течение 20 мин при скорости вращения водила 560 об/мин при комнатной температуре с применением ацетона в качестве дисперсионной среды. Последующая термообработка осуществлялась в трубчатой печи в атмосфере аргона при температуре 750°C в течение 5 ч; нагрев до основной температуры осуществлялся со скоростью 10°C/мин, охлаждение – естественное.

Аналогично были получены образцы оливина, модифицированные SnO_2 и WO_3 (или WO_2) (MO_y). Целевой состав образцов может быть описан формулой $\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{MO}_y$, а также включает углерод в определённом массовом отношении к основной фазе. В качестве источника оксида олова(IV) применялась β -оловянная кислота, предварительно полученная обработкой металлического олова (чда, «Реахим») азотной кис-

лотой (хч, «Экос-1») в соответствии с [47]. В качестве источника оксидов вольфрама применялась «жёлтая» вольфрамовая кислота, полученная в форме осадка при сливании водных растворов K_2WO_4 (чда, «Реахим») и HCl (чда, «Реахим») в соответствии с [48]. Гидраты анализировались на предмет содержания в них соответствующих оксидов гравиметрическим методом: содержание WO_3 и SnO_2 в гидратах составило 92.2 и 69.3 мас.% соответственно.

Поскольку получение композитов на основе трифилиита осуществлялось с применением восстановителей (лимонной кислоты и продуктов её пиролиза, в том числе углерода), предполагается, что при модифицировании смеси прекурсоров вольфрамовой кислотой продукт термообработки содержит W(IV) [49].

Полагалось, что соотношение между элементами Fe, P, Mn, W, Sn в продукте соответствует закладке. Содержание углерода в материалах $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ определялось как отношение массы остатка, не растворённого в кипящей концентрированной соляной кислоте, к исходной массе пробы анализируемого материала и составляло 3.5–5.1 мас.% для разных образцов [44].

Определение фазового состава материалов и структурных параметров трифилиита

Качественный фазовый состав конечного продукта определялся рентгенофазовым анализом посредством монокристалльного рентгеновского дифрактометра Xcalibur/Gemini A (Oxford Diffraction Limited, Польша). При измерениях использовалось $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Скорость съёма – 2 градуса в минуту; шаг регистрации – 0.06°. Анализ экспериментальных данных производился с применением программы WinPlotr пакета FullProf Suite. С помощью инструментов программы производилась аппроксимация каждого пика по отдельности или совместно с несколькими пиками, если они перекрывались или не были разделены протяжённым фоновым участком. Соотношение интенсивностей $\text{CuK}\alpha_2/\text{CuK}\alpha_1$ принималось постоян-

ным для всех межплоскостных расстояний и равным 0.5. Варьируемыми параметрами являлись: уровень фона, положение пика, его интенсивность, полуширина на половине высоты ($FWHM$), доля лоренцевской составляющей (eta) в функции псевдо-Войта, которой аппроксимируется пик. Полученные таким подходом массивы значений применялись для дальнейшего уточнения параметров решётки основной фазы и оценки размера областей когерентного рассеяния.

Параметры решётки, характеризующие ромбическую фазу $LiFePO_4$, уточнялись анализом массива значений 2θ пиков с применением программы CellRef, при этом учитывалась возможная систематическая ошибка из-за смещения образца при измерении. Начальными значениями длин рёбер кристаллической ячейки являлись: $a = 10.3290 \text{ \AA}$, $b = 6.0065 \text{ \AA}$, $c = 4.6908 \text{ \AA}$ [50].

Оценка размера областей когерентного рассеяния (ОКР), в первом приближении сопоставляемого с размером кристаллитов, производилась согласно формуле Шеррера [51]:

$$\langle D \rangle = \frac{K\lambda}{\beta_D \cos \theta}, \quad (1)$$

где $\langle D \rangle$ – искомый размер ОКР, нм; $K = 2 \cdot (\pi^{-1} \cdot \ln 2)^{1/2} \approx 0.94$ – безразмерный форм-фактор частиц; $\lambda \approx 0.154$ – длина волны применяемого в эксперименте $CuK\alpha$ -излучения, нм; β_D – уширение пика, $\Delta_D(2\theta)$, вызванное уменьшенным размером ОКР анализируемой фазы, рад; θ – брэгговский угол, ° или рад. Принималось во внимание, что вклад в уширение пиков также вносят инструментальные особенности, нерасщеплённость дуплета $CuK\alpha_2/CuK\alpha_1$, микронапряжения. При анализе применялось значение $FWHM$, соответствующее $CuK\alpha_1$ -излучению, выделенное и рассчитанное описанным выше подходом при аппроксимации пика; тем самым устранялся совместный вклад в уширение составляющих $CuK\alpha_2$ и $CuK\alpha_1$ излучения. Вклад других параметров, влияющих на ширину пика,

полагался аддитивным:

$$FWHM = \beta_0 + \beta_D + \beta_\varepsilon, \quad (2)$$

где $FWHM$ – ширина пика на половине высоты, $\Delta(2\theta)$, относящаяся к анализируемой фазе, рад; β_0 – инструментальный вклад, $\Delta_0(2\theta)$, рад; $\beta_\varepsilon = 4\varepsilon \cdot \text{tg} \theta$ – уширение пика, $\Delta_\varepsilon(2\theta)$, обусловленное дефектной структурой образца, рад; ε – безразмерное значение микронапряжения. Инструментальное уширение учитывалось посредством регистрации дифрактограмм монокристалла KBr в качестве эталона и аппроксимации зависимости этого параметра от $\text{tg} \theta$. Влияние микронапряжений и уменьшения размеров кристаллитов по сравнению с эталоном разделялось с применением подхода Вильямсона – Холла [52], в соответствии с которым зависимость $FWHM$ от θ представляется в линеаризованной форме с разделением этих параметров:

$$(FWHM - \beta_0) \cdot \cos \theta = \frac{K\lambda}{\langle D \rangle} + 4\varepsilon \sin \theta. \quad (3)$$

Электрохимические измерения

Функциональное поведение материалов рассматривалось с применением электрохимических методов исследования: циклической хронопотенциометрии (гальваностатическое циклирование) посредством устройств заряда-разряда УЗР 0.05–5 и УЗР 0.03–10 (НТЦ Бустер, Россия) и циклической хроновольтамперометрии посредством комплекса Autolab PGSTAT 202 SCAN-GEN (ECO CHEMIE, Нидерланды). Измерения для рабочих электродов на основе анализируемых материалов проводились в трёх-электродных ячейках с хлоридсеребряным электродом сравнения (ЭВЛ 1М1) с насыщенным водным раствором хлорида калия (хч, «Невареактив») и платиновым вспомогательным электродом; 1 М водным раствором $LiNO_3$ ($LiNO_3 \cdot 3H_2O$, хч, «Невареактив»), насыщенным аргоном, в качестве электролита; пространство вспомогательного электрода отделялось от пространства

рабочего пористой стеклянной перегородкой. Температура во время измерений поддерживалась с помощью программируемого жидкостного термостата PolyScience 9112 (США) с точностью $\pm 0.01^\circ\text{C}$.

Заготовки рабочих электродов представляли собой композит исследуемого материала, ацетиленовой сажи и поливинилиденфторида (ПВДФ) в массовом соотношении 80 : 10 : 10 соответственно, гомогенизированный в N-метилпирролидоне (чда, «Невареактив») и нанесённый на титановую подложку, затем высушенный при 120°C в течение 12 часов и подвергнутый прессованию ($2.5 \text{ г}\cdot\text{см}^{-2}$). Плотность нанесения активного вещества составляла 2.0–3.0 $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$. Определение масс при изготовлении электродов осуществлялось с использованием аналитических весов HTR-80CE (ViBRA, Япония) с погрешностью $\pm 0.1 \text{ мг}$.

Первый гальваностатический зарядно-разрядный цикл осуществлялся током 0.1 C, где C – 170 мА на 1 г исследуемого материала, последующие – 0.2 C (1 цикл), 0.5 C (1 цикл), 1 C (15 циклов), 5 C (15 циклов) и 10 C (15 циклов) в диапазоне потенциалов от -0.5 В до $+0.8 \text{ В vs. Ag|AgCl, KCl}_{\text{нас}}$.

При исследовании методом циклической вольтамперометрии применялись скорости развёртки потенциала от 0.02 до 10 $\text{мВ}\cdot\text{с}^{-1}$, диапазон потенциалов составлял от -0.5 В до $+0.8 \text{ В vs. Ag|AgCl, KCl}_{\text{нас}}$. Начальный потенциал – стационарный для каждого электрода, установившийся после выдержки в электролите; каждое испытание при фиксированной скорости развёртки потенциала проводилось для вновь подготовленного электрода. Оценка коэффициента диффузии лития для катодного и анодного процессов из значения тангенса угла наклона прямой в координатах ток пика – квадратный корень из скорости развёртки потенциала осуществлялась с использованием уравнения Рэндлса – Шевича [53]:

$$i_p = 0.4463 \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{(RT)^{1/2}} D^{1/2} v^{1/2} c_0, \quad (4)$$

где i_p – плотность тока пика, $\text{А}\cdot\text{см}^{-2}$; n – число электронов, участвующих в элементарном процессе; $F = 96485.34$ – постоянная Фарадея, $\text{Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$; $R = 8.3144$ – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; T – абсолютная температура, К; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$; c_0 – начальная концентрация ионов лития (при анодной развёртке потенциала) или вакансий для ионов лития (при катодной развёртке потенциала) в материале, $\text{моль}\cdot\text{см}^{-3}$; v – скорость развёртки потенциала, $\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическое поведение материалов $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ в системе с водным электролитом

Ранее сообщалось [44] о материалах на основе $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$, полученных с применением твердофазного подхода с предварительной механохимической активацией и продемонстрировавших приемлемое функциональное поведение в качестве составляющих литий-аккумулирующей системы с широко применяемыми электролитами с органическими растворителями. Было показано, что с увеличением x удельная ёмкость материалов $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ в таких системах проходит через максимум (для экспериментальной серии образцов при $x = 0.05$ её значение составляет $160 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$), при этом стабильность этого параметра и соответственно возможный циклический ресурс материала возрастают.

В системе с водным раствором в качестве электролита указанные материалы демонстрируют функциональное поведение подобно приведённому выше и качественно, и количественно. Результаты гальваностатического циклирования электродов на основе обсуждаемых материалов в диапазоне потенциалов от -0.5 В до $+0.8 \text{ В vs. Ag|AgCl, KCl}_{\text{нас}}$ в водном растворе нитрата лития приводятся на рис. 2 и 3. Кривым заряда и разряда свойственно наличие основного потенциостатического участка при потенциале 0.15–0.25 В vs.

Ag|AgCl, KCl_{нас} (рис. 2); для марганецсодержащих материалов с увеличением доли легирующего элемента на зарядных кривых

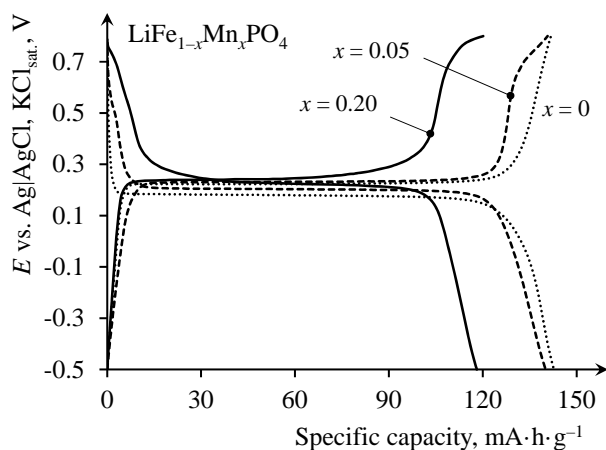


Рис. 2. Зарядно-разрядные кривые, зарегистрированные в режиме 0.2C, материалов LiFe_{1-x}Mn_xPO₄/C с $x = 0; 0.05; 0.2$ в 1 M водном растворе LiNO₃ в качестве электролита. Диапазон потенциалов от -0.5 В до +0.8 В vs Ag|AgCl, KCl_{нас}. Температура 25°C

Fig. 2. Charge-discharge curves recorded in the 0.2 C mode for materials based on LiFe_{1-x}Mn_xPO₄/C with $x = 0; 0.05; 0.2$ in the 1 molar solution of LiNO₃ in water as the electrolyte. The range of potentials is from -0.5 V to +0.8 V vs Ag | AgCl, KCl_{sat}. Temperature 25°C

проявляется участок с замедленным изменением потенциала выше 0.75 В. Начальная удельная катодная ёмкость при плотности тока 0.1 C в расчёте на материал LiFe_{1-x}Mn_xPO₄/C оказывается наибольшей для нелегированного образца и составляет 154 mA·ч·г⁻¹. Вместе с тем уменьшение удельной ёмкости от цикла к циклу и при увеличении плотности тока наиболее характерно для этого же образца; увеличение x до 0.2 приводит к существенному повышению стабильности и уровню ёмкости при больших плотностях тока: удельная катодная ёмкость материала LiFe_{0.8}Mn_{0.2}PO₄/C при плотности тока 10 C стабильна и составляет 69 mA·ч·г⁻¹, в то время как удельная ёмкость материала LiFePO₄/C при плотности тока 5 C принимает максимальное значение на уровне 64 mA·ч·г⁻¹ и быстро снижается.

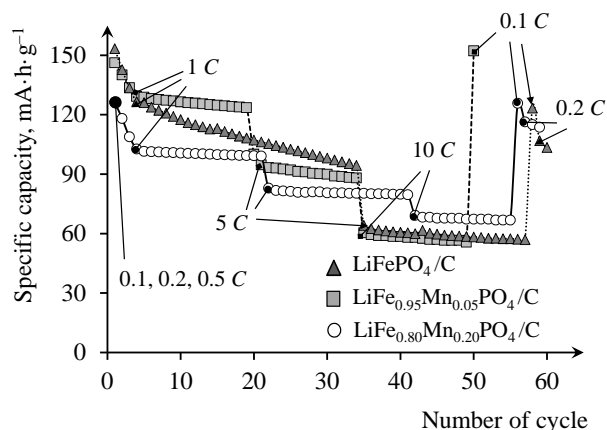


Рис. 3. Изменение циклируемой ёмкости электродов на основе LiFe_{1-x}Mn_xPO₄/C ($x = 0; 0.05; 0.2$) в 1 M водном растворе LiNO₃ в качестве электролита. Плотность тока при циклировании последовательно увеличивалась в ряду 0.1C – 0.2C – 0.5C – 1C – 5C – 10C. Диапазон потенциалов от -0.5 В до +0.8 В vs Ag|AgCl, KCl_{нас}. Температура 25°C

Fig. 3. Changing of the capacity of electrodes based on LiFe_{1-x}Mn_xPO₄/C ($x = 0; 0.05; 0.2$) in 1 molar solution of LiNO₃ in water as an electrolyte. The specific current during cycling consistently increased in the range 0.1C – 0.2C – 0.5C – 1C – 5C – 10C. The range of potentials is from -0.5 V to +0.8 V vs Ag | AgCl, KCl_{sat}. Temperature 25°C

Характеризация материалов (LiFePO₄ + 0.05MO_y)/C (MO_y – SnO₂ или WO₃) методом рентгеновской дифракции и их электрохимическое поведение в системе с водным электролитом

Из обсуждаемых в данной работе функциональных материалов впервые получены представляющие собой композит LiFePO₄, углерода и оксида олова или вольфрама.

Получение трифилита, модифицированного покрытием SnO₂ или оксидом вольфрама, рассматривалось в работах [54] и [49] соответственно.

Авторы [54] наблюдают значительное улучшение электрохимического поведения LiFePO₄, модифицированного оловом, в безводном электролите: лучшую циклируемость и повышение до 20% ёмкости по сравнению с чистым материалом – и данный эффект связывают с покрытием частиц LiFePO₄ тонким слоем SnO₂ с относительно хорошей электронной проводимостью (до 10⁻⁵ См·см⁻¹). Для получения подвер-

гаемых сравнению материалов авторы применяют золь-гель метод, источником олова служит SnCl_4 . По мнению авторов, за счёт этого покрытия предотвращается непосредственный контакт между активным материалом и жидким электролитом, снижается общее удельное сопротивление между твёрдым материалом и электролитом, увеличиваются ионная проводимость и структурная стабильность. Вместе с этим предполагается, что олово, являющееся элементом 14-й группы, замещает часть атомов железа, особенно вблизи поверхности, за счёт чего увеличивается проводимость n -типа, что улучшает работу материала при больших токовых нагрузках: материал без олова при плотности тока 1 C демонстрирует удельную катодную ёмкость $54 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, а материал с соотношением $\text{Sn} : \text{Fe} = 3 : 97\text{--}80 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$.

Авторы [49] показывают, что модификация композитов LiFePO_4/C посредством водного раствора вольфрамата аммония и последующего отжига (при этом вольфрам переходит в WO_2) приводит к улучшению электрохимического поведения продукта в сравнении с исходным материалом по удельной ёмкости, возможности функционировать при низких температурах, поляризации. Частицы WO_2 оказываются равномерно распределены в углеродной компоненте покрытия, кристаллическая структура LiFePO_4 не подвергается изменению. Применением спектроскопии комбинационного рассеяния доказано, что добавление WO_2 увеличивает степень графитизации углеродного покрытия, что приводит, в свою очередь, к улучшению электронной проводимости композитов LiFePO_4/C и уменьшению поверхностного сопротивления. Результаты оценки кажущегося коэффициента диффузии ионов лития методом циклической вольтамперометрии дополнительно показали, что перенос ионов лития в модифицированном материале облегчён в сравнении с исходным.

Задача данного исследования состояла в том, чтобы определить влияние рассматриваемых оксидных добавок, введённых на на-

чальном этапе получения при твердофазном синтезе с предварительной механохимической активацией, на функциональное поведение продукта в системе с водным электролитом.

Модифицирующие добавки по данным рентгенофазового анализа отдельных фаз не образуют, продукты представляют собой фазово-чистый трифилит (рис. 4). Значения

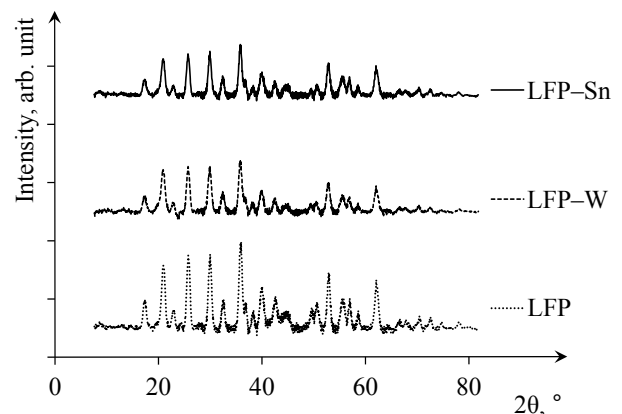


Рис. 4. Дифрактограммы материалов LiFePO_4/C (LFP), $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{WO}_y)/\text{C}$ (LFP-W), $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{SnO}_2)/\text{C}$ (LFP-Sn)

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of LiFePO_4/C (LFP), $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{WO}_y)/\text{C}$ (LFP-W), $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{SnO}_2)/\text{C}$ (LFP-Sn) materials

параметров a , b и c кристаллической решётки трифилита для немодифицированного LiFePO_4 и материалов, модифицированных оксидом олова или вольфрама, значительно не отличаются (табл. 1). Проведённый анализ уширения пиков позволяет обнаружить различия в размере областей когерентного рассеяния и значении микронапряжения в ячейке трифилита. На рис. 5 проиллюстрировано применение подхода Вильямсона – Холла для разделения вкладов этих параметров в анализируемое уширение. Оценка параметров по применённому подходу показывает, что вольфрам- и оловосодержащие материалы характеризуются большими размером кристаллитов, отождествляемым с размером областей когерентного рассеяния, и значением микронапряжения (см. табл. 1).

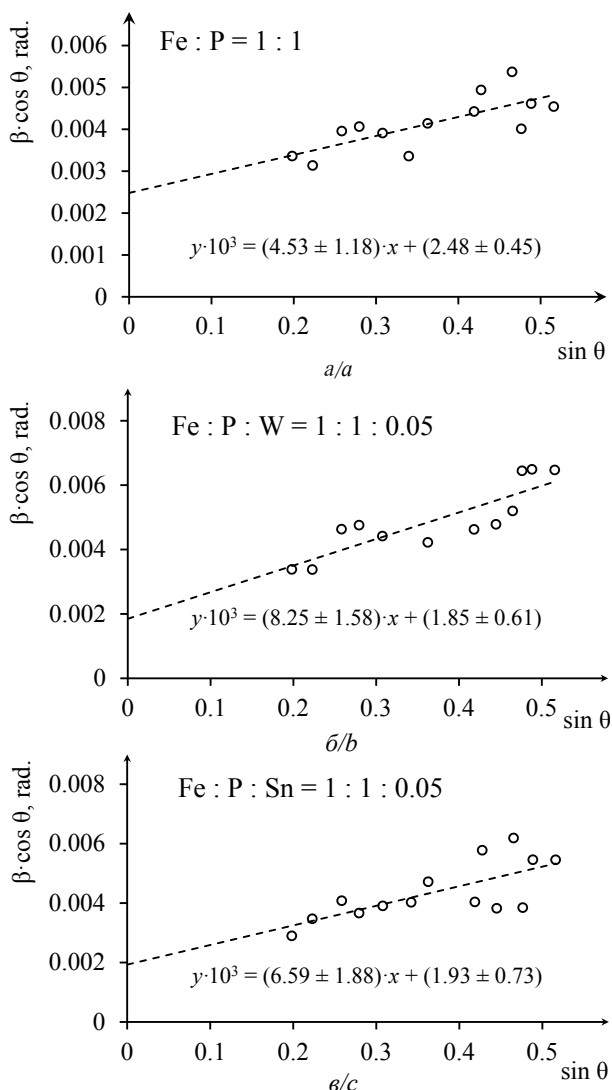


Рис. 5. Зависимости уширения (β) пиков трифилита от угла скольжения (θ), представленные в линеаризованных координатах в соответствии с подходом Вильямсона – Холла, для образцов LiFePO_4/C (а), $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{WO}_3)/\text{C}$ (б), $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{SnO}_2)/\text{C}$ (в)

Fig. 5. The dependences of the trifilite peak broadening (β) on the slip angle (θ), represented in linearized coordinates in accordance with the Williamson – Hall approach, for the LiFePO_4/C (a), $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{WO}_3)/\text{C}$ (b), $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{SnO}_2)/\text{C}$ (c)

В соответствии с данными электрохимического тестирования синтезированных образцов материал, представляющий собой модифицированный оксидом олова трифилит, в составе электрода, функционирующего в системе с водным электролитом, демонстрирует высокую начальную удельную

ёмкость, при плотности тока 0.1 C составляющую $147 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, при $1 \text{ C} - 133 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ и при $10 \text{ C} - 90 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, стабильную на протяжении 15 циклов (рис. 6, а). Кривые заряда и разряда этого материала (рис. 6, б) имеют форму, не отличающуюся от таковой для LiFePO_4/C (см. рис. 2).

Таблица 1

Сравнение материалов LiFePO_4/C и $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{MO}_x)/\text{C}$ по параметрам, определённым методом рентгеновской дифракции

Состав материала (соотношение элементов по закладке)	Параметры решётки LiFePO_4 , Å	Размер ОКР, нм	Значение микронапряжения, безразм.
Fe : P = 1 : 1	$a = (10.338 \pm 0.013)$ $b = (6.000 \pm 0.005)$ $c = (4.692 \pm 0.003)$	58 ± 16	$(1.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$
Fe : P : W = 1 : 1 : 0.05	$a = (10.344 \pm 0.009)$ $b = (6.006 \pm 0.004)$ $c = (4.695 \pm 0.003)$	78 ± 26	$(2.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$
Fe : P : Sn = 1 : 1 : 0.05	$a = (10.338 \pm 0.008)$ $b = (6.001 \pm 0.004)$ $c = (4.693 \pm 0.003)$	75 ± 28	$(1.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$

Испытание образца трифилита, модифицированного оксидом вольфрама, проведённое в тех же условиях и режиме, показывает неудовлетворительное электрохимическое поведение этого материала: при плотности тока 0.1 C начальная удельная ёмкость составляет $151 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, при $1 \text{ C} - 124 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, претерпевающая быстрое уменьшение от цикла к циклу (рис. 7, а). Обращает на себя внимание то, что форма кривых заряда и разряда такого материала (рис. 7, б) напоминает таковую для

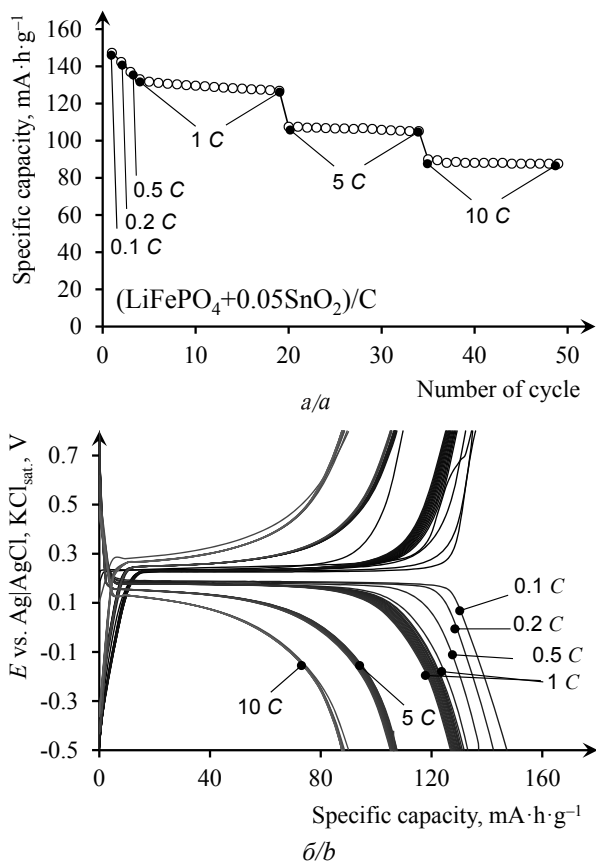


Рис. 6. Результаты тестирования методом циклической хронопотенциометрии образца $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{SnO}_2)/\text{C}$ в системе с водным раствором LiNO_3 в качестве электролита: изменение катодной ёмкости от цикла к циклу (а), кривые заряда и разряда (б). Режимы: плотности тока от 0.1 до 10 C, диапазон потенциалов от -0.5 В до $+0.8$ В vs. Ag|AgCl, KCl_{нас.}, температура 25°C

Fig. 6. The results of testing by the cyclic chronopotentiometry of the $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{SnO}_2)/\text{C}$ sample in the system with the LiNO_3 aqueous solution as the electrolyte: changing of the cathode capacity from cycle to cycle (a), charge and discharge curves (b). Modes: the specific current from 0.1 to 10 C, the potential range from -0.5 V to $+0.8$ V vs. Ag | AgCl, KCl_{sat.}, temperature 25°C

LiFePO_4/C только на первых циклах; деградации материала сопутствует изменение формы кривых, что может указывать на структурные изменения активного материала в процессе его эксплуатации [55].

Таким образом, образец, модифицированный оксидом олова(IV), из обсуждаемых в данной работе является наилучшим по эксплуатационным показателям для применения в качестве электродного материала в

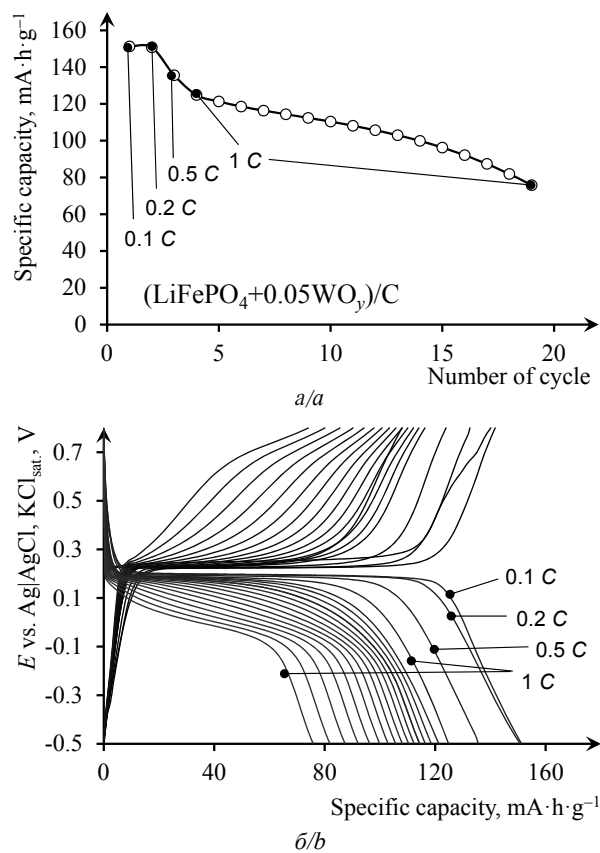


Рис. 7. Результаты тестирования методом циклической хронопотенциометрии образца $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{WO}_3)/\text{C}$ в системе с водным раствором LiNO_3 в качестве электролита: изменение катодной ёмкости от цикла к циклу (а), кривые заряда и разряда (б). Режимы: плотности тока от 0.1 до 1 C, диапазон потенциалов от -0.5 В до $+0.8$ В vs. Ag|AgCl, KCl_{нас.}, температура 25°C

Fig. 7. The results of testing by the cyclic chronopotentiometry of the $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{WO}_3)/\text{C}$ sample in the system with the LiNO_3 aqueous solution as the electrolyte: changing of the cathode capacity from cycle to cycle (a), charge and discharge curves (b). Modes: the specific current from 0.1 to 1 C, the potential range from -0.5 V to $+0.8$ V vs. Ag | AgCl, KCl_{sat.}, temperature 25°C

составе литий-аккумулирующей системы с водным электролитом.

При сопоставлении электрохимического поведения и данных, полученных методом рентгеновской дифракции, можно предположить, что увеличение размера кристаллитов и значения микронапряжения для фазы трифилита приводит к улучшению электрохимического функционирования материала в системе с водным электролитом.

Увеличение размера кристаллитов соответствует уменьшению удельной поверхности раздела фаз, что соответственно уменьшает степень влияния химической активности жидкого электролита на материал. Увеличение микронапряжения в кристаллах трифилита способствует диффузии лития, что соответствует отличному поведению при больших токовых нагрузках.

Можно заключить, что оксид вольфрама, вводимый рассмотренным способом, не обладает «защитными» свойствами ввиду химических особенностей: как немодифицированный, так и модифицированный им трифилит демонстрируют схожее поведение – высокую удельную катодную ёмкость на начальных циклах и серьёзную деградацию от цикла к циклу.

При рассмотрении электрохимического поведения образцов трифилита, модифицированных оксидом олова(IV) или марганцем(II), обращает на себя внимание тот факт, что снижение ёмкости от номера цикла тем меньше, чем больше плотность тока (см. рис. 3 и 6, а). Можно сделать предположение о том, что деградация материала в большей степени, сравнительно с другими возможными причинами, связана с длительностью контакта активного материала с применённым жидким электролитом. При этом отрицательное влияние длительности контакта материала с электролитом проявляется в конкурирующих основном межфазных либо химических, либо электрохимических процессах, приводящих к необратимой потере функциональности материала. Знание характера этих процессов может помочь в выборе пути модификации материала для снижения его деградации при эксплуатации.

Характеризация материала (LiFePO₄ + 0.05 SnO₂)/C методом циклической вольтамперометрии

Метод циклической вольтамперометрии, заключающийся в регистрации зависимости тока от времени как аналитического сигнала при циклически задаваемом изменении потенциала с постоянной скоростью

(линейной развёртке) со сменой направления его изменения при достижении установленных граничных значений и интерпретации полученных зависимостей, позволяет получить обширную информацию о термодинамике и кинетике электрохимических и химических систем [56].

На рис. 8 представлены некоторые циклические вольтамперограммы электродов на основе (LiFePO₄ + 0.05 SnO₂)/C, зарегистрированные при разных скоростях развёртки потенциалов.

Независимо от применённой скорости развёртки потенциала для анодного пика первого цикла наблюдаются отстранённость от последующих по потенциалу и отличие по форме. Возможно, это вызвано тем, что сначала граничная поверхность материала с электролитом характеризуется высоким сопротивлением, ответственным за затруднение перехода ионов лития из трифилита в раствор. В результате первого извлечения и сопутствующих ему процессов окисления поверхностное сопротивление электрода сильно снижается, и создаются благоприятные условия для перехода ионов лития из электролита в материал и обратно. Катодный пик первого цикла существенно меньше по ширине, и значение тока для него по абсолютной величине больше, чем для анодного. На втором цикле положение анодного пика относительно первого смещается в область отрицательных потенциалов, и оно сохраняется для последующих циклов. Потенциалы катодных пиков одинаковы для всех циклов.

Далее от цикла к циклу заметно снижается плотность тока пиков как для анодной, так и для катодной ветвей, причём для более высоких скоростей развёртки потенциала снижение более плавное. Данный факт служит дополнительным подтверждением предположения о том, что деградация материала связана с пребыванием электрода в растворе электролита при тестировании.

Детальное изучение вольтамперограмм (LiFePO₄ + 0.05 SnO₂)/C показало, что при малых скоростях развёртки потенциала

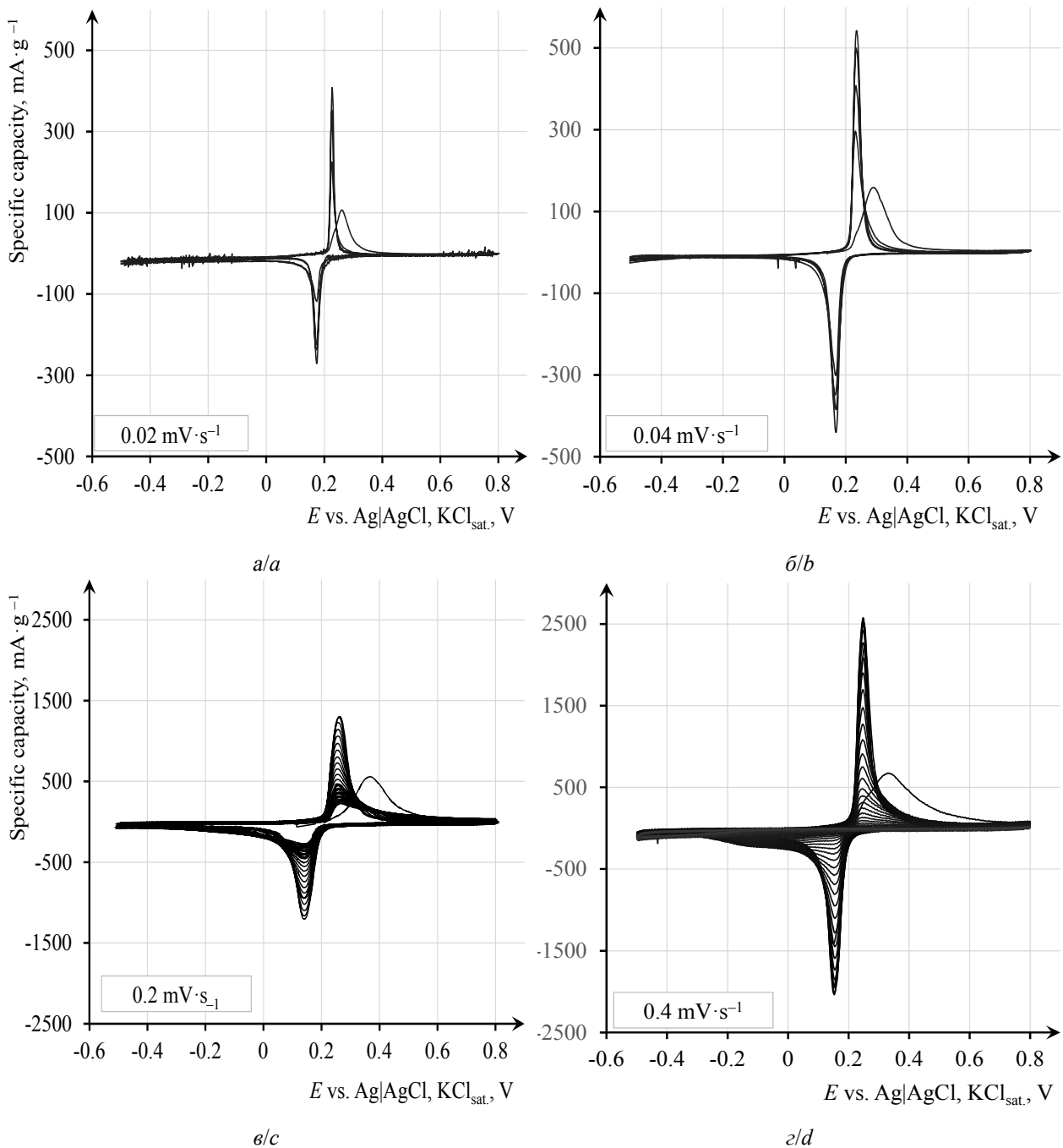


Рис. 8. Циклические вольтамперограммы образца $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{SnO}_2)/\text{C}$ в системе с водным раствором LiNO_3 в качестве электролита. Режимы: скорости развёртки потенциала – $0.02 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ (а), $0.04 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ (б), $0.2 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ (в) и $0.4 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ (г); диапазон потенциалов от -0.5 В до $+0.8 \text{ В}$ vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{нас}}$, температура 25°C .

Плотность тока – в расчёте на единицу массы образца в составе электрода

Fig. 8. Cyclic voltammograms of the $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{SnO}_2)/\text{C}$ sample in the system with the LiNO_3 aqueous solution as the electrolyte. Modes: the potential sweep rates are $0.02 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ (a), $0.04 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ (b), $0.2 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ (c) and $0.4 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ (d); Range of potentials from -0.5 В to $+0.8 \text{ В}$ vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{нас}}$, temperature 25°C . The specific current is calculated per unit mass of the sample in the electrode

($0.02 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ на рис. 8, а) при потенциалах ниже -0.1 В vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{нас}}$ происходит побочный катодный процесс, причём наибо-

лее вероятно, восстановление воды с выделением водорода, отражающийся заметным наклоном на участках катодного и анодно-

го полуциклов в соответствующей области потенциалов. Но при увеличении скорости развёртки до $0.04 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ и выше (рис. 8, б, в, г) проявление этого побочного процесса становится менее заметным. Следовательно, побочный катодный процесс, происходящий при длительном пребывании электрода в состояниях, соответствующих потенциалам ниже определённого значения, является медленным в сравнении с основным (протекает с большим перенапряжением). Данное следствие позволяет сделать заключение о том, что именно этот электрохимический процесс может быть ответственным за деградацию активного материала. Вместе с тем приведённые данные ещё не позволяют исключить влияние химических процессов, например, гидролиза активного материала.

Для оценки возможного влияния химических процессов очередной электрод был выдержан в электролите, обескислороженном и насыщенном аргоном, в течение двух недель, а затем протестирован в тех же условиях, что и предыдущие электроды, при скорости развёртки потенциала $0.2 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$. Из зависимостей тока пика от номера цикла (рис. 9) видно, что характеристики материалов, протестированных с двухнедельной выдержкой и без таковой, мало отличаются друг от друга. Следовательно, на степень деградации материала оказывает влияние не химическое взаимодействие материала с водой, а конкурирующий основному электрохимический процесс, протекающий при циклировании электрода, или химический, условия для протекания которого создаются только при определённых потенциалах или после разработки поверхности материала в ходе первого цикла.

Вместе с полученными и приведёнными выше сведениями о причине деградации данные циклической вольтамперометрии позволяют дополнительно оценить параметр, характеризующий стадию массопереноса в электродном материале, – коэффициент диффузии. Характер изменения значений токов пиков анодного и катодного процессов с увеличением скорости раз-

вёртки потенциала указывает на значимое влияние стадии массопереноса на скорость всего процесса. Из угла наклона прямых

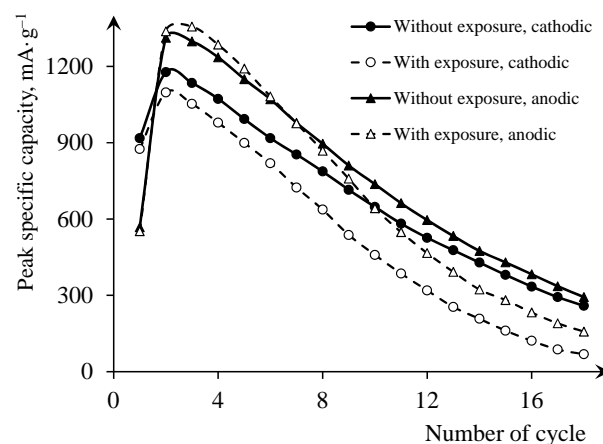


Рис. 9. Изменение от цикла к циклу плотности тока катодного и анодного пиков циклических вольтамперограмм для электродов на основе образца $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{SnO}_2)/\text{C}$, подвергнутых тестированию сразу или после двухнедельной выдержки в электролите, насыщенном аргоном. Электролит – водный раствор LiNO_3 (1 М). Скорость развёртки потенциала $0.2 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$, диапазон потенциалов от -0.5 В до $+0.8 \text{ В vs. Ag|AgCl, KCl}_{\text{нас}}$, температура 25°C

Fig. 9. Change from cycle to cycle of the cathodic and anodic peak specific current of cyclic voltammograms for electrodes based on the $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{SnO}_2)/\text{C}$ sample, subjected to testing immediately or after a two-week exposure in the electrolyte saturated with argon. Electrolyte is the 1 molar LiNO_3 aqueous solution. The potential sweep speed is $0.2 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$, the potential range is from -0.5 V to $+0.8 \text{ V vs. Ag|AgCl, KCl}_{\text{sat}}$, temperature 25°C

в координатах ток пика – корень квадратный из скорости развёртки потенциала, сопоставляя его значение с уравнением Рэндлса – Шевчика, можно оценить кажущийся коэффициент диффузии ионов лития в объёме материала $(\text{LiFePO}_4 + 0.05 \text{ SnO}_2)/\text{C}$. В первом приближении, основными допущениями для которого являются следующие: материал однофазен; концентрация электрохимически активных центров у поверхности подчиняется нернстовской зависимости от потенциала; исходные состояния материала для всех опытов одинаковы; площадь электрода равна видимой; начальная концентрация в материале подвижных электрохимически активных частиц (ионов ли-

тия в случае анодного процесса или вакантных мест для ионов лития в случае катодного процесса) составляет $0.0228 \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$ (значение получено с применением значения плотности $3.6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ для LiFePO_4) – коэффициент диффузии составит $2.8 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $5.6 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для продуктов катодного и анодного процессов соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показано, что путём направленной модификации трифилиита LiFePO_4 можно добиться его приемлемого функционирования в системе с водным электролитом наряду с традиционными. Определено, что увеличение содержания марганца в образцах $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ соответствует улучшению стабильности ёмкости от цикла к циклу и поведения при больших токовых нагрузках в упомянутой системе.

Из вновь синтезированных электродных материалов ($\text{LiFePO}_4 + 0.05 \text{ SnO}_2$)/C и ($\text{LiFePO}_4 + 0.05 \text{ WO}_3$)/C первый отличается большей работоспособностью и стабиль-

ностью при циклировании относительно как чистого, так и марганецсодержащего образца, второй же характеризуется пониженными электрохимическими и эксплуатационными показателями.

Установлено, что на изменение характеристик трифилиитсодержащего материала ($\text{LiFePO}_4 + 0.05 \text{ SnO}_2$)/C в процессе его эксплуатации оказывают слабое влияние химические процессы при контакте материала в исходном состоянии с водным электролитом; ухудшение связано с процессами, наблюдающимися при изменении электродного потенциала, причём наиболее вероятно, что существенное влияние оказывает катодный процесс восстановления воды.

По данным циклической вольтамперометрии, проведённой в водном электролите, с использованием модели Рэндлса – Шевича оценён коэффициент диффузии ионов лития в материале ($\text{LiFePO}_4 + 0.05 \text{ SnO}_2$)/C. Для случаев катодного и анодного процессов кажущийся коэффициент диффузии составляет $2.8 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $5.6 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы статьи выражают благодарность А. А. Скапцову, начальнику отдела наномеханики Образовательно-научного института наноструктур и биосистем Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, за съёмку дифрактограмм синтезированных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10006).

ACKNOWLEDGMENTS

The authors want to thank Alexander A. Skaptsov, the Head of the Nanotechnology Department of the Educational and Scientific Institute of Nanostructures and Biosystems of the Saratov State University, for the Registration of Diffractograms of Synthesized Samples.

The work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 15-13-10006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кедринский И. А., Яковлев В. Г. Li-ионные аккумуляторы. Красноярск: Платина, 2002. 268 с.
2. Marcinek M., Syzdek J., Marczewski M., Piszcz M., Niedzicki L., Kalita M., Plewa-Marczewska A., Bitner A., Wieczorek P., Trzeciak T., Kasprzyk M., Łęzak P., Zukowska Z., Zalewska A., Wi-

eczorek W. Electrolytes for Li-ion transport – Review // Solid State Ionics. 2015. Vol. 276. P. 107–126.

3. Maleki H., Deng G., Anani A., Howard J. Thermal stability studies of Li-ion cells and components // J. Electrochem. Soc. 1999. Vol. 146, № 9. P. 3224–3229.

4. Arai H., Tsuda M., Saito K., Hayashi M., Sakurai Y. Thermal reactions between delithiated lithium nickelate and electrolyte solutions // *J. Electrochem. Soc.* 2002. Vol. 149, № 4. P. A401–A406.
5. MacNeil D. D., Lu Z., Chen Z., Dahn J. R. A comparison of the electrode / electrolyte reaction at elevated temperatures for various Li-ion battery cathodes // *J. Power Sources.* 2002. Vol. 108, № 1–2. P. 8–14.
6. Nanjundaswamy K. S., Padhi A. K., Goodenough J. B., Okada S., Ohtsuka H., Arai H., Yamaki J. Synthesis, redox potential evaluation and electrochemical characteristics of NASICON-related-3D framework compounds // *Solid State Ionics.* 1996. Vol. 92, № 1–2. P. 1–10.
7. Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144, № 4. P. 1188–1194.
8. Huang H., Faulkner T., Barker J., Saidi M. Y. Lithium metal phosphates, power and automotive applications // *J. Power Sources.* 2009. Vol. 189, № 1. P. 748–751.
9. Zhang Y., Sun C. S., Zhou Z. Sol-gel preparation and electrochemical performances of Li-Fe_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}PO₄/C composites with core-shell nanostructure // *Electrochem. Comm.* 2009. Vol. 11, № 6. P. 1183–1186.
10. Ellis B. L., Town K., Nazar L. F. New composite materials for lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2012. Vol. 84. P. 145–154.
11. Rouse G., Tarascon J. M. Sulfate-based polyanionic compounds for Li-Ion batteries: Synthesis, crystal chemistry, and electrochemistry aspects // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26, № 1. P. 394–406.
12. Li W., McKinnon W. R., Dahn J. R. Lithium Intercalation from Aqueous Solutions // *J. Electrochem. Soc.* 1994. Vol. 141, № 9. P. 2310–2316.
13. Li W., Dahn J. R., Wainwright D. S. Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes // *Science.* 1994. Vol. 264, № 5162. P. 1115–1118.
14. Li W., Dahn J. R. Lithium-Ion Cells with Aqueous Electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 1995. Vol. 142, № 6. P. 1742–1746.
15. Manjunatha H., Suresh G. S., Venkatesha T. V. Electrode materials for aqueous rechargeable lithium batteries // *J. Solid State Electrochem.* 2011. Vol. 15, № 3. P. 431–445.
16. Kim H., Hong J., Park K. Y., Kim H., Kim S. W., Kang K. Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114, № 23. P. 11788–11827.
17. Tian L., Yuan A. Electrochemical performance of nanostructured spinel LiMn₂O₄ in different aqueous electrolytes // *J. Power Sources.* 2009. Vol. 192, № 2. P. 693–697.
18. Jayalakshmi M., Rao M. M., Scholz F. Electrochemical behavior of solid lithium manganate (LiMn₂O₄) in aqueous neutral electrolyte solutions // *Langmuir.* 2003. Vol. 19, № 20. P. 8403–8408.
19. Wang Y. G., Xia Y. Y. Hybrid aqueous energy storage cells using activated carbon and lithium-intercalated compounds: I. The C/LiMn₂O₄ system // *J. Electrochem. Soc.* 2006. Vol. 153, № 2. P. A450–A454.
20. Wang Y. G., Luo J. Y., Wang C. X., Xia Y. Y. Hybrid aqueous energy storage cells using activated carbon and lithium-ion intercalated compounds: II. Comparison of LiMn₂O₄, LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂, and LiCoO₂ positive electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 2006. Vol. 153, № 8. P. A1425–A1431.
21. Yuan A., Tian L., Xu W., Wang Y. Al-doped spinel LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O₄ with improved high-rate cyclability in aqueous electrolyte // *J. Power Sources.* 2010. Vol. 195, № 15. P. 5032–5038.
22. Stojković I. B., Cyjetićanin N. D., Mentus S. V. The improvement of the Li-ion insertion behaviour of Li_{1.05}Cr_{0.10}Mn_{1.85}O₄ in an aqueous medium upon addition of vinylene carbonate // *Electrochem. Comm.* 2010. Vol. 12, № 3. P. 371–373.
23. Deutscher R. L., Florence T. M., Woods R. Investigations on an aqueous lithium secondary cell // *J. Power Sources.* 1995. Vol. 55, № 1. P. 41–46.
24. Yuan A., Zhang Q. A novel hybrid manganese dioxide/activated carbon supercapacitor using lithium hydroxide electrolyte // *Electrochem. Comm.* 2006. Vol. 8, № 7. P. 1173–1178.
25. Qu Q., Zhang P., Wang B., Chen Y., Tian S., Wu Y., Holze R. Electrochemical performance of MnO₂ nanorods in neutral aqueous electrolytes as a cathode for asymmetric supercapacitors // *J. Phys. Chem. C.* 2009. Vol. 113, № 31. P. 14020–14027.
26. Ruffo R., Wessells C., Huggins R. A., Cui Y. Electrochemical behavior of LiCoO₂ as aqueous lithium-ion battery electrodes // *Electrochem. Comm.* 2009. Vol. 11, № 2. P. 247–249.
27. Tang W., Liu L. L., Tian S., Li L., Yue Y. B., Wu Y. P., Guan S. Y., Zhu K. Nano-LiCoO₂ as cathode material of large capacity and high rate capability for aqueous rechargeable lithium batteries // *Electrochem. Comm.* 2010. Vol. 12, № 11. P. 1524–1526.
28. Ruffo R., La Mantia F., Wessells C., Huggins R. A., Cui Y. Electrochemical characterization of LiCoO₂ as rechargeable electrode in aqueous LiNO₃ electrolyte // *Solid State Ionics.* 2011. Vol. 192, № 1. P. 289–292.
29. Shivashankaraiah R. B., Manjunatha H., Mahesh K. C., Suresh G. S., Venkatesha T. V. Electrochemical characterization of polypyrrole-Li-Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ composite cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries // *J. Solid State Electrochem.* 2012. Vol. 16, № 3. P. 1279–1290.
30. Wang F., Xiao S., Chang Z., Yang Y., Wu Y. Nanoporous LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ as an ultra-fast charge cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries // *Chem. Comm.* 2013. Vol. 49, № 80. P. 9209–9211.
31. Manickam M., Singh P., Thurgate S., Prince K. Redox behavior and surface characterization of

LiFePO₄ in lithium hydroxide electrolyte // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 158, № 1. P. 646–649.

32. He P., Liu J. L., Cui W. J., Luo J. Y., Xia Y. Y. Investigation on capacity fading of LiFePO₄ in aqueous electrolyte // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56, № 5. P. 2351–2357.

33. Minakshi M. Lithium intercalation into amorphous FePO₄ cathode in aqueous solutions // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55, № 28. P. 9174–9178.

34. Minakshi M., Singh P., Thurgate S., Prince K. Electrochemical behavior of olivine-type LiMnPO₄ in aqueous solutions // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2006. Vol. 9, № 10. P. A471–A474.

35. Manjunatha H., Venkatesha T. V., Suresh G. S. Electrochemical studies of LiMnPO₄ as aqueous rechargeable lithium-ion battery electrode // *J. Solid State Electrochem.* 2012. Vol. 16, № 5. P. 1941–1952.

36. Zhang M., Dahn J. R. Electrochemical lithium intercalation in VO₂(B) in aqueous electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 1996. Vol. 143, № 9. P. 2730–2735.

37. Wang F., Liu Y., Liu C. Y. Hydrothermal synthesis of carbon/vanadium dioxide core-shell microspheres with good cycling performance in both organic and aqueous electrolytes // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55, № 8. P. 2662–2666.

38. Wu C., Hu Z., Wang W., Zhang M., Yang J., Xie Y. Synthetic paramontroseite VO₂ with good aqueous lithium-ion battery performance // *Chem. Comm.* 2008. № 33. P. 3891–3893.

39. Cheng C., Li Z. H., Zhan X. Y., Xiao Q. Z., Lei G. T., Zhou X. D. A macaroni-like Li_{1.2}V₃O₈ nanomaterial with high capacity for aqueous rechargeable lithium batteries // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55, № 15. P. 4627–4631.

40. Wang H., Huang K., Zeng Y., Zhao F., Chen L. Stabilizing cyclability of an aqueous lithium-ion battery LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/Li_xV₂O₅ by Polyaniline Coating on the Anode // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2007. Vol. 10, № 9. P. 199–203.

41. Manickam M., Singh P., Issa T. B., Thurgate S. Electrochemical behavior of anatase TiO₂ in aqueous lithium hydroxide electrolyte // *J. Appl. Electrochem.* 2006. Vol. 36, № 5. P. 599–602.

42. Wang H., Huang K., Zeng Y., Yang S., Chen L. Electrochemical properties of TiP₂O₇ and LiTi₂(PO₄)₃ as anode material for lithium ion battery with aqueous solution electrolyte // *Electrochim. Acta*. 2007. Vol. 52, № 9. P. 3280–3285.

43. Sun K., Juarez D. A., Huang H., Jung E., Dillon S. J. Aqueous lithium ion batteries on paper substrates // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 248. P. 582–587.

44. Гридина Н. А., Романова В. О., Чуриков М. А., Чуриков А. В., Иванищева И. А., Записис К. В., Вольнский В. В., Клюев В. В. Исследование катодного материала LiMn_yFe_{1-y}PO₄ для литий-ионных аккумуляторов // *Электрохим. энергетика*. 2013. Т. 13, № 4. С. 181–186.

45. Kosova N. V., Devyatkina E. T., Petrov S. A. Fast and Low Cost Synthesis of LiFePO₄ Using Fe³⁺ Precursor // *J. Electrochem. Soc.* 2010. Vol. 157, № 11. P. A1247–A1252.

46. Jugović D., Uskoković D. A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 190, № 2. P. 538–544.

47. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. Изд. 4-е, перераб. и доп. М.: Химия, 1974. С. 181–182.

48. Glemser O., Weidelt J., Freund F. Genotypische Oxidhydrate des Wolframs. Zur Frage der Wolframblauverbindungen // *Journal of Inorganic and General Chemistry (Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie)*. 1964. Vol. 332, № 5–6. P. 299–313.

49. Liu S., Yin H., Wang H., He J. Electrochemical performance of WO₂ modified LiFePO₄/C cathode material for lithium-ion batteries // *J. Alloys Compd.* 2013. Vol. 561. P. 129–134.

50. Andersson A. S., Kalska B., Häggström L., Thomas J. O. Lithium extraction/insertion in LiFePO₄: An X-ray diffraction and Moessbauer spectroscopy study // *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 130, № 1. P. 41–52.

51. Scherrer P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // *Kolloidchemie. Ein Lehrbuch*, 4 Aufl. / Ed. by R. Zsigmondy. Leipzig, 1922. P. 387–409.

52. Williamson G. K., Hall W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram // *Acta Metall.* 1953. Vol. 1, № 1. P. 22–31.

53. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа / пер. с польск. Б. Я. Каплан. М.: Мир, 1974. 552 с.

54. Ziolkowska D., Korona K. P., Hamankiewicz B., Wu S. H., Chen M. S., Jasinski J. B., Kaminska M., Czerwinski A. The role of SnO₂ surface coating on the electrochemical performance of LiFePO₄ cathode materials // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 108. P. 532–539.

55. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Простой метод диагностики причин деградации электродов при циклировании литий-ионных аккумуляторов // *Электрохим. энергетика*. 2011. Т. 11, № 4. С. 171–178.

56. Маркен Ф., Нойдек А., Бонд А. М. Циклическая вольтамперометрия // *Электроаналитические методы. Теория и практика* / ред. Ф. Шольц. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2010. С. 59–104.

REFERENCES

1. Kedrinsky I. A., Yakovlev V. G. *Li-ionnyye akkumulyatory. Nauchno-populyarnoye izdaniye* [Li-ion

batteries. Popular Science Edition]. Krasnoyarsk, Platina, 2002. 268 p. (in Russian).

2. Marcinek M., Syzdek J., Marczewski M., Piszcz M., Niedzicki L., Kalita M., Plewa-Marczewska A., Bitner A., Wieczorek P., Trzeciak T., Kasprzyk M., Łęzak P., Zukowska Z., Zalewska A., Wieczorek W. Electrolytes for Li-ion transport – Review. *Solid State Ionics*, 2015, vol. 276, pp. 107–126.
3. Maleki H., Deng G., Anani A., Howard J. Thermal stability studies of Li-ion cells and components. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, no. 9, pp. 3224–3229.
4. Arai H., Tsuda M., Saito K., Hayashi M., Sakurai Y. Thermal reactions between delithiated lithium nickelate and electrolyte solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, no. 4, pp. A401–A406.
5. MacNeil D. D., Lu Z., Chen Z., Dahn J. R. A comparison of the electrode/electrolyte reaction at elevated temperatures for various Li-ion battery cathodes. *J. Power Sources*, 2002, vol. 108, no. 1–2, pp. 8–14.
6. Nanjundaswamy K. S., Padhi A. K., Goodenough J. B., Okada S., Ohtsuka H., Arai H., Yamaki J. Synthesis, redox potential evaluation and electrochemical characteristics of NASICON-related-3D framework compounds. *Solid State Ionics*, 1996, vol. 92, no. 1–2, pp. 1–10.
7. Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, no. 4, pp. 1188–1194.
8. Huang H., Faulkner T., Barker J., Saidi M. Y. Lithium metal phosphates, power and automotive applications. *J. Power Sources*, 2009, vol. 189, no. 1, pp. 748–751.
9. Zhang Y., Sun C. S., Zhou Z. Sol-gel preparation and electrochemical performances of Li-Fe_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}PO₄/C composites with core-shell nanostructure. *Electrochem. Commun.*, 2009, vol. 11, no. 6, pp. 1183–1186.
10. Ellis B. L., Town K., Nazar L. F. New composite materials for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 84, pp. 145–154.
11. Rouse G., Tarascon J. M. Sulfate-based polyanionic compounds for Li-Ion batteries: Synthesis, crystal chemistry, and electrochemistry aspects. *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, no. 1, pp. 394–406.
12. Li W., McKinnon W. R., Dahn J. R. Lithium Intercalation from Aqueous Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, no. 9, pp. 2310–2316.
13. Li W., Dahn J. R., Wainwright D. S. Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes. *Science*, 1994, vol. 264, no. 5162, pp. 1115–1118.
14. Li W., Dahn J. R. Lithium-Ion Cells with Aqueous Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, no. 6, pp. 1742–1746.
15. Manjunatha H., Suresh G. S., Venkatesha T. V. Electrode materials for aqueous rechargeable lithium batteries. *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, no. 3, pp. 431–445.
16. Kim H., Hong J., Park K. Y., Kim H., Kim S. W., Kang K. Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries. *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, no. 23, pp. 11788–11827.
17. Tian L., Yuan A. Electrochemical performance of nanostructured spinel LiMn₂O₄ in different aqueous electrolytes. *J. Power Sources*, 2009, vol. 192, no. 2, pp. 693–697.
18. Jayalakshmi M., Rao M. M., Scholz F. Electrochemical behavior of solid lithium manganate (LiMn₂O₄) in aqueous neutral electrolyte solutions. *Langmuir*, 2003, vol. 19, no. 20, pp. 8403–8408.
19. Wang Y. G., Xia Y. Y. Hybrid aqueous energy storage cells using activated carbon and lithium-intercalated compounds I. The C/LiMn₂O₄ system. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, no. 2, pp. A450–A454.
20. Wang Y. G., Luo J. Y., Wang C. X., Xia Y. Y. Hybrid aqueous energy storage cells using activated carbon and lithium-ion intercalated compounds: II. Comparison of LiMn₂O₄, LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂, and LiCoO₂ positive electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, no. 8, pp. A1425–A1431.
21. Yuan A., Tian L., Xu W., Wang Y. Al-doped spinel LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O₄ with improved high-rate cyclability in aqueous electrolyte. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, no. 15, pp. 5032–5038.
22. Stojković I. B., Cvjetičanin N. D., Mentus S. V. The improvement of the Li-ion insertion behaviour of Li_{1.05}Cr_{0.10}Mn_{1.85}O₄ in an aqueous medium upon addition of vinylene carbonate. *Electrochem. Comm.*, 2010, vol. 12, no. 3, pp. 371–373.
23. Deutscher R. L., Florence T. M., Woods R. Investigations on an aqueous lithium secondary cell. *J. Power Sources*, 1995, vol. 55, no. 1, pp. 41–46.
24. Yuan A., Zhang Q. A novel hybrid manganese dioxide/activated carbon supercapacitor using lithium hydroxide electrolyte. *Electrochem. Comm.*, 2006, vol. 8, no. 7, pp. 1173–1178.
25. Qu Q., Zhang P., Wang B., Chen Y., Tian S., Wu Y., Holze R. Electrochemical performance of MnO₂ nanorods in neutral aqueous electrolytes as a cathode for asymmetric supercapacitors. *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, no. 31, pp. 14020–14027.
26. Ruffo R., Wessells C., Huggins R. A., Cui Y. Electrochemical behavior of LiCoO₂ as aqueous lithium-ion battery electrodes. *Electrochem. Comm.*, 2009, vol. 11, no. 2, pp. 247–249.
27. Tang W., Liu L. L., Tian S., Li L., Yue Y. B., Wu Y. P., Guan S. Y., Zhu K. Nano-LiCoO₂ as cathode material of large capacity and high rate capability for aqueous rechargeable lithium batteries. *Electrochem. Comm.*, 2010, vol. 12, no. 11, pp. 1524–1526.
28. Ruffo R., La Mantia F., Wessells C., Huggins R. A., Cui Y. Electrochemical characterization of LiCoO₂ as rechargeable electrode in aqueous LiNO₃ electrolyte. *Solid State Ionics*, 2011, vol. 192, no. 1, pp. 289–292.
29. Shivashankaraiah R. B., Manjunatha H., Mahesh K. C., Suresh G. S., Venkatesha T. V.

Electrochemical characterization of polypyrrole- $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ composite cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries. *J. Solid State Electrochem.*, 2012, vol. 16, no. 3, pp. 1279–1290.

30. Wang F., Xiao S., Chang Z., Yang Y., Wu Y. Nanoporous $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as an ultra-fast charge cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries. *Chem. Comm.*, 2013, vol. 49, no. 80, pp. 9209–9211.

31. Manickam M., Singh P., Thurgate S., Prince K. Redox behavior and surface characterization of LiFePO_4 in lithium hydroxide electrolyte. *J. Power Sources*, 2006, vol. 158, no. 1, pp. 646–649.

32. He P., Liu J. L., Cui W. J., Luo J. Y., Xia Y. Y. Investigation on capacity fading of LiFePO_4 in aqueous electrolyte. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, no. 5, pp. 2351–2357.

33. Minakshi M. Lithium intercalation into amorphous FePO_4 cathode in aqueous solutions. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, no. 28, pp. 9174–9178.

34. Minakshi M., Singh P., Thurgate S., Prince K. Electrochemical behavior of olivine-type LiMnPO_4 in aqueous solutions. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, vol. 9, no. 10, pp. A471–A474.

35. Manjunatha H., Venkatesha T. V., Suresh G. S. Electrochemical studies of LiMnPO_4 as aqueous rechargeable lithium-ion battery electrode. *J. Solid State Electrochem.*, 2012, vol. 16, no. 5, pp. 1941–1952.

36. Zhang M., Dahn J. R. Electrochemical lithium intercalation in $\text{VO}_2(\text{B})$ in aqueous electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, no. 9, pp. 2730–2735.

37. Wang F., Liu Y., Liu C. Y. Hydrothermal synthesis of carbon/vanadium dioxide core-shell microspheres with good cycling performance in both organic and aqueous electrolytes. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, no. 8, pp. 2662–2666.

38. Wu C., Hu Z., Wang W., Zhang M., Yang J., Xie Y. Synthetic paramontroseite VO_2 with good aqueous lithium-ion battery performance. *Chem. Comm.*, 2008, no. 33, pp. 3891–3893.

39. Cheng C., Li Z. H., Zhan X. Y., Xiao Q. Z., Lei G. T., Zhou X. D. A macaroni-like $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ nanomaterial with high capacity for aqueous rechargeable lithium batteries. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, no. 15, pp. 4627–4631.

40. Wang H., Huang K., Zeng Y., Zhao F., Chen L. Stabilizing cyclability of an aqueous lithium-ion battery $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ by Polyaniline Coating on the Anode. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2007, vol. 10, no. 9, pp. 199–203.

41. Manickam M., Singh P., Issa T. B., Thurgate S. Electrochemical behavior of anatase TiO_2 in aqueous lithium hydroxide electrolyte. *J. Appl. Electrochem.*, 2006, vol. 36, no. 5, pp. 599–602.

42. Wang H., Huang K., Zeng Y., Yang S., Chen L. Electrochemical properties of TiP_2O_7 and $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as anode material for lithium ion battery with aqueous solution electrolyte. *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, no. 9, pp. 3280–3285.

43. Sun K., Juarez D. A., Huang H., Jung E., Dillon S. J. Aqueous lithium ion batteries on paper substrates. *J. Power Sources*, 2014, vol. 248, pp. 582–587.

44. Gridina N. A., Romanova V. O., Churikov M. A., Churikov A. V., Ivanishcheva I. A., Zapis K. V., Volynskiy V. V., Klyuyev V. V. Issledovaniye katodnogo materiala $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ dlya litiy-ionnykh akkumulyatorov [Investigation of cathode material $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ for lithium-ion batteries]. *Elektrokhimicheskaya energetika* [Electrochemical energetics], 2013, vol. 13, no. 4, pp. 181–186 (in Russian).

45. Kosova N. V., Devyatkina E. T., Petrov S. A. Fast and Low Cost Synthesis of LiFePO_4 Using Fe^{3+} Precursor. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, no. 11, pp. A1247–A1252.

46. Jugović D., Uskoković D. A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders. *J. Power Sources*, 2009, vol. 190, no. 2, pp. 538–544.

47. Karyakin Yu. V., Angelov I. I. *Chistyye khimicheskiye veshchestva* [Pure chemicals], 4th ed. Moscow, Khimiya, 1974, pp. 181–182 (in Russian).

48. Glemser O., Weidelt J., Freund F. Genotypische Oxidhydrate des Wolframs. Zur Frage der Wolframblauverbindungen [Genotoxic oxide hydrates of tungsten. On the question of tungsten blue compounds]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* [Journal of Inorganic and General Chemistry], 1964, vol. 332, no. 5–6, pp. 299–313 (in German).

49. Liu S., Yin H., Wang H., He J. Electrochemical performance of WO_2 modified LiFePO_4/C cathode material for lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.*, 2013, vol. 561, pp. 129–134.

50. Andersson A. S., Kalska B., Häggström L., Thomas J. O. Lithium extraction/insertion in LiFePO_4 : An X-ray diffraction and Moessbauer spectroscopy study. *Solid State Ionics*, 2000, vol. 130, no. 1, pp. 41–52.

51. Scherrer P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen [Determination of the internal structure and size of colloid particles by means of X-rays]. In: *Kolloidchemie* [Colloid chemistry]. Ein Lehrbuch, 4 Aufl. Ed. by R. Zsigmondy, Leipzig, 1922, pp. 387–409 (in German).

52. Williamson G. K., Hall W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metall.*, 1953, vol. 1, no. 1, pp. 22–31.

53. Galus Z. *Teoreticheskiye osnovy elektrokhimicheskogo analiza*. [Theoretical foundations of chemical electroanalysis]. Moscow, Mir, 1974, 552 p. (in Russian).

54. Ziolkowska D., Korona K. P., Hamankiewicz B., Wu S. H., Chen M. S., Jasinski J. B., Kaminska M., Czerwinski A. The role of SnO_2 surface coating on the electrochemical performance of LiFePO_4 cathode materials. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 108, pp. 532–539.

55. Kulova T. L., Skundin A. M. Prostoy metod diagnostiki prichin degradatsii elektrodov pri tsiklirovaniy litiy-ionnykh akkumulyatorov [A simple method for diagnosing the causes of electrode degradation when cycling lithium-ion batteries]. *Elektrokhimicheskaya energetika* [Electrochemical energetics], 2011, vol. 11, no. 4, pp. 171–178 (in Russian).

56. Marken F., Noydek A., Bond A. M. Tsiklicheskaya vol'tamperometriya [Cyclic Voltammetry]. *Elektroanaliticheskiye metody. Teoriya i praktika* [Electroanalytical methods. Theory and practice]. Ed. F. Scholz. Moscow, BINOM. Laboratoriya znaniy, 2010, p. 59–104 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Булюкина Виктория Александровна – магистрант, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Институт химии. Служебный тел.: +7 (8452) 51-64-13, e-mail: buluykinavika@mail.ru

Ушаков Арсений Владимирович – кандидат химических наук, ассистент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Институт химии. Служебный тел.: +7 (8452) 51-64-13, e-mail: arsenivushakov@ua.ru

Чуриков Алексей Владимирович – доктор химических наук, профессор.

ПОТЕРИ НАУКИ

АЛЕКСЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ ЧУРИКОВ (1961–2017)



Ушёл из жизни Алексей Владимирович Чуриков – выдающийся учёный, специалист в области фундаментальной и прикладной электрохимии, химических источников тока, профессор кафедры физической химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, доктор химических наук, профессор.

Алексей Владимирович прожил короткую, но очень насыщенную жизнь. Уроженец г. Саратова, он ещё в годы учёбы в средней школе многократно завоёвывал призовые места на районных, городских и областных олимпиадах по химии. После окончания школы в 1978 г. Алексей Чуриков поступил на дневное отделение химического факультета Саратовского госуниверситета и с первого курса начал активно заниматься научной работой на кафедре неорганической химии. Будучи студентом 5-го курса, в соавторстве с научным руководителем получил авторское свидетельство СССР на изобретение. После окончания с отличием химического факультета СГУ в 1983 г. А. В. Чуриков проработал два года на кафедре неорганической химии в должности инженера, а затем перешёл в отдел физической химии НИИ Химии СГУ, в «литиевую» группу под руководство заслуженного деятеля науки РФ, доктора химических наук, профессора А. Л. Львова, где прошёл путь от старшего инженера до старшего научного сотрудника. Основное направление его научной деятельности в то время – изучение электродных процессов в литиевых химических источниках тока, фундаментальная электрохимия литиевых систем.

В 1996 г. А. В. Чуриков защитил кандидатскую диссертацию на тему «Ионный транспорт в пассивирующих слоях, формирующихся на поверхности литиевого электрода в пропиленкарбонатных растворах». С этого же года и до конца жизни он работал на кафедре физической химии. В 1998–2001 гг. он был докторантом и в 2001 г. защитил докторскую диссертацию на тему «Электрохимические и фотоэлектрохимические процессы в поверхностных слоях на литиевом электроде», что стало заметным событием в российском электрохимическом сообществе.

А. В. Чуриков разработал и читал лекционные курсы для студентов СГУ: «Электрохимия», «Математика диффузии и теплопроводности», «Химические источники тока», «Электрохимия твёрдого тела», «Физические методы исследования состава и структуры веществ» и др. Он издал шесть учебных печатных и электронных пособий для студентов, обучающихся

по химическим специальностям: «Теория и практическое приложение метода хронопотенциометрии», «Спектроскопия электрохимического импеданса», «Современные химические источники тока», «Электрохимия» и др. А. В. Чуриков подготовил восемь кандидатов и одного доктора химических наук.

Научный кругозор А. В. Чурикова был очень широким. Он руководил и непосредственно проводил работы в области фундаментальной и прикладной электрохимии, создания новых электродных материалов, фотоэлектрохимии, боргидридных топливных элементов, литий-ионных аккумуляторов и в других областях, в том числе по грантам РФФИ, РНФ, Министерства образования России и по программам «Университеты России», «Приоритетные направления науки и техники» и др. А. В. Чуриков имел многочисленные творческие связи с заинтересованными в научных исследованиях предприятиями в России и за рубежом. Он регулярно выступал с приглашёнными и пленарными докладами на международных конференциях и симпозиумах по электрохимической тематике. А. В. Чуриков – автор более 250 научных работ, в том числе около 100 научных статей в рецензируемых научных журналах или глав в коллективных монографиях, 5 патентов на изобретения. Его монография «Математика диффузии в приложении к литиевым электрохимическим системам», изданная в 2015 г., хотя и относится к довольно узкому кругу вопросов, стала уже библиографической редкостью.

А. В. Чуриков являлся членом Всероссийского химического общества имени Д. И. Менделеева и Международного электрохимического общества (*International Society of Electrochemistry*); членом редколлегии журнала «Электрохимическая энергетика», экспертом Роснано, РФФИ, РНФ и других фондов. Биография А. В. Чурикова включена в мировые биографические сборники «Кто есть кто в мире – 2007», «Кто есть кто в науке и инженерии – 2005/2006», «Кто есть кто в науке и инженерии – 2006/2007» и в следующих выпусках. А. В. Чуриков был сопредседателем и членом программных и организационных комитетов многочисленных международных конференций («Фундаментальные проблемы электрохимической энергетике», «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела»).

Много сил и времени А. В. Чуриков отдавал рецензированию статей ведущих международных российских и зарубежных научных журналов, в том числе: *Электрохимия*, *Электрохимическая энергетика*, *Electrochimica Acta*, *Journal of The Electrochemical Society*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *Journal of Physical Chemistry*, *Journal of Chemical and Engineering Data*, *Journal of Solid State Electrochemistry*, *Journal of Applied Electrochemistry*, *Journal of Solid State Sciences*, *Ionics* и др.

Научно-педагогическая деятельность А. В. Чурикова отмечена многочисленными наградами, в том числе Почётными грамотами Саратовского государственного университета – за выдающиеся успехи в научной, учебно-воспитательной деятельности (1999), за многолетний труд, большой вклад в развитие высшего образования (2007), за значительный вклад в развитие фундаментальных и прикладных аспектов химической науки и энергетике (2009), за многолетний плодотворный труд (2011); Почётной грамотой за многолетний плодотворный труд, большие успехи в научно-педагогической деятельности Министерства образования Саратовской области (2007), Сертификатом о признании заслуг Американского химического общества (2011) и грантом Международного Научного Фонда (1993).

Для электрохимического научного сообщества его уход – невосполнимая потеря. А. В. Чуриков навсегда останется в нашей памяти как многогранная личность, талантливый учёный, прекрасный человек.

Редколлегия журнала

Редактор *И. Ю. Бучко*
Обложка художников *А. З. Юзбашева, О. С. Кузнецова*
Оригинал-макет подготовил *И. А. Каргин*
Корректор *Е. Б. Крылова*
Технический редактор *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 28.03.2017. Формат 60×84/8.
Усл. печ. л. 6.70 (7.25). Тираж 250. Цена свободная. Заказ 109-Т.

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

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



17001

