

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

2019

ТОМ 19 № 4

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

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
ЭНЕРГЕТИКА**

Том 19 № 4 2019

**ELEKTROKHMICHESKAYA
ENERGETIKA**

Electrochemical Energetics
Volume 19 No. 4 2019

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

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

Редакционная коллегия:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

д-р хим. наук *Т. Л. Кулова* (Россия)

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

проф. *Весселин Найденов* (Болгария)

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

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

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

Editor-in-Chief

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

Deputy Editors-in-Chief

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

Executive Secretary

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

Editorial Board:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Professor *Vesselin Naydenov* (Bulgaria)

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

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

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

Andrey B. Yaroslavtsev (Russia)

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

Россия, 410012, Саратов, Астраханская, 83

Саратовский университет, Институт химии

Редакция журнала «Электрохимическая энергетика»

Тел. +7-8452-516413

<http://energetica.sgu.ru>

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

Address for Correspondence:

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Saratov State University,

Institute of Chemistry

Editorial Office «Electrochemical Energetics»

Tel. +7-8452-516413

<http://energetica.sgu.ru>

ISSN 1608-4039

© Саратовский университет, 2019

© Национальный исследовательский
университет «МЭИ», 2019

© Национальная ассоциация производителей
источников тока «РУСБАТ», 2019

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 (специальности: 05.17.03 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии (технические науки, химические науки), 02.00.05 Электрохимия (химические науки), 02.00.04 Физическая химия (химические науки))

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Харчикова Е. В., Булюкина В. А., Ушаков А. В.</i> Электрохимическая система $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ водный раствор 1 М Li_2SO_4 LiFePO_4 и макеты литий-ионного аккумулятора на её основе	173	<i>Абатуров М. А.</i> Методы предварительного анализа шумового сигнала при измерениях на электрохимических системах	204
<i>Колосницын Д. В., Кузьмина Е. В., Карасева Е. В.</i> Автоматизация обработки данных электрохимических исследований аккумуляторных ячеек	186	<i>Артюхов Д. И., Киселев Н. В., Гориков Н. В., Гороховский А. В., Бурмистров И. Н.</i> Исследование влияния концентрации электролита на параметры термоэлектрохимической ячейки	212
<i>Гулько Ю. Л., Слётов А. А., Козина О. Л., Ананьева Е. Ю., Михаленко М. Г.</i> Влияние способа внесения кобальта в активную массу положительных металлоидных электродов никель-цинковых аккумуляторов на их ёмкостные характеристики	198	ХРОНИКА	
		XV РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики»	223

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

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

Она содержит общую информацию о журнале: правила оформления рукописей статей, условия подписки, а также содержание каждого номера с краткими аннотациями статей на русском и английском языках

CONTENTS

<i>Kharchikova E. V., Bulyukina V. A., Ushakov A. V.</i> Electrochemical System of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 1 M Aqueous Li_2SO_4 LiFePO_4 and Prototypes of the Lithium-Ion Battery Based on it	173	<i>Abaturov M. A.</i> Methods of Preliminary Analysis of Noise Signal Measured on Electrochemical Systems	204
<i>Kolosnitsyn D. V., Kuzmina E. V., Karaseva E. V.</i> Automation of Data Processing of Electrochemical Studies of Battery Cells	186	<i>Artyukhov D. I., Kiselev N. V., Gorshkov N. V., Gorokhovskiy A. V., Burmistrov I. N.</i> Research of Efficiency Dependence of Thermoelectrochemicals of Electrolyte Concentration	212
<i>Gun'ko Yu. L., Sletov A. A., Kozina O. L., Ananieva E. Y., Mikhalenko M. G.</i> Influence of the Method of Introducing Cobalt Into the Active Mass of Positive Metal-lock Electrodes of Nickel-Zinc-batteries on Their Capacitance Characteristics	198	<hr/> CHRONICLE <hr/>	
		XV RUSSIAN CONFERENCE "Physico-Chemical Problems of Renewable Energy"	223

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

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

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

УДК 544.6.018

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ | ВОДНЫЙ РАСТВОР 1 М Li_2SO_4 | LiFePO_4 И МАКЕТЫ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ЕЁ ОСНОВЕ

Е. В. Харчикова¹, В. А. Булюкина², А. В. Ушаков¹✉

¹ ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии
410012, Россия, Саратов, Астраханская, 83

² Научно-исследовательский институт химических источников тока (акционерное общество)
410015, Россия, Саратов, ул. им. Орджоникидзе Г. К., 11а

✉ E-mail: arsenivushakov@ya.ru

Поступила в редакцию: 14.10.2019 / Принята: 01.11.2019 / Опубликовано: 23.12.2019

Применение водного электролита в литий-ионных энергоаккумулирующих системах может решить некоторые проблемы, сопутствующие использованию электролитов на основе органических растворителей, такие как имеющийся риск воспламенения при нештатном нарушении герметичности и чувствительность эксплуатационных параметров к условиям производства. В рамках разработки одной из таких систем, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ | водный раствор Li_2SO_4 (1 моль·л⁻¹) | LiFePO_4 , предложен способ их реализации в форме макетов, изготавливаемых в корпусе из плёнки для ламинирования с применением офисного ламинатора. Тестирование макетов выявило положительную корреляцию удельной ёмкости и удельной энергии $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ и всего макета аккумулятора, а также стабильности при циклировании при увеличении отношения $\text{LiFePO}_4 : \text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ по массе от 0.33 до 2.15. Максимальная удельная ёмкость $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ при разряде наблюдалась для макета с отношением масс, равным 1.74, и составила 116 мА·ч·г⁻¹. Вместе с этим удельная разрядная ёмкость LiFePO_4 изменяется в широком диапазоне от 41 до 104 мА·ч·г⁻¹ без значимой корреляции с балансом активных материалов и оказывается значительно меньше продемонстрированной им в полуячейке с гарантированным отсутствием влияния процессов на противоэлектрод (146 мА·ч·г⁻¹).

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор с водным электролитом, макет аккумулятора, фосфат железа(II)-лития, оливин, фосфат лития-титана(IV).

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

Electrochemical System of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ | 1 M Aqueous Li_2SO_4 | LiFePO_4 and Prototypes of the Lithium-Ion Battery Based on it

Evgeniya V. Kharchikova¹, <https://orcid.org/0000-0002-5905-5992>, b1708637@mail.ru
Viktoriya A. Bulyukina², <https://orcid.org/0000-0002-0987-4762>, buluykinavika@mail.ru
Arseni V. Ushakov¹✉, <https://orcid.org/0000-0003-0495-7750>, arsenivushakov@ya.ru

¹Saratov State University

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

²Research Institute of Chemical Power Sources (Joint-Stock Company)

11a Ordzhonikidze St., Saratov 410015, Russia

Received: 14 October 2019 / Accepted: 01 November 2019 / Published: 23 December 2019

The use of aqueous electrolyte in lithium-ion energy storage systems can choose some of the problems associated with the use of electrolytes based on organic solvents, such as a risk of ignition of an abnormal violation of tightness and the sensitivity of operational parameters to production conditions. As part of the development of one of these systems, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ | aqueous Li_2SO_4 (1 mol·l⁻¹) | LiFePO_4 , a technique for their implementation in the form of prototypes made using a film for lamination using an office laminator is proposed. Testing of the prototypes revealed a positive correlation of the specific capacity and specific energy of the $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and the full battery prototype and the cycling stability with an increase of $\text{LiFePO}_4 : \text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ratio by weight from 0.33 to 2.15. The maximum specific discharge capacity of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ was observed for the prototype with a mass ratio of 1.74 and amounted to 116 mA·h·g⁻¹. At the same time, the specific discharge capacity of LiFePO_4 varies in a wide range from 41 to 104 mA·h·g⁻¹ without significant correlation with the balance of

active materials, and these values are much smaller than demonstrated by it in a half-cell with guaranteed absence of the influence of processes on the counter electrode ($146 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$).

Keywords: aqueous lithium-ion battery, battery prototype, iron(II)-lithium phosphate, olivine, lithium-titanium(IV) phosphate.

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-173-185>

ВВЕДЕНИЕ

Эффективное накопление энергии является одной из важнейших научно-технических задач на протяжении долгого времени, начиная с первых попыток реализации первичных химических источников тока. На данный момент одним из интенсивно развивающихся и перспективных направлений является модернизация литий-ионных аккумуляторов (ЛИА).

Первой коммерциализировала производство перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов с электролитом на основе органических растворителей корпорация Sony в 1991 году [1]. Аккумуляторы с органическим электролитом имеют хорошую циклируемость, высокое напряжение благодаря широкому окну электрохимической стабильности растворов и высокую удельную энергию. Но можно выделить для них и ряд недостатков: имеющийся риск воспламенения органических веществ или их способность поддерживать горение токсичность части из применяемых органических растворителей, высокую стоимость производства из-за требований к отсутствию влажности в производственном помещении [2, 3]. К числу недостатков можно отнести и низкую рассеивающую способность (параметр ответствен за равноправное участие в электродном процессе электрохимически активных центров негладкой поверхности) и низкую электропроводность электролитов на основе органических растворителей в сравнении с водными растворами электролитов.

Применение водных электролитов призвано повысить безопасность эксплуатации и экологическую безопасность литий-ионных систем, к тому же цена водных электро-

литов значительно ниже. Такими электролитами могут служить водные растворы солей лития, в том числе не комплексных.

Выбор электродных материалов для аккумуляторов с водным электролитом ограничен окном электрохимической стабильности водных растворов, за пределами которого происходит электролиз воды с выделением H_2 (электродный потенциал водородного электрода при 25°C , В: $E = -0.0592\text{pH}$) и O_2 (электродный потенциал кислородного электрода при 25°C , В: $E = 1.229 - 0.0592\text{pH}$). Водородный показатель электролита будет определять не только возможный диапазон рабочих потенциалов, но и устойчивость в нём окисленной и восстановленной форм электродных материалов.

Первый прототип литий-ионного аккумулятора с водным электролитом предложил J. Dahn с соавторами в 1994 году [4]. В своей работе они использовали водный раствор LiNO_3 ($5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) и электродные материалы на основе LiMn_2O_4 и $\text{VO}_2(\text{B})$, но такая система оказалась не способной к длительному циклированию.

Фосфат железа(II)-лития LiFePO_4 (LFP), способный к обратимому анодному извлечению лития, и фосфат лития-титана(IV) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTP), способный к обратимому катодному внедрению лития, интересны прежде всего как литий-аккумулирующие электродные материалы [5, 6], а LTP – и как твёрдый электролит [7], входят в окно электрохимической стабильности воды, имеют приемлемую разность рабочих окислительно-восстановительных потенциалов относительно друг друга. LFP (теоретическая удельная ёмкость $169.9 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{g}^{-1}$) характеризуется высокой стабильностью электрохимических параметров благодаря

малым объёмным изменениям при функционировании, эксплуатационной и экологической безопасностью, экономическим преимуществом ввиду возможного применения доступного железо- и фосфорсодержащего сырья. LTP (теоретическая удельная ёмкость $138.3 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) является наиболее подходящим анодным материалом для литий-ионных аккумуляторов с водным электролитом. Фаза характеризуется ромбоэдрической кристаллической структурой типа NASICON и может обратимо внедрять до двух ионов лития, что сопровождается процессом электродного окисления-восстановления для пары $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ [8]. LTP обладает относительно высокой ионной проводимостью, величина которой существенно зависит от примесей и предыстории (способа получения) [9].

При работе в кислой водной среде происходит химическое растворение электродных материалов и выделение H_2 . В сильнощелочной среде термодинамически возможно электродное разложение H_2O с выделением O_2 при заряде материала положительного электрода [10]. Поэтому для работы электрохимической системы на основе этих материалов необходима нейтральная или слабощелочная среда (рис. 1).

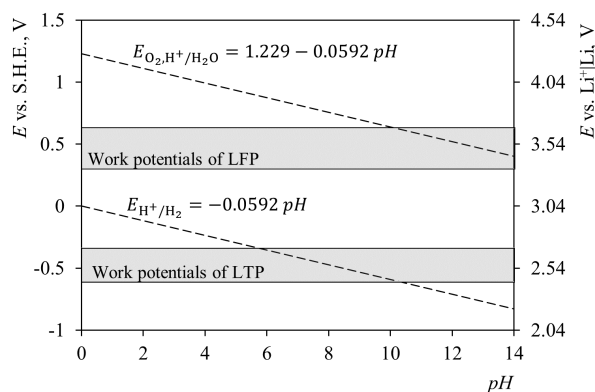


Рис. 1. Окно электрохимической стабильности воды и диапазоны рабочих потенциалов литий-аккумулирующих материалов: LiFePO_4 (LFP) и $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTP)

Fig. 1. Electrochemical stability of water and ranges of work potentials of the LiFePO_4 (LFP) and $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTP) lithium-accumulating materials

Х. Dong, L. Chen с соавторами предложили гибкую батарею литий-ионных аккумуляторов на основе LTP в качестве анодного материала и $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ в качестве катодного материала с водным электролитом.

В качестве электролита использовали водный раствор LiNO_3 ($2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$). Макет демонстрировал отличные электрические характеристики и устойчивость к многократному сгибанию, что даёт возможность успешного применения конструкции в различной портативной технике, в том числе в качестве источника тока в электронных наручных часах [11].

J.-Y. Luo с соавторами исследовали систему $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{LiFePO}_4$ с водным раствором 1 М Li_2SO_4 с добавкой 0.1 М LiOH или без неё в трёхэлектродной ячейке. В макетах баланс электродных материалов с удельной ёмкостью каждого $110 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ по массе составлял 1 : 1 с плотностью нанесения $10 \text{ мг}/\text{см}^2$. Данная система при удалении O_2 и контроле pH демонстрирует отличную стабильность циклирования (1000 циклов с сохранением не менее 90% от начального уровня ёмкости при нормированном токе 6 С) [12]. Присутствие растворённого кислорода отвечает за саморазряд анода.

При этом рассматриваемая система с различным соотношением активных материалов не исследовалась. Между тем присутствие или функционирование одного материала может оказывать влияние на другой, в частности могут протекать побочные реакции между компонентами системы, которые могут влиять на функциональность системы в целом. Путём варьирования соотношения электродных масс можно свести к минимуму побочные процессы, оптимизировать функциональное поведение электродных материалов, добиться максимальной энергоэффективности для перезаряжаемой системы.

Предварительный учёт значений коэффициента использования, полученных по данным испытания каждого материала в полуячейках, исключая влияние продуктов функционирования противоиэлектрода, недостаточен и не может быть приведён в строгое соответствие для полной системы, поскольку в последнем случае значение

параметра является следствием из данных, определённых экспериментально именно для полной системы. Различие в кулоновской эффективности и зависимости удельной ёмкости от удельного тока для материалов положительного и отрицательного электродов также снижает степень соответствия.

Данная работа посвящается реализации электрохимической системы на основе водного электролита и модифицированных электродных материалов $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ и $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ с варьируемым балансом между ними. Вместе с этим предлагаемые конструкция макетов и методика их подготовки повышают производительность эксперимента и могут быть применены при подобном рассмотрении других электрохимических систем.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Получение и характеристика материалов $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ и $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

Синтез материала $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ производили методом высокотемпературного карботермического восстановления с предварительной механической активацией по методике, аналогичной [13, 14]. Для получения брались вещества в стехиометрическом соотношении: Li_2CO_3 (хч, «Завод редких металлов», Россия), Fe_2O_3 (чда, «Реахим», Россия), $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (чда, «Реахим», Россия), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (чда, «Реахим», Россия). В качестве восстановителя использовали ацетиленовую сажу или лимонную кислоту (в форме моногидрата, хч, «Цитробел», Россия) в некотором избытке для получения композита $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ с заданным содержанием углерода. Механическую активацию проводили посредством планетарной мельницы-активатора АГО-2 («Новиц», Россия) стальными мелющими телами в стальных барабанах при частоте вращения водила $560 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ в течение 20 мин с применением ацетона в качестве дисперсионной сре-

ды. Отношение масс обрабатываемой смеси и мелющих тел – 1 : 10. Термообработку реакционной смеси осуществляли в трубчатой печи в атмосфере аргона с выдержкой при температуре 750°C в течение 5 ч (скорость нагрева $10^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$; охлаждение естественное).

Для получения $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ использовали Li_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и TiO_2 (анатаз, чда «НеваРеактив», Россия), взятые в стехиометрическом соотношении, а в качестве источника углерода применялся крахмал (чда, «Реахим», Россия). Смесь подвергали предварительной механической активации в режиме, аналогичном упомянутому ранее для LFP, на том же оборудовании. Термообработку в атмосфере аргона осуществляли ступенчато: нагрев от комнатной температуры со скоростью $5^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ с выдержкой в течение 4 ч при температуре 350°C последующий нагрев с той же скоростью и выдержкой при 830°C в течение 10 ч.

Фазовая идентификация полученных материалов осуществлялась рентгенофазовым анализом: $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ – на дифрактометре Xcalibur/Gemini A (Oxford Diffraction Limited, Польша), $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ – на дифрактометре Empyrean (Panalytical, Нидерланды) с применением базы данных PDF-2. Результаты характеристики материалов на основе LFP по фазовому составу и размеру областей когерентного рассеяния, отождествляемому с размером кристаллитов, представлены в [14]. В материале на основе $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ основной фазой является целевая (PDF #35–0754), вместе с тем обнаруживается примесь рутила (PDF #82–0514) (рис. 2).

Содержание аморфного углерода в материалах определяли гравиметрическим методом: в образце $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ – отделением нерастворённого остатка после кипячения в концентрированной соляной кислоте (5.0%, [13]), а в образце $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ – по изменению массы образца в результате отжига в атмосфере воздуха при температуре $550\text{--}600^\circ\text{C}$ (4.0%).

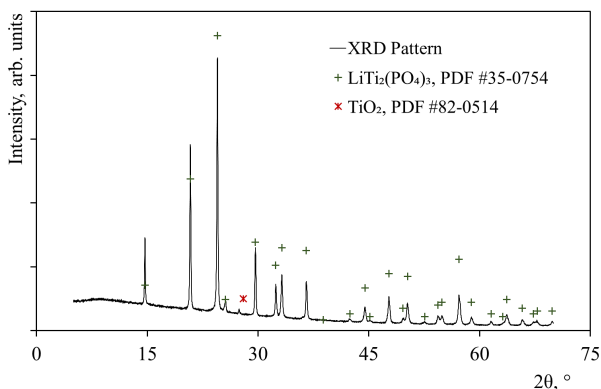


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма материала на основе $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$. $\text{CuK}\alpha$ излучение со скоростью $4^\circ \cdot \text{мин}^{-1}$ и шагом 0.013° . Регистрация осуществлена на дифрактометре Empyrean (Panalytical, Нидерланды)

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of material based on $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$. $\text{CuK}\alpha$ radiation at a rate of 4° min^{-1} and a step of 0.013° . Registration was carried out on a diffractometer of Empyrean (Panalytical, Netherlands)

Электрохимическая характеристика материалов осуществлялась методами гальваностатического циклирования (LFP, LTP) и циклической вольтамперометрии (LFP). Измерения для рабочих электродов, представлявших собой композит из активного материала, ацетиленовой сажи и поливинилиденфторида (PVDF) с массовым соот-

ношением 80 : 10 : 10, выполнялись в трёх-электродных ячейках с хлоридсеребряным электродом сравнения (ЭВЛ 1М1) с насыщенным водным раствором KCl ($\text{KCl}_{\text{нас}}$, $\text{AgCl} | \text{Ag}$), платиновым вспомогательным электродом и раствором LiNO_3 или Li_2SO_4 ($1.00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в качестве электролита. Пространство вспомогательного электрода в ячейке отделено пористой стеклянной перегородкой. Перед измерениями ячейка продувалась аргоном, насыщенным парами применяемого электролита. Температура $(25.00 \pm 0.01)^\circ\text{C}$ во время измерений поддерживалась с помощью программируемого термостата PolyScience 9112 (США).

Электроды на основе $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ в случае с применением водного раствора LiNO_3 ($1.00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в качестве электролита на первом цикле при нормированном токе 0.1 C демонстрируют удельную катодную ёмкость $146 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, при 1.0 C – $129 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ со снижением от цикла к циклу на $0.36 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, при 5.0 C – $95 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ со снижением от цикла к циклу на $0.45 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, при 10.0 C – $60 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ со снижением от цикла к циклу на $0.25 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ [14].

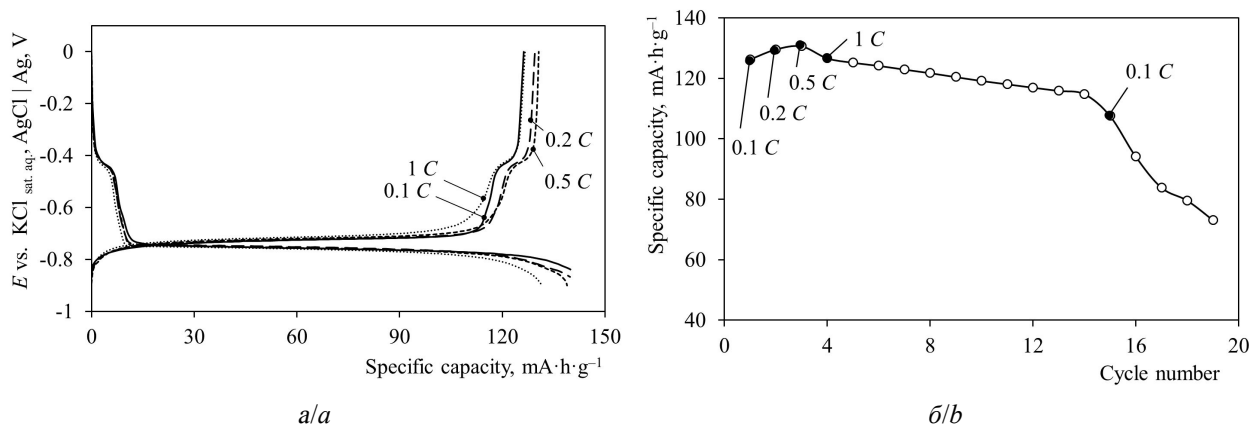


Рис. 3. Результаты гальваностатического циклирования электрода на основе $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ в водном растворе Li_2SO_4 ($1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в качестве электролита; *a* – кривые заряда и разряда *b* – зависимость удельной удельной ёмкости от номера цикла. Нормированному току 1 C соответствует удельный ток 138 мА на 1 г материала. Диапазон потенциалов – от -0.90 В до 0.00 В отн. $\text{KCl}_{\text{нас}}$, $\text{AgCl} | \text{Ag}$. Температура 25°C

Fig. 3. Results of galvanostatic cycling of an electrode based on $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ an aqueous solution of Li_2SO_4 ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) as an electrolyte; *a* – charge and discharge curves; *b* – dependence of specific anode capacity on cycle number. A normalized current of 1 C corresponds to a specific current of 138 mA per 1 g of material. Potential range – from -0.90 to 0.00 V vs. KCl_{sat} , $\text{AgCl} | \text{Ag}$. Temperature 25°C

Результаты тестирования электрода на основе образца $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ с применением водного раствора Li_2SO_4 ($1.00 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) в качестве электролита представлены на рис. 3. Кривые заряда и разряда (рис. 3, а) характеризуются плато при потенциале около -0.75 В отн. $\text{KCl}_{\text{нас}}, \text{AgCl} | \text{Ag}$ и дополнительной задержкой потенциала около -0.42 В (последняя предположительно относится к участию TiO_2 или TiO^{2+} в электрохимическом процессе в связи с наличием фазы рутила в электродном материале). Характеристичные потенциалы слабо изменяются от цикла к циклу. На первых циклах с увеличением нормированного тока от 0.1 до 0.5 С возрастает удельная анодная ёмкость материала: 0.1 С (1-й цикл) – $126 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, 0.2 С (2-й цикл) – $130 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, 0.5 С (3-й цикл) – $131 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ (рис. 3, б) Это может быть связано с уменьшением относительной скорости делитирования $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ при химическом взаимодействии с водой [12] при увеличении скорости электрохимической реакции. Последующее увеличение нормированного тока до 1.0 С и циклирование в данном режиме приводит к снижению удельной ёмкости до $127 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ на 4-м цикле и далее на $1.2 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ от цикла к циклу.

Изготовление макетов и методика их тестирования

Макеты с электродами на основе активных материалов $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ и $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ с варьируемым их соотношением по массе, но с одинаковой видимой площадью поверхности, подвергали циклированию в гальваностатическом режиме с использованием восьмиканального разрядно-зарядного модуля СТ-4008–10V-10mA-164 с блоком управления СТZWJ-4ST (Neware, Китай) в диапазоне напряжений от 0.5 до 1.3 В (10 циклов). Ток задавался исходя из видимой площади нанесённой электродной массы и плотности тока $50 \text{ мкА}/\text{см}^2$. Тестирование макетов осуществлялось при температуре $(30.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ в суховоздуш-

ном термостате ТС-1/80 СПУ («Смоленское СКТБ СПУ», Россия)

Корпусом макета служил пакет для ламинирования (Fellowes, Вьетнам) размером $75 \times 105 \text{ мм}$ и с толщиной плёнки 125 мкм . В качестве электролита использовали раствор Li_2SO_4 ($\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, чда, «Реахим», Россия) в обескислороженной дистиллированной воде ($1.00 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$). При сборке фильтровальную бумагу средней фильтрации (ОАО «МЦБК», Россия) пропитывали электролитом и размещали между заготовками электродов с одинаковой видимой площадью поверхности (рис. 4). Для дополнительной герметизации макета по периметру прокладывалась плёнка Parafilm M. Заготовка макета запаивалась прокаткой через разогретые вальцы ламинатора PDA4-230C (PingDa, Китай); температурный режим одинаков для серии испытанных макетов. Количество электролита в макете контролировалось по разности масс готового макета и всех сухих составляющих макета без электролита и составляло $0.5\text{--}1 \text{ г}$ на макет.

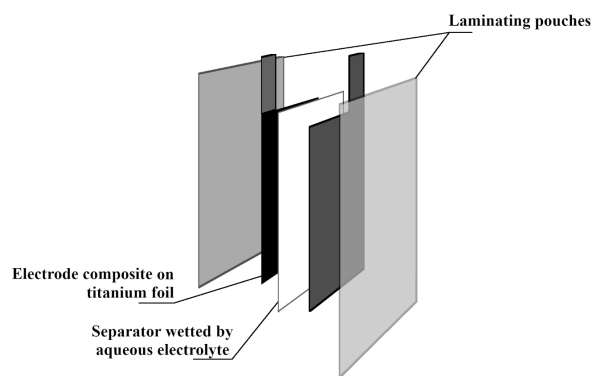


Рис. 4. Схема конструкции макета литий-ионного аккумулятора с корпусом из плёнки для ламинирования
 Fig. 4. Design of a lithium-ion battery prototype with the pouch for lamination as a case

Заготовки электродов представляли собой композит из активного материала ($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ или $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$), электропроводящей добавки (Super P) и связующего (поливинилиденфторид, PVDF) с массовым соотношением $80:10:10$, иммобилизованный на одной стороне титановой фольги (BT1-0, 001×104). Ком-

позит наносился на подложку в виде суспензии активного материала и электропроводящей добавки в 3%-ном растворе PVDF в N-метилпирролидоне, гомогенизированной в ультразвуковой ванне CD-4810 (CODYSON, Китай) при частоте 28 кГц в течение 20 минут. Толщину наносимого слоя электродной массы регулировали при помощи аппликатора KTQ-II, варьируя зазор в диапазоне от 300 до 500 мкм. Титановая фольга непосредственно перед нанесением на неё суспензии травилась в концентрированной HCl в контакте с никелем, многократно споласкивалась дистиллированной водой и подвергалась кратковременной сушке (5–10 минут) при 110–120°C

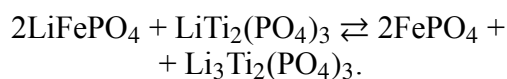
Электродные заготовки сушили в воздушной атмосфере при температуре 110–120°C в течение не менее 12 часов. Выполнением процедур взвешивания, сканирования заготовок, обработки в программе ImageJ и расчётов в табличном процессоре MS Excel 2016 определяли плотность фольги, видимую площадь и уровень нанесения активного вещества на единицу площади фольги

Необходимые операции взвешивания осуществляли на весах AXIS ANG 6100 (Польша) с неопределённостью 00001 г.

Перед сборкой макетов заготовки электродов на основе разных материалов с одинаковой видимой площадью поверхности комбинировали таким образом, чтобы было различием отношение масс (баланс) активных материалов LFP : LTP

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Напряжение разомкнутой цепи только что собранных макетов близко к 0 В. На зарядно-разрядных кривых макетов (рис. 5) присутствует протяжённое плато при напряжении 0.9–1 В, которому, очевидно, соответствует протекание основной токообразующей реакции:



По форме выделяется кривая заряда первого цикла – обнаруживаются корот-

кие участки с задержкой напряжения около 0.45 и 0.70 В (последнему нет соответствия на разрядном полуцикле и при последующем циклировании). Неизменность форм зарядных и разрядных кривых для циклов, начиная со второго, и то, что напряжение плато практически не смещается, свидетельствует о том, что наблюдаемое от цикла к циклу снижение ёмкости связано преимущественно с уменьшением доли реагента, вовлекаемого в токообразующую реакцию, либо в связи с отслаиванием электродных композитов, либо в связи с потерей контакта между частицами электропроводящей добавки и активного материала для обоих электродов или одного из них [15].

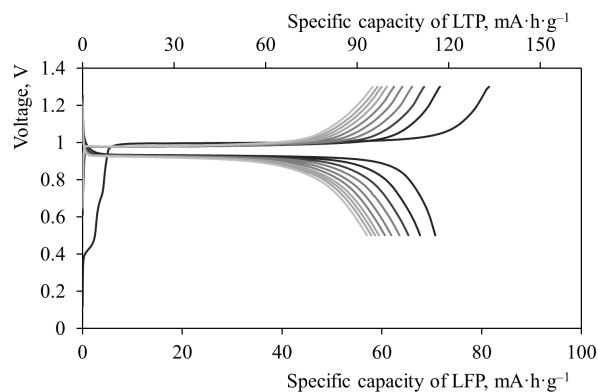


Рис. 5. Зарядно-разрядные кривые для макета с балансом LFP: LTP по массе 1.74 (плотность нанесения LFP – 6.8 мг·см⁻², LTP – 3.9 мг·см⁻²). Плотность тока – 50 мкА на 1 см² видимой поверхности электродного композита. Температура 30°C

Fig. 5. Charge & discharge curves for battery prototype with LFP : LTP mass balance of 1.74 (loading level of LFP – 6.8 mg·cm⁻², LTP – 3.9 mg·cm⁻²). Specific current – 50 μA per 1 cm² of the visible surface of the electrode composite. Temperature 30°C

Сводные результаты тестирования макетов представлены в таблице.

При сравнении результатов для разных макетов можно отметить, что с увеличением баланса LFP : LTP удельная разрядная ёмкость LTP приближается к продемонстрированной в полуячейке, практически исключавшей влияние на поведение этого материала продуктов функционирования противоиэлектрода, и принимает максимальное значение 116 мА·ч·г⁻¹ для массового соотношения

Электрические характеристики* макетов аккумулятора на основе системы $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ | 1 М водный раствор Li_2SO_4 | $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$ с разным балансом активных материалов (плотность тока 50 мкА на 1 см² видимой поверхности электродного композита, температура 30°C)
 Electric properties of battery prototypes based on electrochemical system of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ | aqueous Li_2SO_4 (1 mol.l⁻¹) | $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$ with the different balance of active materials (specific current of 50 μA per 1 cm² of the visible surface of the electrode composite, temperature of 30°C)

№ макета	Баланс LFP : LTR, г·г ⁻¹ /моль× моль ⁻¹ **	Плотность нанесения активного материала LFP/LTR, мг·см ⁻²	Удельная ёмкость LTR при заряде/разряде, мА·ч·г ⁻¹		Удельная ёмкость LFP при заряде/разряде, мА·ч·г ⁻¹		Ёмкость при заряде/разряде, отнесённая к сумме масс LFP и LTR, мА·ч·г ⁻¹		Среднее напряжение заряда/разряда, В		Кулоновская эффективность, %		Отдача по энергии, %	
			1-й цикл	10-й цикл	1-й цикл	10-й цикл	1-й цикл	10-й цикл	1-й цикл	10-й цикл	1-й цикл	10-й цикл	1-й цикл	10-й цикл
1 ^a	0.33/0.8	1.1/3.4	26/15	7/7	84/47	24/23	20/11	6/5	0.87/0.88	1.07/0.83	56	97	56	75
2 ^a	0.44/1.1	2.7/6.0	45/35	22/21	97/76	47/46	31/24	15/14	0.95/0.91	1.04/0.83	79	98	75	78
3 ^a	0.51/1.3	3.3/6.5	50/40	25/25	100/80	50/49	33/27	17/16	0.96/0.91	1.03/0.83	80	98	75	79
4 ^a	0.59/1.4	2.5/4.2	41/39	31/31	67/63	51/50	26/24	19/19	1.02/0.84	1.04/0.82	94	99	77	78
5 ^b	0.74/1.8	7.0/9.6	70/61	52/51	95/82	70/68	40/35	30/29	1.00/0.88	1.06/0.86	86	98	76	78
6 ^a	0.79/1.9	4.3/5.4	51/43	26/26	65/54	33/33	29/24	15/14	1.00/0.89	1.03/0.83	84	98	74	79
7 ^b	0.85/2.1	7.0/8.3	60/47	49/48	70/55	58/56	32/25	27/26	1.04/0.84	1.12/0.81	78	98	63	71
8 ^a	0.86/2.1	4.8/5.6	56/37	26/25	62/41	29/28	30/20	14/13	0.99/0.87	1.11/0.80	66	98	58	71
9 ^a	0.90/2.2	4.1/4.6	59/50	31/30	66/55	34/34	31/26	16/16	1.00/0.89	1.03/0.83	84	98	74	79
10 ^b	0.93/2.3	6.6/7.1	86/73	66/65	95/81	73/72	45/38	35/34	1.00/0.88	1.07/0.86	85	98	75	79
11 ^a	1.01/2.5	4.8/4.7	115/97	65/64	119/101	67/66	58/50	33/33	0.99/0.90	1.02/0.84	85	99	77	81
12 ^a	1.07/2.6	5.7/5.3	100/85	62/61	101/86	63/62	50/43	31/31	1.01/0.89	1.02/0.85	85	98	75	81
13 ^a	1.10/2.7	4.5/4.1	76/73	64/62	64/62	54/53	35/33	29/29	1.03/0.83	1.04/0.82	96	98	78	77
14 ^a	1.12/2.7	5.4/4.9	118/103	77/75	104/90	67/66	55/48	36/35	1.00/0.90	1.03/0.84	87	98	79	81
15 ^a	1.16/2.9	6.6/5.7	111/96	71/71	105/91	67/67	54/47	35/34	1.02/0.89	1.03/0.85	86	99	76	83
16 ^a	1.21/3.0	5.4/4.5	97/84	57/55	83/72	48/47	45/39	26/25	0.98/0.90	1.02/0.85	86	98	79	81
17 ^a	1.22/3.0	6.9/5.6	108/92	63/63	123/104	72/72	58/49	34/34	1.00/0.90	1.01/0.85	85	100	77	84
18 ^a	1.33/3.3	4.0/3.0	105/91	68/66	81/70	52/50	46/40	29/28	1.00/0.89	1.03/0.84	87	97	78	80
19 ^b	1.46/3.6	6.5/4.5	85/72	91/89	57/49	61/60	34/29	37/36	1.03/0.85	1.12/0.84	85	98	71	74
20 ^b	1.50/3.7	8.9/5.9	79/60	79/78	56/43	56/56	33/25	33/32	1.03/0.84	1.11/0.81	77	98	62	72
21 ^a	1.52/3.7	6.4/4.2	121/105	86/84	80/69	57/55	48/41	34/33	1.00/0.91	1.01/0.87	86	97	79	83
22 ^a	1.74/4.3	6.8/3.9	133/116	95/93	81/71	58/57	51/44	36/35	0.99/0.90	1.02/0.86	87	98	79	83
23 ^b	2.15/5.3	8.1/3.8	109/92	99/97	52/43	47/46	35/30	32/31	1.02/0.86	1.07/0.85	84	98	71	78

Примечание. *Приведены округлённые значения величин, при расчётах и построении диаграмм округление не производилось. **Поскольку коэффициенты использования LFP и LTR, продемонстрированные при их тестировании в полуэлементах, близки между собой при малых нормированных токах и составляют около 90%, баланс по количеству примерно соответствует балансу по продемонстрированной в полуэлементах ёмкости. ^aВ макет заложен LFP, полученный с применением лимонной кислоты. ^bВ макет заложен LFP, полученный с применением ацетиленовой сажи.

1.74 (баланс по количеству вещества, примерно соответствующий балансу по ёмкости материалов в полуячейках, – 4.3). Это значение более чем в 2 раза превышает необходимое по стехиометрии токообразующей реакции. Вместе с этим разрядная ёмкость, приведённая к единице массы LFP, значительно меньше продемонстрированной в полуячейке, и изменяется в широком диапазоне от 41 до $104 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ без значимой корреляции с балансом активных материалов. Коэффициент использования LTP в макетах аккумулятора максимален на уровне 85%, а для LFP не превышает 62% даже для макетов с избытком LTP.

Для энергоаккумулирующего устройства важен не просто уровень удельной ёмкости отдельного электродного материала, представляет интерес ёмкость в расчёте на единицу массу всей электрохимической системы. В связи с этим ёмкость, отнесённая к сумме масс активных материалов в тестовом макете аккумулятора, может служить более представительной характеристикой при оптимизации соотношения активных материалов. При сравнении протестированных макетов по этой величине можно отметить нерегулярное увеличение её значения с увеличением соотношения LFP : LTP. Подобная нерегулярно возрастающая зависимость обнаруживается и для относительной стабильности ёмкости: разрядная ёмкость макета с балансом LFP : LTP = 0.33 на 10-м цикле составляет не более 50% от таковой на 1-м цикле, для макета с балансом 2.15 – близка к начальному уровню (для некоторых макетов отмечается рост ёмкости от цикла к циклу).

Средние напряжения заряда и разряда практически не зависят от баланса активных материалов (значимо выделяется по этим характеристикам только макет с наибольшим избытком LTP). С учётом упомянутых выше нерегулярно возрастающих зависимо-

стей удельной ёмкости LTP, отношения ёмкости макета к сумме масс активных материалов и стабильности ёмкости при циклировании от баланса LFP : LTP можно сделать заключение, что и соответствующие параметры удельной энергии характеризуются подобным стохастическим возрастанием.

Зависимость отдачи по ёмкости и энергии от баланса активных материалов не прослеживается. Кулоновская эффективность на 1-м цикле составляет в среднем 85%, при циклировании возрастает и на 10-м цикле – 98%. Отдача по энергии – в среднем 77% на 1-м цикле и 81% на 10-м цикле.

Заметно отсутствие корреляции демонстрируемых характеристик макета с уровнем нанесения активных материалов на токоотвод. Это позволяет при рассмотрении серии протестированных макетов полагать рандомизированным этот фактор в диапазонах от 1.1 до $8.9 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (среднее значение 5.4, стандартное отклонение 1.9, коэффициент асимметрии¹ – 0.36) для электродов на основе $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ и от 3.0 до $9.6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (среднее значение 5.2, стандартное отклонение 1.5, коэффициент асимметрии 1.2) для электродов на основе $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$. При таком подходе будет рандомизированным и ток, нормированный на массу активного материала, в диапазоне от 0.033 до 0.26 C для электродов на основе LFP, в диапазоне от 0.038 до 0.12 C для электродов на основе LTP. Вместе с этим, по сравнительно малой выборке (6 макетов с LFP, полученным с применением ацетиленовой сажи, и 17 макетов с LFP, полученным с применением лимонной кислоты) для макетов с электродами на основе материалов LFP, полученных с применением разных восстановителей, мы не видим значимого различия по стохастическим зависимостям электрических свойств от баланса LFP : LTP, поэтому для рассмотрения серии

¹ Коэффициент асимметрии – мера асимметрии функции распределения случайной величины. Оценивался с применением функции «СКОС» в Microsoft Excel. Отрицательный коэффициент соответствует тому, что среднее значение меньше значения с наибольшей плотностью вероятности, а положительный – больше. Абсолютное значение коэффициента, меньшее 0.25 в диапазоне от 0.25 до 0.5 или большее 0.5, указывает, соответственно, на незначительную, умеренную или существенную асимметрию распределения. Нормальному распределению соответствует коэффициент асимметрии, равный нулю.

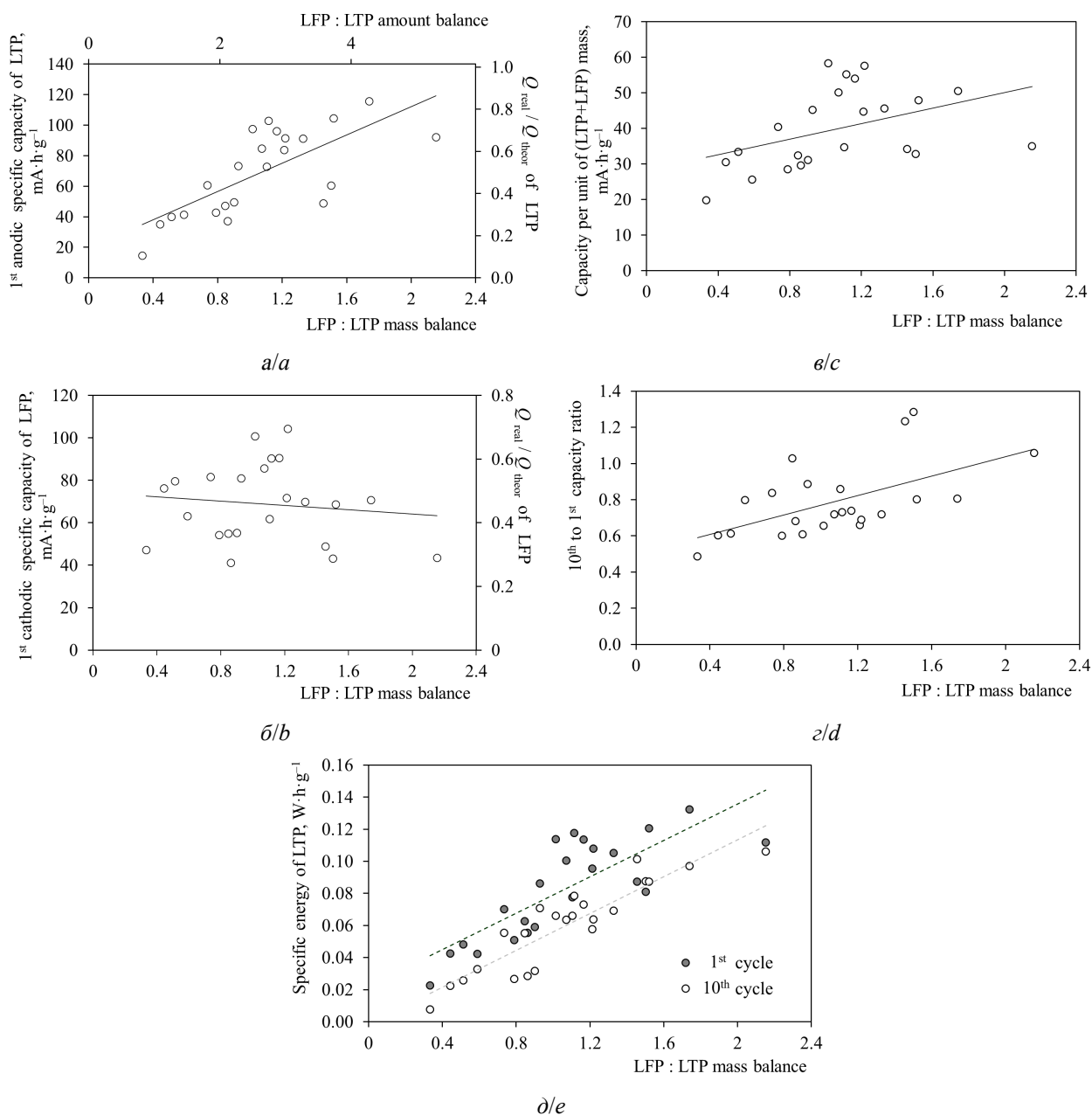


Рис. 6. Нерегулярные зависимости электрических свойств макетов аккумулятора на основе системы $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 | 1 \text{ M водный раствор } \text{Li}_2\text{SO}_4 | \text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$ от баланса активных материалов: начальной анодной ёмкости и коэффициента использования (*a* – для материала на основе $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$; *b* – для материала на основе $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$); *c* – ёмкости макета, приведённой к единице суммы масс активных материалов; *d* – отношения ёмкости макета на 10-м цикле к ёмкости макета на 1-м цикле; *e* – удельной энергии материала на основе $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ на 1-м и 10-м циклах. Плотность тока 50 мкА на 1 см^2 видимой поверхности электродного композита, диапазон напряжений от 0.50 до 1.30 В. Температура 30°C

Fig. 6. Irregular dependence of electric properties of battery prototypes based on electrochemical system of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 | \text{aqueous } \text{Li}_2\text{SO}_4 (1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}) | \text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$ on the balance of active materials: 1st anodic specific capacity and efficiency (*a* – for material based on $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$; *b* – for material based on $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$); *c* – the capacity of the battery prototype referred to the mass of the active materials; *d* – the ratio of the battery prototype capacity on the 10th cycle to the one on the 1st cycle; *e* – specific energy of material based on $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ at 1st and 10th cycles. Specific current of $50 \text{ }\mu\text{A}$ per 1 cm^2 of the visible surface of the electrode composite, voltage range of 0.50 to 1.30 V. Temperature 30°C

макетов предыстория LFP также может быть рандомизирована.

На рис. 6 продемонстрированы обсуждавшиеся выше стохастические закономерности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Авторами была реализована электрохимическая система на основе LiFePO_4 и $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ и водного электролита в виде тестовых макетов с упрощёнными конструкцией и способом изготовления. При сравнении макетов с разным соотношением активных материалов по массе выявлены положительные корреляции между балансом активных веществ и реализованными электрическими характеристиками системы. С увеличением баланса LFP : LTP по массе от 0.33 до 2.15 стохастически возрастают начальная удельная ёмкость и удельная энергия LTP, удельная ёмкость и удельная энергия всего макета, отдача по ёмкости и по энергии, улучшается стабильность

характеристик при циклировании. Вместе с этим наблюдается значимо заниженный уровень реализации ёмкости LFP в макете с LTP в сравнении с тем, что наблюдался при тестировании электродов на его основе в ячейке, исключавшей влияние на его поведение продуктов функционирования противоиэлектрода.

Предложенный подход изготовления макетов аккумулятора, подразумевающий использование плёнки для ламинирования в качестве корпуса, фильтровальной бумаги в качестве сепаратора и ламинатора для герметизации, позволяет быстро осуществить эксперимент по предварительной оптимизации соотношения реагентов токообразующей реакции. Мы полагаем, что после актуализации подобный приём может быть реализован и при исследовании других электрохимических систем, применение которых предполагается в энергоаккумулирующих устройствах, в том числе с неводными электролитами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы статьи выражают благодарность кандидату физико-математических наук И. А. Бобрикову за регистрацию рентгенограмм.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors want to thank Ivan A. Bobrikov for registration of X-ray diffraction data.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cell having current cutoff valve. Pat. 0364995B1, № 89119366.6; filed 18.10.1989; publ. 25.04.1999. URL: <https://patents.google.com/patent/EP0364995B1/fr?oq=0364995> (дата обращения: 10.10.2019).
2. Tarascon J. M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // Nature. 2001. Vol. 414. P. 359–367.
3. Saw L. H., Ye Y., Tay A. A. O. Integration issues of lithium-ion battery into electric vehicles battery pack // J. Clean. Prod. 2016. Vol. 113. P. 1032–1045.
4. Li W., Dahn J. R., Wainwright D. S. Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes // Science. 1994. Vol. 264, № 5162. P. 1115–1118.
5. Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. ÛB. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144, № 4. P. 1188–1194.
6. Delmas C., Nadiri A., Soubeyroux J. L. The NASICON-type titanium phosphates $\text{ATi}_2(\text{PO}_4)_3$ (A = Li, Na) as electrode materials // Solid State Ionics. 1988. Vol. 28–30. P. 419–423.
7. Осинцев Д. И., Девяткина Е. Т., Уваров Н. Ф., Косова Н. В. Литий титанофосфат в качестве катода, анода и электролита для литиевых аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2005. Т. 5, № 2. С. 139–145.
8. Martínez-Juárez A., Pecharrromán C., Iglesias J. Relationship between Activation Energy and Bottleneck Size for Li^+ Ion Conduction in NASICON Materials of Composition $\text{LiMM}'(\text{PO}_4)_3$; M, M' Ge, Ti, Sn, Hf // J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102, № 2. P. 372–375.
9. Liu L., Zhou M., Wang G., Guo H., Tian F., Wang X. Synthesis and characterization of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanocomposite as lithium intercalation electrode materials // Electrochim. Acta. 2012. № 70. P. 136–141.

10. 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.

11. Dong X., Chen L., Su X., Wang Y., Xia Y. Flexible Aqueous Lithium-Ion Battery with High Safety and Large Volumetric Energy Density // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55. P. 7474–7477.

12. Luo J. Y., Cui W. J., He P., Xia Y. X. Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte // *Nature Chemistry*. 2010. Vol. 2. P. 760–765.

13. Грдина Н. А., Романова В. О., Чуриков М. А., Чуриков А. В., Иванничева И. А., Запис К. В., Вольнский В. В., Клюев В. В. Исследование катодного ма-

териала $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ для литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*. 2013. Т. 13, № 4. С. 181–186.

14. 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 // *Электрохимическая энергетика*. 2017. Т. 17, № 1. С. 37–55. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2017-1-37-55>

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

REFERENCES

1. Oishi S., Abe T., Nagaura T., Watanabe M. Cell having current cutoff valve, EP 0364995B1, Apr 25, 1990. Available at: <https://patents.google.com/patent/EP0364995B1/fr?q=0364995> (accessed 10 October 2019).

2. Tarascon J. M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, vol. 414, pp. 359–367.

3. Saw L. H., Ye Y., Tay A. A. O. Integration issues of lithium-ion battery into electric vehicles battery pack. *J. Clean. Prod.*, 2016, vol. 113, pp. 1032–1045.

4. Li W., Dahn J. R., Wainwright D. S. Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes. *Science*, 1994, vol. 264, no. 5162, pp. 1115–1118.

5. 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.

6. Delmas C., Nadiri A., Soubeyroux J. L. The NASICON-type titanium phosphates $\text{ATi}_2(\text{PO}_4)_3$ (A = Li, Na) as electrode materials. *Solid State Ionics*, 1988, vol. 28–30, pp. 419–423.

7. Osintsev D. I., Devyatkina Ye. T., Uvarov N. F., Kosova N. V. Lithium titanophosphate as a cathode, anode and electrolyte for lithium batteries. *Electrochemical Energetics*, 2005, vol. 5, no. 2, pp. 139–145 (in Russian).

8. Martínez-Juárez A., Pecharrromán C., Iglesias J. Relationship between Activation Energy and Bottleneck Size for Li^+ Ion Conduction in NASICON Materials of Composition $\text{LiMM}'(\text{PO}_4)_3$; M, M' Ge, Ti, Sn, Hf. *J. Phys. Chem. B*, 1998, vol. 102, no. 2, pp. 372–375.

9. Liu L., Zhou M., Wang G., Guo H., Tian F., Wang X. Synthesis and characterization of

$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanocomposite as lithium intercalation electrode materials. *Electrochim. Acta*, 2012, no. 70, pp. 136–141.

10. 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.

11. Dong X., Chen L., Su X., Wang Y., Xia Y. Flexible Aqueous Lithium-Ion Battery with High Safety and Large Volumetric Energy Density. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, vol. 55, pp. 7474–7477.

12. Luo J. Y., Cui W. J., He P., Xia Y. X. Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte. *Nature Chemistry*, 2010, vol. 2, pp. 760–765.

13. Gridina N. A., Romanova V. O., Churikov M. A., Churikov A. V., Ivanishcheva I. A., Zapsis K. V., Volynskiy V. V., Klyuyev V. V. Investigation of cathode material $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ for lithium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2013, vol. 13, no. 4, pp. 181–186 (in Russian).

14. Bulyukina V. A., Ushakov A. V., Churikov A. V. Functional behavior of the materials based on iron(II)-lithium phosphate with the trifilite structure in the lithium accumulatory system with aqueous electrolyte. *Electrochemical Energetics*, 2017, vol. 17, no. 1, pp. 37–55 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2017-1-37-55>

15. Kulova T. L., Skundin A. M. A simple method for diagnosing the causes of electrode degradation during cycling of lithium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2011, vol. 11, no. 4, pp. 171–178 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Харчикова Евгения Витальевна – магистрант кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», г. Саратов. Служебный тел.: +7 (8452) 51-64-13, e-mail: b1708637@mail.ru

Булюкина Виктория Александровна – инженер-исследователь II категории, Научно-исследовательский институт химических источников тока (акционерное общество), г. Саратов. Служебный тел.: +7 (8452) 96-17-00, e-mail: buluykinavika@mail.ru

Ушаков Арсений Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», г. Саратов. Служебный тел.: +7 (8452) 51-64-13, e-mail: arsenivushakov@ya.ru

Библиографическое описание статьи

Харчикова Е. В., Булюкина В. А., Ушаков А. В. Электрохимическая система $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ | водный раствор 1 М Li_2SO_4 | LiFePO_4 и макеты литий-ионного аккумулятора на её основе // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 4. С. 173–185. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-173-185>

For citation

Kharchikova E. V., Bulyukina V. A., Ushakov A. V. Electrochemical System of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ | 1 M Aqueous Li_2SO_4 | LiFePO_4 and Prototypes of the Lithium-Ion Battery Based on it. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 4, pp. 173–185 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-173-185>

УДК 541.136/136.88:004.942

АВТОМАТИЗАЦИЯ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ АККУМУЛЯТОРНЫХ ЯЧЕЕК

Д. В. Колосницын[✉], Е. В. Кузьмина, Е. В. Карасева

*Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН
450054, Россия, Уфа, просп. Октября, 69*

[✉]E-mail: DKolosnitsyn@gmail.com, elchem@anrb.ru

Поступила в редакцию: 30.09.2019 / Принята: 14.11.2019 / Опубликовано: 23.12.2019

Рассмотрена проблема повышения информативности исследований электрохимических аккумуляторных ячеек за счёт углублённой обработки получаемых экспериментальных данных. Обоснована необходимость в разработке программного обеспечения, обладающего более широким функционалом по сравнению со стандартным программным обеспечением батарейных тестеров и позволяющим осуществлять обработку экспериментальных данных, полученных с разных типов батарейных тестеров, в едином интерфейсе. Описаны особенности эксперимента по циклированию электрохимических аккумуляторных ячеек, основные параметры, характеризующие электрохимические аккумуляторные ячейки – ёмкость, энергия, зарядовое и энергетическое состояние, поляризационное сопротивление, ток саморазряда. Приведены алгоритмы вычисления и усреднения параметров, рассчитываемых в программе, используемые в программе структуры данных.

Ключевые слова: обработка экспериментальных данных, математическая модель, батарейный тестер, математические методы, исследование сложных систем и процессов, Delphi.

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

Automation of Data Processing of Electrochemical Studies of Battery Cells

Dmitry V. Kolosnitsyn[✉], <http://orcid.org/0000-0003-4254-1828>, DKolosnitsyn@gmail.com

Elena V. Kuzmina, <http://orcid.org/0000-0002-3758-4762>, kuzmina@anrb.ru

Elena V. Karaseva, <http://orcid.org/0000-0002-8447-7230>, karaseva@anrb.ru

*Ufa Institute of Chemistry Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences
69 Prospect Oktyabrya, Ufa 450054, Russia*

Received: 30 September 2019 / Accepted: 14 November 2019 / Published: 23 December 2019

The paper considers the problem of increasing the information content of studies of electrochemical battery cells due to in-depth processing of the obtained experimental data. The necessity of developing software with a wider functionality compared to the standard software of battery testers and allowing the processing of experimental data obtained from different types of battery testers in a single interface is substantiated. The article describes the features of an experiment on cycling of electrochemical battery cells, the main parameters characterizing electrochemical battery cells – capacity, energy, charge and energy state, polarization resistance, self-discharge current. Algorithms for calculating and averaging parameters calculated in the program and used in the program data structures are presented.

Keywords: experimental data processing, mathematical model, battery tester, mathematical methods, the study of complex systems and processes, Delphi.

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-186-197>

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические накопители энергии (электрохимические аккумуляторы) получили широкое распространение в самых разнообразных областях современной техники – портативной электронике, электро-транспорте, стационарных накопителях для выравнивания среднесуточного потребления электрической энергии и др. Объёмы производства электрохимических аккумуляторов постоянно увеличиваются, а сферы их применения расширяются. Основными характеристиками аккумуляторов являются удельная энергия и удельная мощность, длительность циклирования, безопасность и стоимость. Наибольшей удельной энергией в настоящее время обладают литий-ионные аккумуляторы (ЛИИ). Удельная энергия лучших образцов литий-ионных аккумуляторов достигает 220–260 Вт·ч/кг, а длительность циклирования – 500–2000 циклов. Однако современные потребности в мобильных источниках энергии требуют создания аккумуляторов с более высокой удельной энергией. Необходимость разработки электрохимических аккумуляторов с высокой удельной энергией, длительным сроком службы, низкой стоимостью и безопасностью для природы и человека стимулирует развитие научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, направленных на создание аккумуляторов с рекордными энергетическими характеристиками.

Практическая удельная энергия аккумуляторов прежде всего определяется теоретической удельной энергией используемой электрохимической системы. Поэтому значительная часть исследований направлена на разработку аккумуляторов на основе новых электрохимических систем, обладающих более высокими удельными энергетическими характеристиками. Особый интерес вызывает электрохимическая система литий – сера. Теоретическая удельная энергия системы литий – сера составляет 2600 Вт·ч/кг, что в пять раз больше теоретической удельной энергии литий-ионных систем. Обычно практическая удельная

энергия аккумуляторов составляет 30–50% от теоретической удельной энергии электрохимической системы. Предполагается, что на основе системы литий – сера возможно создание аккумуляторов с практической удельной энергией более 500 Вт·ч/кг, что в два раза выше достигнутой удельной энергии литий-ионных аккумуляторов.

Разработка новых типов аккумуляторов, особенно на основе новых электрохимических систем, например, таких как литий – сера, сопряжена с необходимостью проведения большого количества длительных экспериментов и обработкой большого массива экспериментальных данных. Повышение производительности исследовательских работ и увеличение их информативности может быть достигнуто за счёт применения современных методов компьютерной обработки экспериментальной информации. Поэтому необходима разработка специализированного программного обеспечения, позволяющего производить обработку экспериментальных данных, полученных в результате проведения электрохимических экспериментов.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Основным методом изучения процессов, протекающих в электрохимических аккумуляторных ячейках и в литий-серных (Li-S) ячейках в том числе, является циклирование в гальваностатическом, потенциостатическом или смешанных режимах при разных токовых нагрузках, которое имитирует разряд и заряд аккумулятора. Данный метод является простым в техническом исполнении и при квалифицированной обработке полученных экспериментальных данных высокоинформативным.

Результатом подобных экспериментов является набор значений тока, протекающего через электрохимическую ячейку, и напряжения на ней в определённые моменты времени. Обычно полученные экспериментальные данные представляют в графической форме, в виде так называемых заряд-

но-разрядных кривых. По изменениям формы зарядно-разрядных кривых судят о процессах, происходящих в электрохимических ячейках при их зарядно-разрядном циклировании. Обработка зарядно-разрядных кривых позволяет получить данные, характеризующие электрохимическую ячейку и процессы, протекающие в ней при циклировании [1] – зарядную и разрядную ёмкости, скорость деградации ёмкости в процессе циклирования, удельную весовую ёмкость, удельную поверхностную ёмкость, кулоновскую эффективность, изменение поляризационного сопротивления электрохимической ячейки в зависимости от зарядового состояния, скорость саморазряда электрохимической ячейки, среднее зарядное и разрядное напряжение на ячейке и т. д.

Отличительной особенностью экспериментальных исследований процессов в аккумуляторных электрохимических ячейках является их длительность. Как правило, электрохимическую ячейку поляризуют токами $0.1\text{--}0.3\text{ C}^1$. Таким образом, один цикл процесса разряда-заряда длится от 6 до 20 часов. Поскольку к современным аккумуляторам выдвигаются требования к длительности циклирования 800–3000 циклов, то эксперименты могут продолжаться месяцами и даже годами. За один цикл заряда/разряда, как правило, регистрируется не менее 400 результатов измерений. Файлы данных, полученные в таких экспериментах, могут содержать сотни тысяч и даже миллионы экспериментальных точек.

Для характеристики аккумуляторных электрохимических ячеек и их состояния используют различные параметры. Наиболее употребимыми характеристиками аккумуляторных электрохимических ячеек являются ёмкость (Q) и энергия (E), которую они могут запасти, среднее разрядное напряжение. Характеристиками, описывающими состоя-

ние ячейки, являются зарядовое состояние ячейки (SoC – State of Charge), энергетическое состояние ячейки (SoE – State of Energy) и работоспособность аккумуляторной ячейки (SoH – State of Health) [2, 3].

Исследования электрохимических свойств аккумуляторных ячеек производят с помощью специализированных многоканальных приборов, получивших название «батареиные тестеры» (battery cycler или battery tester). Батареиный тестер представляет собой устройство, включающее в себя несколько плат потенциостатов²-гальваностатов³ (по количеству каналов) и управляющий компьютер. Современные батареиные тестеры [4–6] имеют интерфейс с персональным компьютером и позволяют осуществлять эксперимент по программе, заданной пользователем, производить визуализацию данных и осуществлять первичную обработку данных [7].

Программное обеспечение, поставляемое совместно с батареиными тестерами, как правило позволяет вычислять лишь основные параметры электрохимической ячейки, такие как зарядная и разрядная ёмкости, кулоновская эффективность циклирования и скорость снижения ёмкости в процессе циклирования. Например, в программном обеспечении батареиных тестеров BioLogic [8] не вычисляется ток саморазряда, среднее зарядное и разрядное напряжение и пр., отсутствует возможность визуального сравнения зарядно-разрядных кривых на разных циклах, вычисление параметров, усреднённых по данным нескольких экспериментов. Необходимость усреднения данных нескольких параллельных экспериментов крайне важна при проведении систематических исследований.

Таким образом, для квалифицированной обработки экспериментальных данных, полученных при циклировании аккумуля-

¹ C (от англ. *capacity* – ёмкость) – параметр, используемый для обозначения зарядного тока, считается числовым выражением ёмкости аккумулятора.

² Потенциостат – это электронный прибор, целью которого является автоматический контроль потенциала электрода и поддержка заранее заданной величины этого потенциала.

³ Гальваностат (известен также как амперстат) – это прибор, который поддерживает постоянный ток в определённой ячейке, причём независимо от разности потенциала электродов.

торных ячеек, и повышения информативности исследований необходим инструментарий, который обеспечивал бы:

- работу с файлами данных, полученных с батарейных тестеров различных производителей;
- вычисление максимально возможного количества параметров аккумуляторных электрохимических ячеек;
- усреднение данных из нескольких параллельных экспериментов;
- построение различного типа функциональных характеристик электрохимических ячеек;
- экспорт обработанных данных в популярные офисные программы.

2. РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОГРАММЫ. СТРУКТУРА ДАННЫХ И АЛГОРИТМЫ

При запуске процедуры открытия файла с экспериментальными данными, полученного с батарейного тестера, в зависимости от типа файла, запускается та или иная процедура парсинга файла (рис. 1). В заголовочной части файла циклирования содержится описание циклируемой аккумуляторной ячейки: состав положительного и отрицательного электродов и электролита, масса ячейки, площадь электродов и др. Основная часть файла содержит набор экспериментальных точек. Каждая точка характеризуется номером цикла – n , характером полуцикла – ch/dch (заряд/разряд), временем, прошедшим с начала эксперимента – t (с), потенциалом – u (мВ), током, проходящим через ячейку, – i (мА). Также возможны данные с подключённых дополнительных датчиков, таких как датчики толщины электродного модуля (при дилатометрических исследованиях), датчики давления (при изучении изменения давления внутри электрохимической ячейки в процессе длительного циклирования) и др.

Разработанное программное обеспечение позволяет рассчитывать:

- отданную и полученную ёмкость на единицу массы активного вещества или на единицу площади электрода;

- поляризационное сопротивление электрохимической ячейки в различных зарядовых состояниях на различных циклах;
- кулоновскую эффективность циклирования;
- среднее зарядное и разрядное напряжение;
- изменение ёмкости при циклировании в обычных и логарифмических координатах;
- ток саморазряда;
- соотношение длин высоковольтной и низковольтной площадок разрядных и зарядных кривых;
- изменение толщины ячейки в зависимости от количества пропущенного электричества (при наличии соответствующих данных в обрабатываемом файле);
- проводить усреднение различных данных, полученных при выполнении параллельных экспериментов по различным алгоритмам.

Все данные визуализируются, доступны несколько видов графиков.

Зарядно-разрядные кривые:

- 1) зависимость напряжения на ячейке от времени циклирования;
- 2) зависимость напряжения на ячейке от SoC ;
- 3) зависимость напряжения на ячейке от отданной/полученной ёмкости;
- 4) зависимость напряжения на ячейке от отданной/полученной ёмкости на единицу массы;
- 5) зависимость напряжения на ячейке от отданной/полученной ёмкости на единицу поверхности электрода;
- 6) зависимость тока, проходящего через ячейку, от времени.

Ёмкость:

- 1) SoH от цикла;
- 2) отданная и полученная ёмкость на цикле;
- 3) кулоновская эффективность;
- 4) соотношение ёмкостей на высоковольтной и низковольтной площадках.

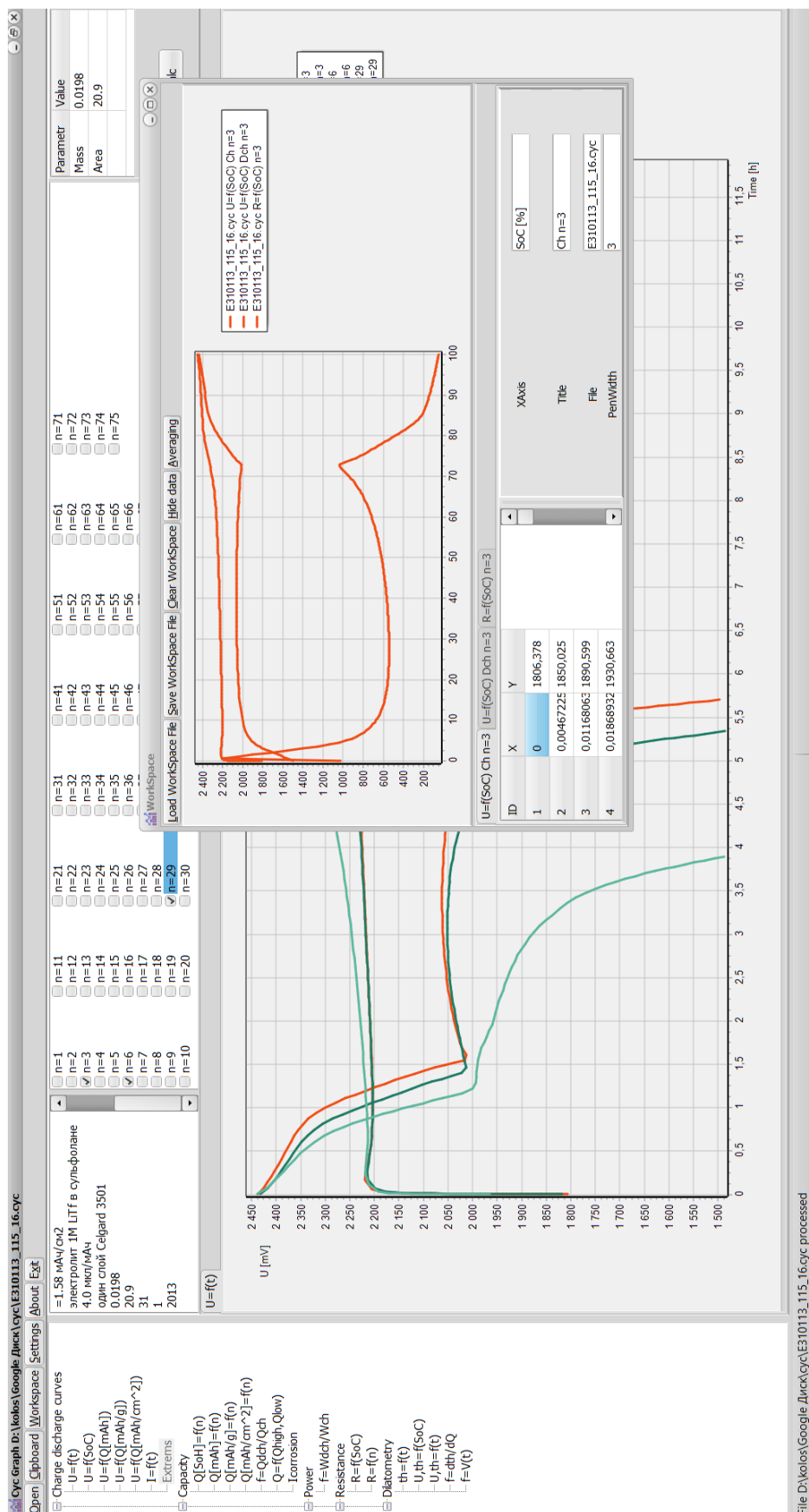


Рис. 1. Внешний вид интерфейса программы для обработки данных циклирования электрохимических ячеек

Fig. 1. Interface appearance program for processing data of cycling of electrochemical cells

Энергия:

- 1) зависимость отданной и полученной энергии на цикле;
- 2) эффективность преобразования энергии на цикле.

Сопротивление:

- 1) зависимость поляризационного сопротивления ячейки от SoC на разных циклах;
- 2) изменение поляризационного сопротивления ячейки при заданных значения SoC на разных циклах.

Дилатометрия:

- 1) зависимость изменения толщины ячейки от времени циклирования (или количества циклов);
- 2) зависимость изменения толщины ячейки от количества прошедшего через ячейку электричества.

Все построенные в программе графики могут быть экспортированы как в виде рисунков, так и в виде табличных данных в Microsoft Excel, Microsoft Word или другие аналогичные программы.

2.1. Расчёт отданной/полученной ёмкости

Количество электричества Q (мА·ч) в k -й точке, прошедшее через ячейку с начала полуцикла, рассчитывается как интеграл тока по времени [1]. Численное интегрирование осуществляется методом трапеций. Расчёт ведётся со второй точки в полуцикле. В первой точке полуцикла $Q_1 = 0$:

$$Q_k = \int_0^{t_k} i(t) dt = \sum_{k=1}^N \frac{(t_k - t_{k-1}) \cdot (i_k + i_{k-1})}{2 \cdot 3600}, \quad (1)$$

где Q_{k-1} – ёмкость в предыдущей точке, мА·ч; t_k, t_{k-1} – время в точке расчёта и в предыдущей точке, с; i_k, i_{k-1} – ток в точке расчёта и в предыдущей точке, мА.

Ёмкость в последней точке полуцикла считается общей ёмкостью полуцикла (Q_{total}).

2.2. Расчёт отданной/полученной энергии

Энергия, отданная/полученная аккумулятором W (Вт), в k -й точке прошедшая с начала полуцикла, рассчитывается как интеграл мощности по времени [1, 9]. Численное интегрирование осуществляется методом трапеций. Расчёт ведётся со второй точки в полуцикле. В первой точке полуцикла $W_1 = 0$:

$$W_k = \int_0^{t_k} i(t) \cdot u(t) dt = \sum_{k=1}^N \frac{(t_k - t_{k-1}) \cdot (u_k i_k + u_{k-1} i_{k-1})}{2 \cdot 3600}, \quad (2)$$

где W_{k-1} – мощность отданная или полученная в предыдущей точке, мВт; t_k, t_{k-1} – время в точке расчёта и в предыдущей точке, с; i_k, i_{k-1} – ток в точке расчёта и в предыдущей точке, мА; u_k, u_{k-1} – напряжение в точке расчёта и в предыдущей точке, мВ.

Энергия в последней точке полуцикла считается общей мощностью полуцикла (W_{total}).

2.3. Расчёт зарядового состояния ячейки (SoC)

Зарядовое состояние ячейки в каждой точке определяется как количество отданной/полученной ёмкости в этой точке к общей разрядной или зарядной ёмкости.

Расчёт SoC (%) осуществляется по формуле:

$$SoC_k = \frac{Q_k}{Q_{total}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где SoC_k – значение SoC в k -й точке; Q_k – значение ёмкости в k -й точке, мА·ч; Q_{total} – общая ёмкость на данном полуцикле, мА·ч.

2.4. Расчёт энергетического состояния ячейки (SoE)

Энергетическое состояние ячейки (SoE) в каждой точке определяется как количество отданной/полученной энергии в этой точке, к общей энергии, отданной/полученной ячейкой на полуцикле.

Расчёт SoE (%) осуществляется по формуле:

$$SoE_k = \frac{W_k}{W_{total}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где SoE_k – значение SoE в k -й точке; W_k – значение энергии в k -й точке, мВт; W_{total} – общая мощность на данном полуцикле, мВт.

2.5. Расчёт работоспособности аккумуляторной ячейки (SoH)

Работоспособность аккумуляторной ячейки на каждом цикле рассчитывается как отношение разрядной ёмкости на данном цикле к разрядной ёмкости на первом цикле:

$$SoH_k = \frac{Q_k}{Q_1} \cdot 100\%, \quad (5)$$

где SoH_k – работоспособность аккумуляторной ячейки на i -м цикле; Q_k – разрядная ёмкость на k -м цикле точке, мА·ч; Q_1 – разрядная ёмкость на 1-м цикле точке, мА·ч.

2.6. Расчёт поляризационного сопротивления ячейки

Под поляризационным сопротивлением ХИТ мы понимаем сумму всех сопротивлений, проявляющихся при поляризации ячейки. При расчётах мы делаем допущение, что перенапряжение анодных и катодных процессов одинаково по значению (при условии, что зарядный и разрядный токи одинаковы по значению) и противоположно по знаку в одинаковых зарядовых состояниях электрохимической ячейки. Безусловно, это допущение не совсем корректно и его применение оправдано лишь при небольших поляризациях, тем не менее оценки поляризационных сопротивлений таким образом бывают весьма полезны.

Для расчётов поляризационного сопротивления берутся значения токов и напряжений в одинаковых зарядовых состояниях ячейки при заряде и разряде.

Напряжение ХИТ при разряде можно вычислить по следующей формуле [10]:

$$U_{dch} = \text{НРЦ} - I_{dch} \cdot R, \quad (6)$$

где U_{dch} – напряжение ХИТ при разряде; НРЦ – напряжение разомкнутой цепи; I_{dch} – ток разряда; R – поляризационное сопротивление ХИТ.

Соответственно напряжение ХИТ при заряде можно вычислить по формуле:

$$U_{ch} = \text{НРЦ} + I_{ch} \cdot R \quad (7)$$

где U_{ch} – напряжение ХИТ при заряде; НРЦ – напряжение разомкнутой цепи; I_{ch} – ток заряда; R – поляризационное сопротивление ХИТ.

Вычтя уравнение (6) из уравнения (7), получим:

$$U_{ch} - U_{dch} = I_{ch} \cdot R + I_{dch} \cdot R, \quad (8)$$

или

$$R = \frac{|U_{ch} - U_{dch}|}{|I_{ch}| + |I_{dch}|}. \quad (9)$$

В тех случаях, когда известна зависимость НРЦ от зарядового состояния ячейки, поляризационное сопротивление зарядного или разрядного процессов вычисляется по формулам

$$R_{dch} = \frac{|\text{НРЦ} - U_{dch}|}{|I_{dch}|}, \quad (10)$$

$$R_{ch} = \frac{|\text{НРЦ} - U_{ch}|}{|I_{ch}|}. \quad (11)$$

Поляризационное сопротивление электрохимической ячейки рассчитывается в заданных зарядовых состояниях ячейки (SoC от 0% до 100%, с шагом 0.5%). Для вычисления значения SoC необходимы значения тока и напряжения в дополнительных точках, так как в экспериментальных данных значения SoC не будут кратны 0.5. Для вычисления параметров точки с заданным значением SoC ищутся две последовательные точки, для которых соблюдается условие $SoC_k < SoC < SoC_{k+1}$. Для крайних точек ($SoC = 0\%$, $SoC = 100\%$) берутся крайние экспериментальные точки полуциклов. Параметры в заданной точке вычисляются по следующим формулам:

$$U = U_k + (U_{k+1} - U_k) \cdot \frac{SoC - SoC_k}{SoC_{k+1} - SoC_k}, \quad (12)$$

где U – напряжение в точке с заданным значением SoC ; U_k – напряжение в k -й точке, мВ; U_{k+1} – напряжение в $k+1$ -й точке, мВ; SoC – значение SoC в искомой точке; SoC_k – значение SoC в k -й точке; SoC_{k+1} – значение SoC в $k+1$ -й точке;

$$I = I_k + (I_{k+1} - I_k) \cdot \frac{SoC - SoC_k}{SoC_{k+1} - SoC_k}, \quad (13)$$

где I – ток в точке с заданным значением SoC ; I_k – ток в k -й точке, мА; I_{k+1} – ток в $k+1$ -й точке, мА; SoC – значение SoC в искомой точке; SoC_k – значение SoC в k -й точке; SoC_{k+1} – значение SoC в $k+1$ -й точке.

Сопротивление ячейки при заданном SoC рассчитывается по формуле

$$R = \frac{|U_{ch} - U_{dch}|}{|I_{ch}| + |I_{dch}|}, \quad (14)$$

где R – рассчитываемое сопротивление в Ом·см²; U_{ch} , U_{dch} – напряжение в милливольтках при заряде и разряде при заданном значении SoC , мВ; I_{ch} , I_{dch} – ток в миллиамперах, отнесённый к площади электрода, при заряде и разряде при заданном значении SoC , мА/см².

2.7. Расчёт тока саморазряда

Ток саморазряда вычисляется как разница зарядной и разрядной ёмкости, делённая на время цикла:

$$I_{self\ disch}[n] = \frac{Q_{ch}[n] - Q_{dch}[n]}{t}, \quad (15)$$

где $I_{self\ disch}[n]$ – ток саморазряда на n -м цикле, мА; $Q_{ch}[n]$ – зарядная ёмкость на n -м цикле, мА·ч; $Q_{dch}[n]$ – разрядная ёмкость на n -м цикле, мА·ч; t – длительность цикла в часах.

2.8. Обработка дилатометрических данных

При проведении дилатометрических исследований в каждой точке эксперимента записываются данные u_2 (напряжение в милливольтках) с датчика толщины. Преобразование напряжения u_2 в толщину осуществляется по следующей формуле:

$$th_k = k (u_{2j} - u_{20}), \quad (16)$$

где th_i – изменение толщины, мкм; k – коэффициент для преобразования напряжения, поступающего с датчика, в толщину (исходя из паспортных данных датчика), мкм; u_{2j} – значение u_2 в j -й точке, мВ; u_{20} – значение u_2 в первой точке цикла в случае, если строится график изменения толщины в пределах одного цикла; если строится график изменения толщины в процессе всего эксперимента, то значение в первой точке эксперимента.

При изучении Li-S ячеек возникает задача по анализу изменения толщины ячейки от количества пропущенного электричества. Для этого реализованы графики зависимости изменения толщины на полуцикле, отнесённой к количеству пропущенного электричества на полуцикле, от цикла:

$$\frac{\Delta th}{\Delta Q} = \frac{th_n - th_0}{Q_{total}}, \quad (17)$$

где th_n – значение толщины в последней точке полуцикла, мкм; th_0 – значение толщины в первой точке полуцикла, мкм; Q_{total} – количество электричества, пройденного через ячейку в полуцикле, мА·ч.

2.9. Усреднение полученных функциональных зависимостей

Для обработки данных, полученных при выполнении параллельных экспериментов, в разработанном программном обеспечении реализован функционал усреднения данных. Поскольку по оси абсцисс могут откладываться различные типы координат (нормированные и ненормированные) в программе реализовано несколько алгоритмов усреднения.

Если осуществляется усреднение данных, представленных на графике (рис. 2) с нормированной осью абсцисс (по оси абсцисс отложено зарядовое состояние ячейки – SoC), то значение в каждой точке вычисляется по следующей формуле:

$$y[i] = \frac{\sum_{j=0}^n y[i]_j}{n}, \quad (18)$$

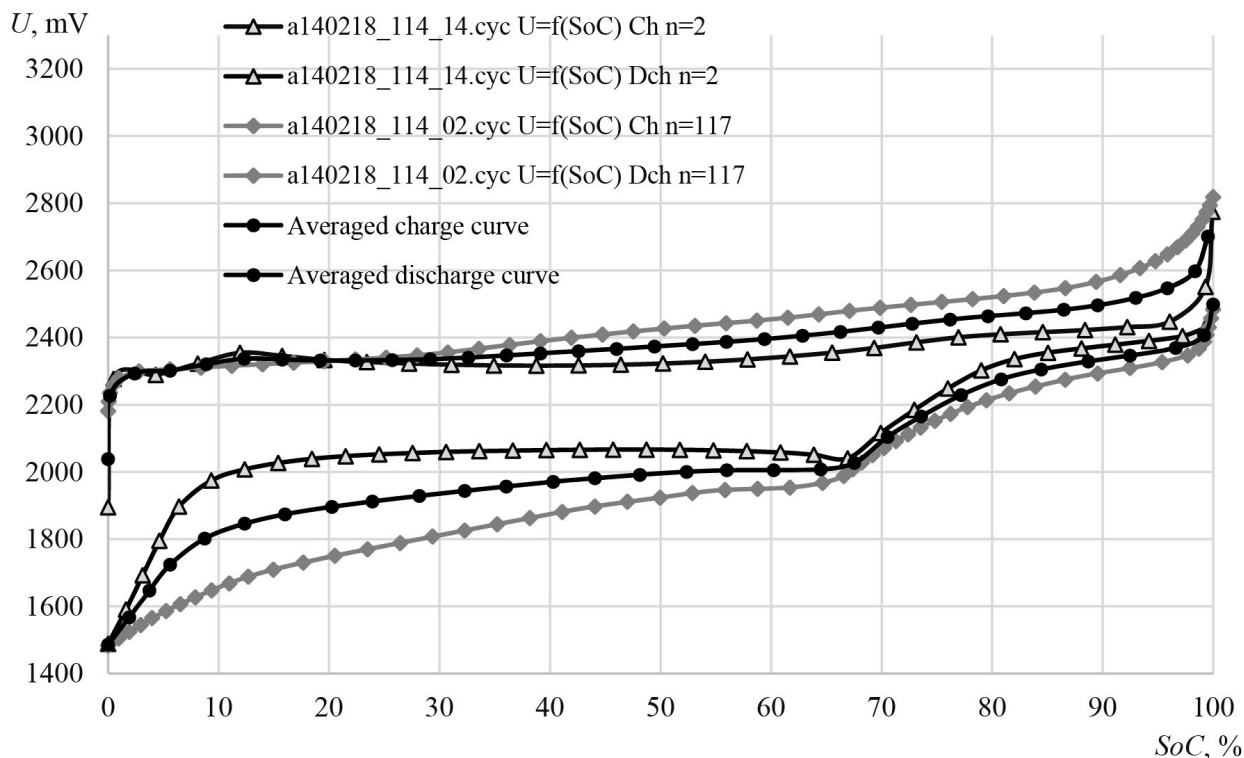


Рис. 2. Пример усреднения разрядно-зарядных кривых Li-S ячеек при параллельных экспериментах

Fig. 2. Example of averaging of discharge-charge curves of Li-S cells curves in parallel experiments

где i – номер точки, n – количество усредняемых кривых, j – номер экспериментальной кривой, $y[i]$ – значение функции в i -й точке.

Возможны графики, где ось абсцисс не нормирована (например, зависимость разрядного напряжения на ячейке от времени разряда ячейки). В таких случаях усреднение может производиться по двум алгоритмам:

- с нормированием;
- без нормирования.

Усреднение с нормированием целесообразно применять, когда по оси абсцисс отложено время. Если же по оси абсцисс отложен номер цикла, то при нормировке будет теряться физический смысл зависимости.

Усреднение с нормированием осуществляется по следующему алгоритму.

1. Сначала выбранные кривые нормируются по оси Ox , т. е. выставляются значение X , равное от 0 до 100 (%), с шагом 0.5 (всего 201 точка).

2. Для значений Y , соответствующих значениям на оси Ox , вычисляется среднее значение по формуле (18).

3. Затем по коэффициенту расширения, найденному по разнице последних значений X выбранных кривых, происходит масштабирование графика по оси Ox . Коэффициент масштабирования рассчитывается по следующей формуле:

$$K_x = \frac{\sum x_{last}[i]}{\text{count}}, \quad (19)$$

где $x_{last}[i]$ – максимальное значение по x в i -й кривой, count – количество усредняемых кривых.

Для разработки программы была выбрана интегрированная среда разработки ПО для Microsoft Windows, Mac OS, iOS и Android-Delphi 10.2 [11]. Данная среда предназначена для быстрой разработки программного обеспечения и имеет средства для быстрого визуального проектирования

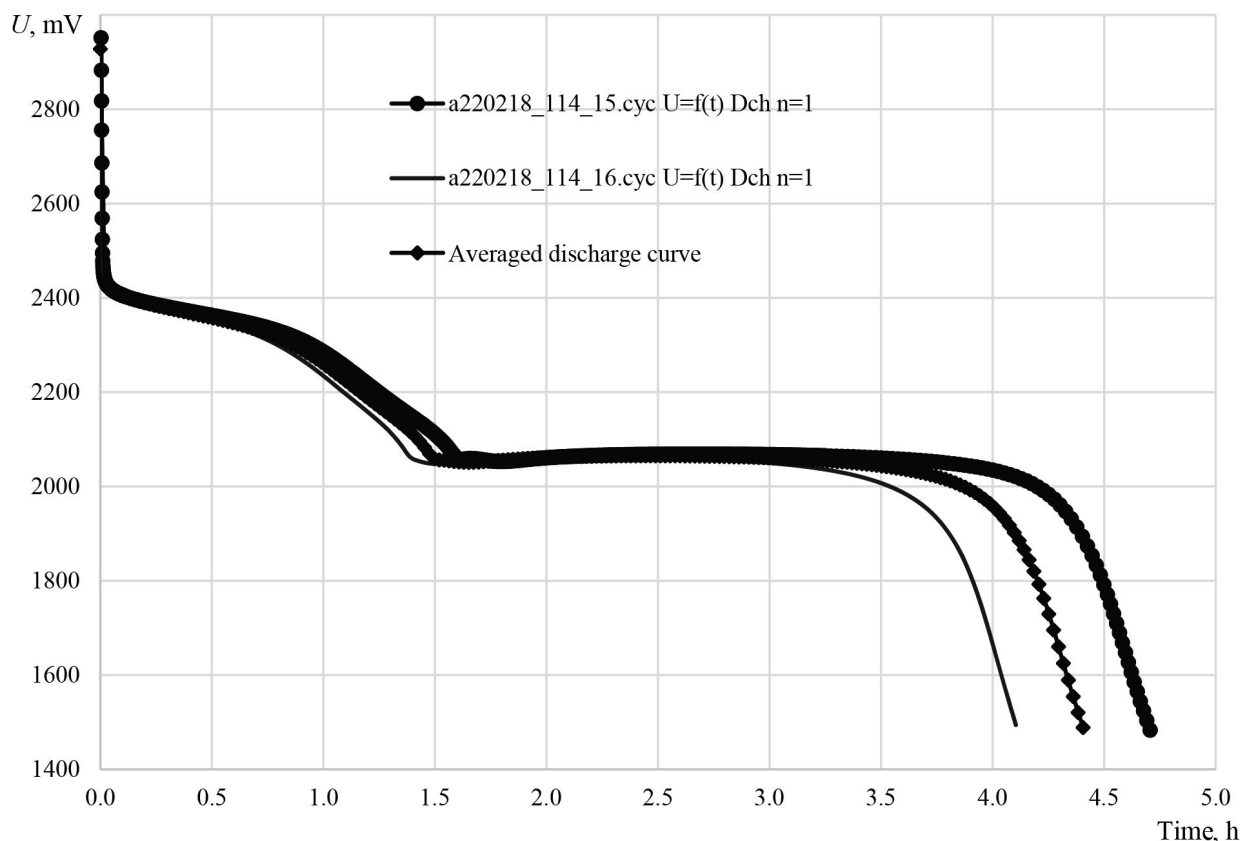


Рис. 3. Пример усреднения экспериментальных разрядных кривых Li-S ячеек с последующим нормированием
 Fig. 3. Example of averaging of experimental discharge curves of Li-S cells with subsequent normalization

оконных форм, простой язык программирования – Delphi (ранее называвшийся Object Pascal).

В программе реализованы два структурных типа данных – `TCycPoint` и `TNormalizedPoint` для хранения информации об экспериментальной точке. Класс `TCycPoint` предназначен для хранения параметров в зависимости от времени, а класс `TNormalizedPoint` используется для хранения параметров в зависимости от зарядового состояния ячейки.

Также для хранения массива всех экспериментальных точек реализовано два класса – `TPointList` и `TNormalizedPointList`, которые являются наследниками класса `TList`. У класса `TNormalizedPointList` реализован дополнительный геттер, который для упрощения алгоритмов, используемых в программе, позволяет обращаться к точке экспери-

ментальных данных не только по её индексу, но и по номеру цикла, характеру полуцикла и зарядовому состоянию.

Поскольку часть расчётов является весьма ресурсоёмкой, реализован класс `TCalc`, который является наследником класса `TThread` и осуществляет расчёты в отдельном потоке для исключения «подвисания» интерфейса программы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработано программное обеспечение, позволяющее обрабатывать данные, полученные с батарейных тестеров различных производителей (Biologic, BT2–100PG [12]). С помощью программного обеспечения можно рассчитывать параметры аккумуляторных ячеек, такие как зарядную и разрядную ёмкости, скорость деградации ёмкости,

удельную весовую ёмкость, удельную поверхностную ёмкость, кулоновскую эффективность, поляризационное сопротивление электрохимических ячеек при различных зарядовых состояниях и на различных циклах, скорость саморазряда электрохимической ячейки, среднее зарядное и разрядное напряжение на ячейке и т. д.

Программа обладает функционалом, отсутствующим у стандартных программ для батарейных тестеров, – усреднением данных из параллельных экспериментов.

Получено свидетельство о регистрации программы для ЭВМ [13].

Применение разработанного программного обеспечения в лабораторной практи-

ке позволило существенно снизить трудозатраты на обработку полученной экспериментальной информации и повысить информативность электрохимических исследований.

Программное обеспечение используется для выполнения государственного задания по теме № АААА-А17-117011910031-7, выполнения проектов РФФИ (проект № 16–29-06190 «Разработка и исследования новых материалов на основе графена и его функционализированных производных для литий-серных аккумуляторов с высокой удельной энергией и мощностью») и РФФИ (проект № 17-73-20115 «Экспериментальные и теоретические исследования необратимых процессов в литий-серных аккумуляторах»).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по теме № АААА-А17-117011910031-7 госзадания Уфимского Института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (2017–2019 гг.), при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-73-20115) и РФФИ (проект № 16-29-06190).

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was performed as Government Order Theme No. АААА-А17-117011910031-7, Ufa Institute of Chemistry of Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences and was also financially supported by the Russian Science Foundation (project No. 17-73-20115) and by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 16-29-06190).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rubenbauera H., Henninger S. Definitions and reference values for battery systems in electrical power grids // Journal of Energy Storage. 2017. Vol. 12. P. 87–107. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.04.004>
2. Schaltz E. Electrical Vehicle Design and Modeling // Electric Vehicles – Modelling and Simulations / ed. S. Soyly, 1st ed. Croatia : INTECH, 2011, pp. 1–24.
3. Jokar A., Rajabloo B., Desilets M., Lacroix M. An Inverse Method for Estimating the Electrochemical Parameters of Lithium-Ion Batteries I. Methodology // Journal of the Electrochemical Society. 2016. Vol. 163. P. A2876–A2886. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0191614jes>
4. BioLogic. Potentiostat/galvanostat/EIS : [сайт]. URL: [https://www.bio-logic.net/products/potentiostat-galvanostat-eis/?filter\[division\]=ec-lab](https://www.bio-logic.net/products/potentiostat-galvanostat-eis/?filter[division]=ec-lab) (дата обращения: 02.09.2019).
5. Maccor. Battery&cell test Equipment : [сайт]. URL: <http://www.maccor.com/Products/LabEquipment.aspx> (дата обращения: 02.09.2019).
6. Arbin Instruments : [сайт]. URL: <https://www.arbin.com/> (дата обращения: 02.09.2019).
7. BioLogic. EC-Lab® software : [сайт]. URL: [https://www.bio-logic.net/software/ec-lab-software/?filter\[division\]=ec-lab](https://www.bio-logic.net/software/ec-lab-software/?filter[division]=ec-lab) (дата обращения: 02.09.2019).
8. BioLogic. Potentiostat/galvanostat/EIS : [сайт]. URL: [galvanostat-eis/?filter\[division\]=ec-lab \(дата обращения: 02.09.2019\).](https://www.bio-logic.net/products/potentiostat-</div><div data-bbox=)

9. ISO/IEC, 62600-1:2011, Technical Specification, ed. 1, 2011-12-07. Marine energy – Wave, tidal and other water current converters. Part 1: Terminology / International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland : International Electrochemical Commission, 2011. 26 p. URL: <https://www/ies.ch>

10. Фёдоров А., Сапанов С. Внутреннее сопротивление химических источников тока и его измерение // Компоненты и технологии. 2005. № 3. С. 230–232.

11. Delphi – Embarcadero : [сайт]. URL: <https://www.embarcadero.com/ru/products/delphi> (дата обращения: 02.09.2019).

12. Мочалов С. Э., Антипин А. В., Нургалиев А. Р., Колосницын В. С. Многоканальный потенциостат-гальваностат для циклических испытаний аккумуляторов и электрохимических ячеек // Электрохимическая энергетика. 2015. Т. 15, № 1. С. 45–50.

13. Свид. 2019611773 Рос. Федерация. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ «ElChemLab, Data Analyzer» / Д. В. Колосницын; правообладатель УФИЦ РАН (RU). Опубл. 04.02.2019. Реестр программ для ЭВМ. 1 с.

REFERENCES

1. Rubenbauera H., Henninger S. Definitions and reference values for battery systems in electrical power grids. *Journal of Energy Storage*, 2017, vol. 12, pp. 87–107. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.04.004>
2. Schaltz E. Electrical Vehicle Design and Modeling. In: S. Soylu (Ed.). *Electric Vehicles – Modelling and Simulations* (1st ed). Croatia, INTECH, 2011, pp. 1–24.
3. Jokar A., Rajabloo B., Desilets M., Lacroix M. An Inverse Method for Estimating the Electrochemical Parameters of Lithium-Ion Batteries I. Methodology. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, vol. 163, pp. A2876–A2886. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0191614jes>
4. *BioLogic. Potentiostat/galvanostat/EIS*. Site. Available at: [https://www.bio-logic.net/products/potentiostat-galvanostat-eis/?filter\[division\]=ec-lab](https://www.bio-logic.net/products/potentiostat-galvanostat-eis/?filter[division]=ec-lab) (accessed 02 February 2019).
5. *Maccor. Battery&cell test Equipment*. Site. Available at: <http://www.maccor.com/Products/LabEquipment.aspx> (accessed 02 February 2019).
6. *Arbin Instruments*. Site. Available at: <https://www.arbin.com/> (accessed 02 February 2019).
7. *BioLogic. EC-Lab® software*. Site. Available at: [https://www.bio-logic.net/software/ec-lab-software/?filter\[division\]=ec-lab](https://www.bio-logic.net/software/ec-lab-software/?filter[division]=ec-lab) (accessed 02 February 2019).
8. *BioLogic. Potentiostat/galvanostat/EIS*. Site. Available at: [https://www.bio-logic.net/products/potentiostat-galvanostat-eis/?filter\[division\]=ec-lab](https://www.bio-logic.net/products/potentiostat-galvanostat-eis/?filter[division]=ec-lab) (accessed 02 February 2019).
9. *Marine energy – Wave, tidal and other water current converters. Part 1: Terminology. ISO/IEC, 62600-1:2011. Technical Specification. Ed. 1*. 2011-12-07. Geneva, Switzerland, International Organization for Standardization, 2011. 26 p. Available at: <https://www/ies.ch>
10. Fedorov A., Sarapov S. The Internal Resistance of the Chemical Current (Power) Sources and its measurement. *Komponenty I tehnologii*, 2005, no. 3, pp. 230–232 (in Russian).
11. *Delphi – Embarcadero*. Website. Available at: <https://www.embarcadero.com/ru/products/delphi> (accessed 02 February 2019).
12. Mochalov S. E., Antipin A. V., Nurgaliev A. R., Kolosnitsyn V. S. 2015. Multichannel potentiostat-galvanostat for battery and electrochemical cells cycling. *Electrochemical Energetics*, vol. 15. no. 1, pp. 45–50 (in Russian).
13. Program for computer “EChemLab, Data Analyzer”, certificate 2019611773 RF. D. V. Kolosnitsyn. Owner Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences (RU). Published 04 February 2019. 1 p.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Колосницын Дмитрий Владимирович – ведущий инженер лаборатории электрохимии, Уфимский институт химии, Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук. Служебный тел.: +7 (347) 235-58-00, e-mail: DKolosnitsyn@gmail.com

Кузьмина Елена Владимировна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории электрохимии, Уфимский институт химии, Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук. Служебный тел.: +7 (347) 235-58-00, e-mail: kuzmina@anrb.ru

Карасева Елена Владимировна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории электрохимии, Уфимский институт химии, Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук. Служебный тел.: +7 (347) 235-58-00, e-mail: karaseva@anrb.ru

Библиографическое описание статьи

Колосницын Д. В., Кузьмина Е. В., Карасева Е. В. Автоматизация обработки данных электрохимических исследований аккумуляторных ячеек // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 4. С. 186–197. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-186-197>

For citation

Kolosnitsyn D. V., Kuzmina E. V., Karaseva E. V. Automation of Data Processing of Electrochemical Studies of Battery Cells. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 4, pp. 186–197 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-186-197>

УДК 541.138.2

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВНЕСЕНИЯ КОБАЛЬТА В АКТИВНУЮ МАССУ
ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОЙЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НИКЕЛЬ-ЦИНКОВЫХ
АККУМУЛЯТОРОВ НА ИХ ЁМКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

Ю. Л. Гунько, А. А. Слёттов, О. Л. Козина, Е. Ю. Ананьева[✉], М. Г. Михаленко

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева»
603950, Россия, Нижний Новгород, Минина, 24*

[✉] E-mail: ananieva.elena@yandex.ru, cn-gunko2008@yandex.ru

Поступила в редакцию: 03.10.2019 / Принята: 17.10.2019 / Опубликовано: 23.12.2019

Экспериментально установлено, что применение в никель-цинковых аккумуляторах в качестве положительных оксидноникелевых металловолокнистых электродов на пористых полимерных основах приводит к значительному снижению их ёмкости. Уменьшить отравляемость цинкатором положительных электродов такого типа возможно при введении в состав активной массы гидроксида кобальта. Исследованы различные способы введения активирующей добавки в активную массу электрода. Показано, что химическое осаждение гидроксида кобальта в порах металловолокнистого оксидноникелевого электрода и гальваническое осаждение сплава никель-кобальт на поверхности никелированных волокон полипропиленовой основы приводят примерно к одинаковому увеличению ёмкости металловолокнистых оксидноникелевых электродов в условиях никель-цинковых аккумуляторов.

Ключевые слова: никель-цинковый аккумулятор, оксидноникелевый электрод, полимерная основа, активное вещество, ёмкость, гидроксид кобальта.

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

**Influence of the Method of Introducing Cobalt Into the Active Mass of Positive Metal-lock Electrodes
of Nickel-Zinc-batteries on Their Capacitance Characteristics**

Yuri L. Gun'ko, <https://orcid.org/0000-0002-9094-2477>, cn-gunko2008@yandex.ru

Alex A. Sletov, <https://orcid.org/0000-0001-7229-9839>, alexey180nn@mail.ru

Olga L. Kozina, <https://orcid.org/0000-0002-9284-7465>, cn-gunko2008@yandex.ru

Elena Y. Ananieva[✉], <https://orcid.org/0000-0002-8881-7642>, ananieva.elena@yandex.ru

Mikhail G. Mikhalenko, <https://orcid.org/0000-0002-1668-5038>, tep@nntu.ru

*Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R. E. Alekseev
24 Minin St., Nizhny Novgorod 603950, Russia*

Received: 03 October 2019 / Accepted: 17 October 2019 / Published: 23 December 2019

It is experimentally established that the use of Ni-Zn batteries as positive oxide-Ni electrodes of metal-cell electrodes on porous polymer bases leads to a significant decrease in their capacity. Reduce zincate poisoning of positive electrodes of this type is possible with the introduction of cobalt hydroxide into the active substance. Various methods of introducing an activating additive into the active mass of the electrode have been studied. It is shown that the chemical deposition of cobalt hydroxide in the pores of the metal-oxide Ni electrode and galvanic deposition of Ni-Co alloy on the surface of Ni-plated fibers of polypropylene base leads to approximately the same increase in the capacity of metal-oxide Nickel electrodes in Ni-Zn batteries.

Keywords: Ni-Zn battery, Ni-oxide electrode, the polymer-based active material, the capacity, the hydroxide of cobalt.

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-198-203>

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие в связи с развитием технологий изготовления оксидно-никелевых и цинковых электродов наблюдается рост интереса к электрохимической системе никель – цинк. Известные зарубежные и отечественные производители источников тока, такие как Varta, Power Genix, Асme Power, ВРI), начали производить никель-цинковые аккумуляторы разнообразных типов и характеристик как альтернативу литиевым аккумуляторам.

Никель-цинковые (НЦ) аккумуляторы обладают рядом преимуществ по сравнению с другими щелочными аккумуляторами. К ним относятся высокие мощностные характеристики и максимальное для щелочных аккумуляторов разрядное напряжение, стабильное в широком диапазоне нагрузок, а также более низкая стоимость по сравнению с никель-кадмиевыми (НК) аккумуляторами [1].

Однако НЦ-аккумуляторы обладают и рядом существенных недостатков, которые ограничивают их применение. Это, во-первых, перемещение активной массы цинкового электрода по его высоте и в пространство положительного электрода с осаждением оксида цинка в порах оксидно-никелевого электрода (ОНЭ), что приводит к «отравлению» последнего [2]. Во-вторых, различная отдача по току при заряде у оксидноникелевого и цинкового электрода (70–75% и 100% соответственно) приводит к накоплению заряженной фазы в активной массе цинкового электрода, в то время как ОНЭ остаётся незаряженным [1, 3]. В результате происходит снижение ёмкости НЦ-аккумулятора, так как положительный электрод является ограничителем ёмкости. Для устранения этого явления необходимо проводить периодические глубокие разряды аккумулятора, что существенно усложняет их эксплуатацию.

В настоящее время в НЦ-, как и в НК-аккумуляторах, используются металлокерамические положительные электроды. Они в меньшей степени подвержены отравлению цинкатом по сравнению с электрода-

ми ламельной конструкции [3]. Однако такие электроды дороги, сложны в изготовлении и характеризуются большим расходом никеля на единицу ёмкости электрода. Для НК-аккумуляторов за рубежом были разработаны металловолокнистые оксидноникелевые электроды с волокнистой структурой [4]. В России разработкой электродов подобного рода занимаются, в частности, в Саратовском государственном университете имени Н. Г. Чернышевского [5] и Казанском национальном исследовательском техническом университете имени А. Н. Туполева [6] и в других организациях. В таких электродах используется войлочно-матричная токопроводящая основа с нанесённым на неё слоем металлического никеля. Благодаря ветвистой волокнистой структуре материала обеспечивается хороший подвод электрического тока по всему объёму активной массы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В Нижегородском государственном техническом университете имени Р. Е. Алексеева на кафедре «Технология электрохимических производств и химия органических веществ», нами были изготовлены электроды на пористых никелированных полипропиленовых основах и испытаны в качестве положительных электродов НЦ и никель-железных (НЖ) аккумуляторов при разрядной плотности тока 3 мА/см². Исследования показали, что такие электроды в условиях НЦ-аккумуляторов подвержены отравляющему воздействию цинката (рис. 1).

Улучшить ёмкостные характеристики металловолокнистых ОНЭ и снизить воздействие цинкатов можно за счёт введения в их активную массу специальных добавок. Наиболее эффективны в этом плане добавки, содержащие соединения кобальта.

Согласно данным исследований, представленных в [7], активационный эффект действия соединений кобальта на ОНЭ сводится к следующему. Последовательная цепочка процессов растворения, комплексообразования, окисления гидрокомплексов ко-

бальта(II) и образования структуры CoHO_2 , встроенной в поверхностные слои кристаллической решётки гидроксидов никеля, которая имеет прочные водородные связи, создаёт условия для возникновения $\gamma\text{-NiOOH}$ с характерной дефектностью структуры, заторможенностью её трансформации из гексагональной слоистой в ромбоэдрическую с расширением ван-дер-ваальсовых полостей.

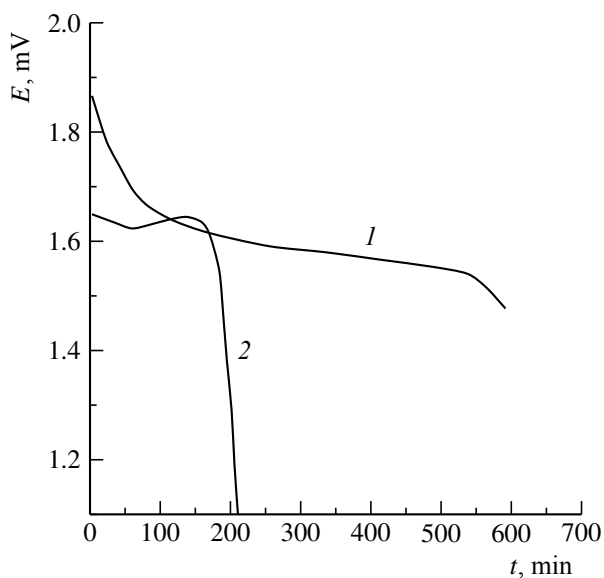


Рис. 1. Разрядные кривые металловолокнистого ОНЭ: 1 – в составе НЖ-аккумулятора; 2 – в составе НЦ-аккумулятора

Fig. 1. Discharge curves of the metal-foam battery: 1 – in the composition of the NG-battery; 2 – in the composition of the NC-battery

Эти факторы, а также то, что встроенные фрагменты CoHO_2 выступают как зародыши кристаллизации β -фазы Ni(OH)_2 , определяют увеличение полноты фазового перехода от структуры $\gamma\text{-NiOOH}$ к структуре $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ при разряде электродов, ведут к расширению интервала изменения средней степени окисления никеля в процессах окисления-восстановления на положительном электроде и увеличению разрядной ёмкости аккумулятора. Данный механизм действует и в случае, когда соединения кобальта вводятся на поверхность кристаллов гидроксида никеля, и при соосаждении, когда образуются смешанные гидроксиды никеля(II) – кобальта(II) [7].

Поэтому нами было решено изучить влияние добавки кобальта и способа его введения в положительную активную массу на работу металловолокнистого электрода НЦ-аккумулятора. Введение кобальта проводилось двумя способами:

- 1) путём осаждения на никелевую полимерную основу сплава Ni-Co с содержанием металлического кобальта $\approx 30\%$ и никеля $\approx 70\%$;
- 2) путём пропитки никелевой полимерной основы в соли $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с последующей обработкой в калиевой щёлочи для перевода сульфата кобальта в гидроксид.

Для обоих экспериментов изготовили несколько предварительно никелированных пористых основ. Затем электроды покрыли сплавом Ni-Co в течение 12 часов при силе тока 4.5 mA/cm^2 из раствора следующего состава [8]: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 130–140 г/л; $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 110–120 г/л; KCl – 10–15 г/л; H_3BO_3 – 20–30 г/л.

Далее полученные заготовки 2 раза последовательно были пропитаны в насыщенном растворе $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при температуре 90 – 100°C и растворе KOH концентрацией 300 г/л при температуре 80 – 90°C для перевода сульфата никеля в гидроксид (после каждой серии пропитки основы промывались до нейтральной реакции промывных вод и сушились).

Для второй серии опытов каждую основу 5 раз по полтора часа последовательно пропитали в насыщенном растворе $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ и 300 г/л KOH для перевода сульфата в гидроксид, а затем пропитали в растворах $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 300 г/л KOH (после каждой серии пропитки основы промывали и просушивали).

Количество активного вещества в пересчете на металлический никель, внесённого в пористую металловолокнистую основу разными способами, было примерно одинаковым. Все оксидноникелевые электроды предварительно формировали в системе НК-аккумулятора, а затем подвергли последова-

тельными циклами заряда и разряда в составе НЦ-аккумуляторов.

На рис. 2 представлены разрядные кривые оксидноникелевых электродов без добавки кобальта, с пропиткой в соли кобальта и с осаждённым сплавом Ni-Co на 2-м цикле при разрядной плотности тока 3 mA/cm^2 . Аккумуляторы с положительными электродами обоих способов введения добавки кобальта продемонстрировали примерно одинаковую ёмкость и величину разрядного напряжения. Аккумуляторы с ОНЭ без добавки кобальта имели ёмкость примерно на 40% ниже.

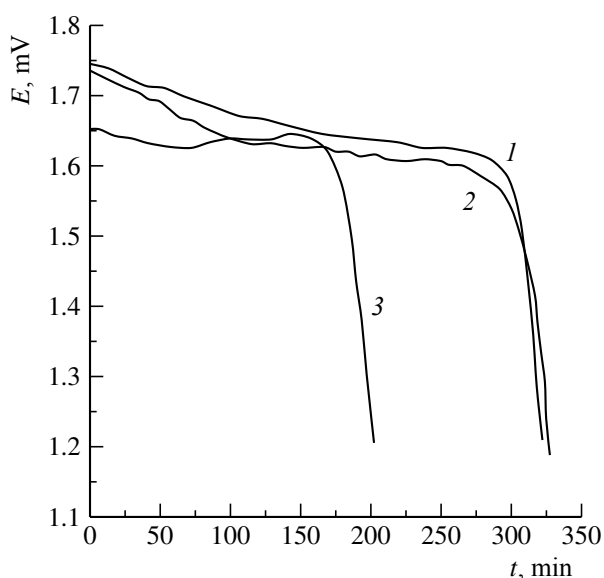


Рис. 2. Влияние добавки Co на разрядные кривые положительного металловолокочного электрода НЦ-аккумулятора: 1 – внесение добавки Co в состав активной массы путём пропитки в растворе сульфата кобальта; 2 – внесение Co в состав активной массы путём нанесения сплава Ni-Co; 3 – без добавки Co

Fig. 2. Effect of cobalt additive on discharge curves of positive metal-lock electrode of NC battery: 1 – adding Co to the active mass by impregnation in cobalt sulfate solution; 2 – adding Co to the active mass by applying Ni-Co alloy; 3 – without Co additive

Это связано с тем, что в процессе формирования аккумуляторов осаждённый сплав подвергается значительному окислению с образованием гидроксида никеля как активного вещества и гидроксида кобальта как активирующей добавки. На это указывают анодные вольтамперометрические зави-

симости (рис. 3), полученные для сплава Ni-Co и чистого Ni в щелочном растворе. Измеренные токи окисления сплава никель – кобальт более чем на порядок превышают токи окисления чистого никеля $j_a, \text{ mA/cm}^2$.

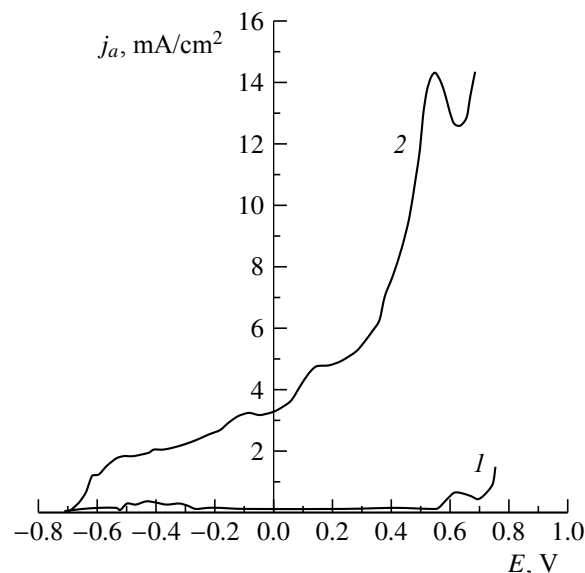


Рис. 3. Анодные хроновольтамперометрические зависимости гальванических осадков Ni и Ni-Co сплава. Скорость развёртки потенциала – 2 мВ/с; электролит – 5М KOH: 1 – покрытие Ni нанесено из раствора состава $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 100 \text{ г/л}$, $\text{NaCl} - 15 \text{ г/л}$, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 30-40 \text{ г/л}$; 2 – покрытие сплавом Ni-Co нанесено из раствора состава $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 100 \text{ г/л}$, $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O} - 120 \text{ г/л}$, $\text{NaCl} - 15 \text{ г/л}$, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 30-40 \text{ г/л}$

Fig. 3. Anode hronologicheskie based on galvanic precipitation of Ni and Ni-Co. Potential sweep rate 2 mV/s; electrolyte – 5M KOH: 1 – Ni coating deposited from a solution of composition $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 100 \text{ g/l}$, $\text{NaCl} - 15 \text{ g/l}$, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 30-40 \text{ g/l}$; 2 – coating with alloy of Ni-Co deposited from a solution of composition $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 100 \text{ g/l}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 120 \text{ g/l}$; $\text{NaCl} - 15 \text{ g/l}$, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 30-40 \text{ g/l}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для обеспечения более высоких ёмкостных характеристик оксидно-никелевых электродов в условиях работы никель-цинковых аккумуляторов положительная активная масса должна содержать соединения кобальта. Введение добавки кобальта в состав активной массы может быть осуществлено путем осаждения сплава Ni-Co на предварительно никелированную пори-

стую полимерную основу с последующим окислением этого сплава при формировании положительного электрода или путем пропитки электрода, поры которого предварительно заполнены гидроксидом никеля, последовательно в растворах соли кобальта и щелочи. Способ введения добавки кобальта в активную массу ОНЭ на никелированных полимерных основах практически

не повлиял на их ёмкостные характеристики при работе в никель-цинковых аккумуляторах. В то же время необходимо отметить, что осаждение сплава Ni-Co позволяет значительно уменьшить количество пропиток электродов в растворах соли никеля и щёлочи и соответственно сократить время изготовления положительных электродов такой конструкции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химические источники тока : справочник / под ред. Н. В. Коровина, А. М. Скундина. М. : Изд-во МЭИ, 2003. 740 с.
2. Прикладная электрохимия / под ред. А. П. Томилова. М. : Химия, 1984. 520 с.
3. Варыпаев В. Н., Дасоян М. А., Никольский В. А. Химические источники тока. М. : Высш. шк., 1990. 240 с.
4. FNC® Battery systems for stationary applications, Hoppecke Batterie Systeme GmbH : [сайт]. URL: <https://www.hoppecke.com/en/products/powerline-industrial-batteries> (дата обращения: 06.10.2019).
5. Гришин С. В., Якубовская Е. В., Вольнский В. В., Казаринов И. А. Разрядные характеристики

- оксидноникелевого электрода на металлизированной углеграфитовой войлочной основе // Электрохимическая энергетика. 2010. Т. 10, № 2. С. 96–101.
6. Морозов В. М. Стартерные аккумуляторные батареи с повышенным пусковым током на основе наноструктурированных никелевых электродов для систем электроснабжения автотранспортных средств : дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2014. 175 с.
7. Ежов Б. Б. Физико-химические основы активации гидроксидноникелевого электрода : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1994. 48 с.
8. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Машиностроение, 1991. 384 с.

REFERENCES

1. *Khimicheskie istochniki toka : spravochnik. Pod red. N. V. Korovina, A. M. Skundina* [N. V. Korovin, A. M. Skundin (Eds.). Chemical current sources : handbook]. Moscow. Izd-vo MEI, 2003. 740 p. (in Russian).
2. Tomilov A. P. *Prikladnaya elektrohimiya* [Applied electrochemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1984. 520 p. (in Russian).
3. Vyrypaev V. N., Dalian M. A., Nikolsky V. A. *Himicheskie istochniki toka* [Chemical current sources]. Moscow, Vushshaya Shkola, 1990. 240 p. (in Russian).
4. FNC® Battery systems for stationary applications, Hoppecke Batterie Systeme GmbH. Site. Available at: <https://www.hoppecke.com/en/products/powerline-industrial-batteries> (accessed 06 October 2019).
5. Grishin S. V., Yakubovskaya E. V., Volynskij V. V., Kazarinov I. A. Discharge characteristics of Nickel oxide electrode on metallized

- carbon-graphite felt base. *Elektrochemical Energetics*, 2010, vol. 10, no. 2. pp. 96–101 (in Russian).
6. Morozov V. M. *Starternye akkumulyatornye batarei s povyshennym puskovym tokom na osnove nanostrukturirovannykh nikel'evykh elektrodov dlya sistem elektrosnabzheniya avtotransportnykh sredstv. Dis. cand. tekhn. nauk* [Starter batteries with increased starting current on the basis of nanostructured Nickel electrodes for power supply systems of vehicles. Diss. Cand. Sci. (Tech.)]. Kazan, 2014. 175 p.
7. Ezhov B. B. *Physico-chemical principles of activation hydroxypropylcellulose electrode. Dis. cand. him. nauk* [Physico-chemical principles of activation hydroxypropylcellulose electrode. Thesis Diss. Cand. Sci. (Chem.)]. Saratov, 1994. 48 p.
8. Melnikov P. S. *Spravochnik po gal'vanopokrytiyam v mashinostroenii* [Handbook of electroplating in engineering]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1991. 384 p. (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Гунько Юрий Леонидович – доктор технических наук, профессор кафедры «Технология электрохимических производств и химия органических веществ», Нижегородский государственный технический университет. Служебный тел.: 8(8312)436-83-73, e-mail: cn-gunko2008@yandex.ru

Слётков Алексей Александрович – аспирант кафедры «Технология электрохимических производств и химия органических веществ», Нижегородский государственный технический университет. Служебный тел.: 8(8312)436-83-73, e-mail: alexey180nn@mail.ru

Козина Ольга Леонидовна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология электрохимических производств и химия органических веществ», Нижегородский государственный технический университет. Служебный тел.: 8(8312)436-83-73, e-mail: sn-gunko2008@yandex.ru

Ананьева Елена Юрьевна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология электрохимических производств и химия органических веществ», Нижегородский государственный технический университет. Служебный тел.: 8(8312)436-83-73, e-mail: ananieva.elena@yandex.ru

Михаленко Михаил Григорьевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технология электрохимических производств и химия органических веществ», Нижегородский государственный технический университет. Служебный тел.: 8(8312)436-83-73, e-mail: tep@nntu.ru

Библиографическое описание статьи

Гунько Ю. Л., Слётков А. А., Козина О. Л., Ананьева Е. Ю., Михаленко М. Г. Влияние способа внесения кобальта в активную массу положительных металлощелочных электродов никель-цинковых аккумуляторов на их ёмкостные характеристики // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 4. С. 198–203. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-198-203>

For citation

Gun'ko Yu. L., Sletov A. A., Kozina O. L., Ananieva E. Y., Mikhalenko M. G. Influence of the Method of Introducing Cobalt Into the Active Mass of Positive Metal-alk Electrodes of Nickel-Zinc-batteries on Their Capacitance Characteristics. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 4, pp.198–203 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-198-203>

УДК 541.136+519.21

МЕТОДЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО АНАЛИЗА ШУМОВОГО СИГНАЛА ПРИ ИЗМЕРЕНИЯХ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

М. А. Абатуров

*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: abatur@yandex.ru

Поступила в редакцию: 22.11.2019 / Принята: 29.11.2019 / Опубликовано: 23.12.2019

Работа относится к общей проблеме исследования шумов в электрохимии. Рассмотрен частный вопрос выделения слабого сигнала на фоне шумов аппаратуры. В качестве объекта использованы химические источники тока. Результаты измерений анализировались с помощью стандартной модели, включающей шумовое напряжение и шумовой ток аппаратуры. Критерием корректности модели было соблюдение квадратичного закона сложения составляющих компонент случайного шумового сигнала. Результаты анализа для двух независимых объектов, включаемых в различных комбинациях, показали, что предлагаемая модель полностью соответствует измеренным данным. Изложенный подход может быть полезен при практическом применении шумовых методов в электрохимии.

Ключевые слова: случайный сигнал, шум, измерения шумов, химические источники тока.

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

Methods of Preliminary Analysis of Noise Signal Measured on Electrochemical Systems

Mikhail A. Abatur, <http://orcid.org/0000-0002-6798-3756>, abatur@yandex.ru

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

Received: 22 November 2019 / Accepted: 29 November 2019 / Published: 23 December 2019

The study relates to the general problem of noise research in electrochemistry. The special issue of recognition of a weak signal against the background of equipment noise was considered. Chemical power sources were used as an object. The measurement results were analyzed using a standard model including the noise voltage and noise current of the equipment. The criterion of correctness of the model was compliance with the quadratic law of addition of components of a random noise signal. The results of the analysis for two independent objects included in different combinations showed that the proposed model fully corresponds to the measured data. The above approach can be useful in the practical application of noise methods in electrochemistry.

Keywords: random signal, noise, noise measurements, chemical current sources.

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-204-211>

ВВЕДЕНИЕ

Исследование электрохимических систем с использованием шумовых методов в настоящее время приобретает особую актуальность. Это обусловлено новыми возможностями цифровой обработке случай-

ных сигналов, которые предоставляет современная измерительная и вычислительная техника. Использование шумовых методов принципиально отличается от применения традиционных методов, и развитие этого перспективного направления требует дополнительного решения ряда проблем. В частно-

сти, возникает необходимость в достаточно сложной предварительной обработке и анализе первичного измеряемого сигнала [1]. Обработка сигнала, в свою очередь, включает в себя решение целого ряда задач.

Это, прежде всего, задача компенсации постоянной составляющей напряжения и учет его временного дрейфа. Наличие постоянного напряжения является принципиальной особенностью электрохимических систем и обусловлено эффектом «скачка потенциала» на границе раздела фаз. Постоянное напряжение может достигать заметной величины в несколько вольт, что создает затруднения при измерениях малых сигналов.

Кроме того, флуктуационно-шумовые явления при отсутствии в системе активно протекающих процессов обычно характеризуются исключительно малой интенсивностью, и измеряемый сигнал неизбежно подвержен воздействию аппаратурных помех. Задача избавления от таких помех усложняется тем, что они так же, как и полезный сигнал, имеют шумовой характер. Операции по сложению и вычитанию шумовых сигналов принципиально отличаются от линейных операций с классическими сигналами, и результаты могут существенно отличаться. От этого в большой степени зависит достоверность исследований, и вопрос корректного учета шумовых помех имеет важное значение [2].

Целью данного исследования является разработка принципов предварительного анализа регистрируемого шумового сигнала электрохимических систем при измерениях, сопровождаемых собственными шумами измерительного усилителя. Задача, решаемая в настоящей работе, заключается в анализе конкретных результатов измерения шумов на реальной электрохимической системе на фоне аппаратурных шумов и выделения полезного сигнала из общего записанного сигнала. Результаты данного исследования могут быть полезными при разработке общих методов предварительного анализа экспериментальных данных по измерению шумов электрохимических систем.

1. ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1.1. Объект исследования и измерительная установка

В качестве электрохимического объекта исследования в данной работе использовались серийно выпускаемые элементы (ХИТ). Технология, соответствующая серийному производству, обычно четко отлажена, характеристики выпускаемых элементов строго нормированы. Воспроизведение результатов исследований на таких элементах не требует проведения специальных подготовительных лабораторных работ и не должно вызывать каких-либо проблем. В работе использовались литиевые элементы LS 14500, серийно выпускаемые фирмой SAFT (Франция). Литиевые элементы являются перспективным типом ХИТ широкого применения, и их исследование представляет самостоятельный интерес [3].

Исследуемые элементы были совершенно новыми, не активировались, находились на хранении при нормальных условиях в течение полугодового периода после их выпуска. Перед проведением исследований никакие меры по депассивации элементов не предпринимались. Измерения проводились в режиме «разомкнутой цепи», т. е. элементы не подвергались нагрузке, через них не проходил ток разряда и они находились в исходно стабильном равновесном состоянии.

Для того чтобы обеспечить возможность измерений предельно малых сигналов на фоне довольно значительной постоянной составляющей напряжения порядка 3.67 В, был применен метод компенсации напряжения элемента с помощью другого аналогичного элемента. Таким образом, в качестве объекта исследований использовались спаренные элементы со взаимно скомпенсированной постоянной составляющей напряжения. Разбаланс в скомпенсированных парах не превышал 7 мВ. При 24-битной оцифровке такой незначительный разбаланс позволяет регистрировать сигналы на достаточно низком уровне порядка нановольт

($7 \text{ мВ}/2^{24} \approx 0.42 \text{ нВ}$), что вполне приемлемо для регистрации таких предельно малых сигналов, как джонсоновские тепловые шумы.

Для измерения шумового сигнала использовалась авторская измерительная установка [4], собранная на базе малощумящего предварительного усилителя с применением микросхемы AD8599 (Analog Devices Inc.). Эта микросхема характеризуется исключительно низким уровнем собственных шумов порядка $1 \text{ нВ}/\sqrt{\text{Гц}}$ и обеспечивает измерение сигналов, сопоставимых со слабыми фундаментальными шумами. Измерительный блок вместе с исследуемыми элементами был тщательно экранирован и защищен от внешних наводок и помех.

Последующая оцифровка сигнала и ввод в компьютер осуществлялись с помощью системы сбора данных LTR24 фирмы «L-CARD» (Россия). Разрядность оцифровки составляла 24 бита. Частота выборок была равна 610 Гц с применением антиалиасинговой фильтрации, что позволяло анализировать сигнал в низкочастотном диапазоне примерно до 300 Гц. Этот диапазон характерен для типичных электрохимических систем.

Подробное описание используемой установки и метода измерений приведены в работе [5].

1.2. Режимы измерений и предварительная обработка

Измерения шумовых сигналов на исследуемых парах ХИТ выполнялись с помощью описанной выше установки с одновременной записью файлов в компьютер. Затем, после завершения серии измерений, записанные шумовые сигналы подвергались предварительной обработке с помощью вычислительных средств на ПК. При этом дополнительно осуществлялась компенсация остаточного разбаланса напряжений исследуемых пар с удалением его временного тренда. Далее выполнялась полосовая фильтрация сигнала с выделением частотного диапазона 110–210 Гц. Этот диапазон избавлен от низкочастотных фликкер-шумов и от возможных сетевых наводок 50 Гц. Благодаря

проведенной предобработке первичный измеренный сигнал в выделенном частотном диапазоне приобретал характер стационарного белого шума.

Стационарность полученного шумового сигнала позволяла осуществлять накопление данных на длительном интервале и производить статистическую оценку параметров с необходимой точностью. В данной работе цикл каждого измерения длился 30 мин (1800 с). При используемой частоте выборок (610 Гц) статистическая погрешность снижается до уровня, определяемого выражением $(1800 \text{ с} \times 610 \text{ Гц})^{1/2} \approx 0.00095$, т. е. точность достигала уровня порядка 0.1%. Такая достаточно высокая точность необходима для корректного проведения последующего анализа.

Одним из основных параметров шумового сигнала является стандартное среднеквадратическое отклонение. В настоящей работе эта величина использовалась в виде, приведенном к единичной частотной полосе. В данном случае для исходного сигнала в частотном диапазоне 110–210 Гц вычислялись значения стандартного отклонения и делились на ширину полосы $\sqrt{(210 - 110)} = \sqrt{100} = 10 \sqrt{\text{Гц}}$. Полученная величина измеряется в единицах $\text{нВ}/\sqrt{\text{Гц}}$ и соответствует величине спектральной плотности шумов. Эта приведённая величина стандартного отклонения была взята в качестве базисной, и всё последующее рассмотрение проводилось на основе её анализа.

При изучении сигналов, имеющих шумовую природу, возникают дополнительные возможности анализа, обусловленные специфическими особенностями случайных процессов. Одной из таких особенностей является квадратичный закон сложения, принципиально отличающийся от линейного закона. При сложении случайных сигналов величины их стандартного отклонения должны четко складываться именно по квадратичному закону. Соответствие экспериментальных данных этому закону служит критерием корректности измерений и адекватности их интерпретации.

В настоящей работе этот критерий квадратичного закона использовался в качестве основного приема анализа. В соответствии с этим была выполнена серия шумовых измерений с использованием двух объектов в виде описанных выше скомпенсированных пар элементов ХИТ. Использование двух пар позволяет применить критерий сложения сигналов и построить соответствующую модель. Записанные шумовые сигналы в соответствии с вышеизложенной методикой подвергались предобработке и делалась их статистическая оценка. Полученные в эксперименте значения стандартного отклонения шумов приведены в табл. 1 для различных режимов измерения: U_0 – для случая с закороченным входом усилителя без участия элементов ХИТ, U_1 и U_2 – для каждой пары ХИТ № 1 и ХИТ № 2 независимо; U_{1+2} – для двух пар одновременно (ХИТ № 1 и ХИТ № 2) при их подключении к измерительной цепи по последовательной схеме. Измерение с закороченным входом необходимо для оценки напряжения собственных шумов измерительной схемы, равных U_0 . Результаты остальных измерений носят более сложную природу и их необходимо рассмотреть более подробно.

Таблица 1 / Table 1

Результаты измерения шумов (величина стандартного отклонения, нВ/√Гц)

Noise measurement results (standard deviation, nV/√Hz)

Коротко замкнутый вход усилителя, U_0	ХИТ № 1, U_1	ХИТ № 2, U_2	ХИТ № 1 и ХИТ № 2, U_{1+2}
1.915	2.474	2.567	3.169

2. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ результатов в данной работе проводился последовательно от простого к сложному. На каждом этапе обосновывалась необходимость перехода к более сложному уровню.

2.1. Предварительное рассмотрение

При первом рассмотрении полученных данных можно сказать, что интенсивности шумов на каждой из двух пар близки друг к другу и составляют величину порядка $U_1 \approx U_2 \approx 2.5$ нВ/√Гц. Одинаковость уровней шумов подтверждает то, что элементы, скорее всего, находятся в исправном состоянии в соответствии с регламентом их производства и можно быть уверенным в стабильности и воспроизводимости их характеристик. При этом уровень измеренных шумов достаточно мал и сопоставим с собственными шумами измерительной установки $U_0 \approx 1.9$ нВ/√Гц и с фундаментальными тепловыми шумами. Интенсивность шумов на двух парах одновременно существенно увеличивается, что подтверждает корректность данных в первом приближении и дает основание для более детального рассмотрения.

При дальнейшем рассмотрении величин U_1 , U_2 и U_{1+2} можно сразу отметить то, что простая арифметическая сумма интенсивностей шумов, измеренных на каждой из двух пар,

$$U_1 + U_2 \approx 5.0 \text{ нВ/}\sqrt{\text{Гц}}, \quad (1)$$

явно превышает почти в два раза результат измерений на двух парах $U_{1+2} \approx 3.2$ нВ/√Гц. Такой результат следовало ожидать, он служит подтверждением неприменимости в данном случае линейных законов сложения и указывает на необходимость использования другого адекватного характера сигналов подхода.

Для случайных сигналов применяются квадратичные правила сложения, которые в данном случае должны уменьшить результат суммирования. Действительно, результат такого суммирования

$$(U_1^2 + U_2^2)^{1/2} \approx 3.6 \text{ нВ/}\sqrt{\text{Гц}} \quad (2)$$

приближается к измеренному значению U_{1+2} , но расхождение остается все еще заметным и составляет величину около 12%. Это расхождение выходит далеко за пределы точности экспериментальных данных

(0.1%) и не может быть объяснено случайной погрешностью. Необходимо учесть дополнительные моменты для обоснования этого расхождения.

Фактором, который не был учтен в рассмотрении, являются внутренние шумы усилителя, приносимые в общий измеряемый сигнал. Шумы усилителя обычно описываются с помощью двух независимых источников – шумы напряжения и шумы тока [6]. В рассматриваемом случае основной вклад следует ожидать от шумов напряжения U_0 . Эти шумы суммируются с собственными шумами U_{B1} , U_{B2} и U_{B1+B2} исследуемых объектов – ХИТ № 1, ХИТ № 2 и (ХИТ № 1 и ХИТ № 2) соответственно. В результате регистрируется общий шум $U_1^2 = U_{B1}^2 + U_0^2$, $U_2^2 = U_{B2}^2 + U_0^2$ и $U_{1+2}^2 = U_{B1}^2 + U_{B2}^2 + U_0^2$. С учетом этих соотношений можно записать выражение, которое приводит к ожидаемому снижению результата суммирования:

$$[(U_1^2 - U_0^2) + (U_2^2 - U_0^2) + U_0^2]^{1/2} \approx 3.0 \text{ нВ} / \sqrt{\Gamma_{\text{ц}}}. \quad (3)$$

Прежнее расхождение 12% при этом дополнительно падает до 6%, но, тем не менее, всё ещё выходит далеко за пределы погрешности эксперимента – 0.1%. Для объяснения этого расхождения имеющихся экспериментальных данных уже недостаточно и требуются дополнительные предположения.

2.2. Модель с токовым шумом усилителя

Одним из дополнительных факторов, влияющих на результаты измерений, является токовый шум измерительного усилителя. До настоящего момента при анализе учитывалось только напряжение шума усилителя. Но токовый шум входных цепей усилителя, характеризуемый величиной стандартного отклонения J_0 , также создает на сопротивлении исследуемых объектов R_1 , R_2 и $(R_1 + R_2)$ соответствующее падение шумового напряжения J_0R_1 , J_0R_2 и $J_0(R_1 + R_2)$. На низкоомных объектах этот эффект достаточно мал, но для таких прецизионных измерений, как в настоящей работе, этот эффект может быть заметен.

Для описания полной модели в соответствии с квадратичным законом сложения можно составить соответствующую систему алгебраических уравнений:

$$U_1^2 = U_0^2 + U_{B1}^2 + (J_0R_1)^2, \quad (4)$$

$$U_2^2 = U_0^2 + U_{B2}^2 + (J_0R_2)^2, \quad (5)$$

$$U_{1+2}^2 = U_0^2 + U_{B1+B2}^2 + [J_0(R_1 + R_2)]^2. \quad (6)$$

Далее необходимо сделать допущение о джонсоновской природе шумов исследуемых элементов ХИТ и применить известную формулу Найквиста, т. е. $U_{B1}^2 = 4kTR_1$ и $U_{B2}^2 = 4kTR_2$. Такое допущение для элементов ХИТ, находящихся в стабильно-равновесном состоянии, вполне обосновано и подтверждено рядом экспериментальных результатов [7]. Взаимная независимость этих случайных сигналов приводит к следующему соотношению: $U_{B1+B2}^2 = U_{B1}^2 + U_{B2}^2$. В результате система из трех уравнений (4)–(6) преобразуется к следующему виду с тремя неизвестными – R_1 , R_2 и J_0 :

$$U_1^2 = U_0^2 + 4kTR_1 + (J_0R_1)^2, \quad (7)$$

$$U_2^2 = U_0^2 + 4kTR_2 + (J_0R_2)^2, \quad (8)$$

$$U_{1+2}^2 = U_0^2 + 4kTR_1 + 4kTR_2 + [J_0(R_1 + R_2)]^2. \quad (9)$$

Уравнения этой системы нелинейные, но, как оказывается, система имеет точное решение в аналитическом виде:

$$R_1 = \frac{[(U_1 - U_0)(U_2 - U_0) + U_{\Delta}^2]}{4kT(U_2 - U_0 + U_{\Delta})}, \quad (10)$$

$$R_2 = \frac{[(U_1 - U_0)(U_2 - U_0) + U_{\Delta}^2]}{4kT(U_1 - U_0 + U_{\Delta})}, \quad (11)$$

$$J_0 = \frac{(4kT)^2 U_{\Delta} (U_2 - U_0 + U_{\Delta})(U_1 - U_0 + U_{\Delta})}{[(U_1 - U_0)(U_2 - U_0) + U_{\Delta}^2]^2}. \quad (12)$$

где для упрощения формы записи введено обозначение $U_{\Delta} = 0.5(U_{1+2} - U_1 - U_2 + U_0)$.

2.3. Анализ численного решения

Полученная запись решения не обладает наглядностью и малоприспособна для проведения анализа, но сам факт наличия такого решения подтверждает принципиальную возможность анализа и выявления состава сложного шумового сигнала. Следует отметить, что в случае линейности сложения третье уравнение (9) в системе было бы простым следствием первых двух уравнений (7), (8), что привело бы к неопределённости. Решение данной задачи стало возможным только благодаря особому, квадратичному закону сложения анализируемых сигналов.

На основании полученного решения был проведен анализ численных результатов практического эксперимента. После подстановки в уравнения (10)–(12) измеренных численных значений шумового сигнала были вычислены значения сопротивлений ХИТ:

$$R_1 = 122.1 \text{ Ом}, \quad R_2 = 141.5 \text{ Ом}. \quad (13)$$

Значения приведены в округленном виде до четвертого знака в соответствии с погрешностью эксперимента. Полученные значения сопротивлений достигают сотни ом, что на порядок превышает значения, регламентируемые для элементов данного типа. Такое превышение можно объяснить неизбежным формированием пассивирующей пленки на литиевом электроде, не подвергавшемся активации.

Величина вычисленного токового шума

$$J_0 = 5.380 \text{ пкА}/\sqrt{\Gamma\text{ц}} \quad (14)$$

находится в согласии с регламентом микросхемы – 2.4–5.3 пкА/ $\sqrt{\Gamma\text{ц}}$ [6] и не нуждается в комментариях.

Далее, на основании полученного решения была сделана численная оценка каждого из трех компонент измеряемого шума U_0 , J_0R_1 , J_0R_2 , $J_0(R_1 + R_2)$, U_{B1} , U_{B2} , U_{B1+B2} (табл. 2). Видно, что исследуемые электрохимические шумы весьма малы (порядка 1.5 нВ/ $\sqrt{\Gamma\text{ц}}$) и сопоставимы с шумами измерительного усилителя (порядка 1.9 нВ/ $\sqrt{\Gamma\text{ц}}$).

Вклад токового шума усилителя незначителен (порядка 0.7 нВ/ $\sqrt{\Gamma\text{ц}}$), но, тем не менее, влияет на точность решения.

Таблица 2 / Table 2

Разложение сложного шумового сигнала на компоненты (величина стандартного отклонения, нВ/ $\sqrt{\Gamma\text{ц}}$)
Decomposition of a complex noise signal into components (standard deviation, нВ/ $\sqrt{\text{Hz}}$)

Компоненты шумового сигнала	ХИТ № 1	ХИТ № 2	ХИТ № 1 и ХИТ № 2
Шумы напряжения усилителя	1.915	1.915	1.915
Шумы тока усилителя	0.6569	0.7613	1.418
Собственные шумы исследуемых ХИТ	1.422	1.531	2.089
Сумма компонент шумового сигнала	2.474	2.567	3.169

Если на основании полученных численных значений компонент шумового сигнала провести их квадратичное суммирование для каждого объекта измерений – ХИТ № 1, ХИТ № 2 и (ХИТ № 1 и ХИТ № 2), то результирующие суммы 2.474, 2.567 и 3.169 соответственно (см. табл. 2) совпадут с исходными экспериментальными данными (см. табл. 1).

Следует отметить также то, что квадратичность закона суммирования соблюдается и для шумов ХИТ при их соединении в общую цепочку. При этом необходимо учитывать только независимые компоненты, т. е. только собственные шумы ХИТ (см. табл. 2: $U_{B1} = 1.422$, $U_{B2} = 1.531$) без учёта привносимых шумов усилителя. В данном случае результат суммирования будет равен 2.090. Это значение отличается на единицу младшего разряда от вышеприведенного значения собственных шумов комбинации из двух ХИТ (см. табл. 2: $U_{B1+B2} = 2.089$). Такое малое расхождение можно было бы объяснить погрешностью измерений, но в данном случае используется точное аналитическое

решение задачи и такое объяснение здесь неприменимо.

Причина выявленного расхождения связана с тем, что в рассматриваемом примере используются, как отмечалось выше, округленные значения точного решения задачи. В таком случае может проявиться известный эффект накопления ошибки при операциях с округленными числами. Если в вышеприведенном расчёте порядок округления исходных значений слагаемых увеличить на один разряд ($U_{B1} = 1.4219$, $U_{B2} = 1.5307$), то результат суммы после соответствующего округления в точности совпадет с ожидаемым значением 2.089.

Итак, проведенный анализ измеренного шумового сигнала с использованием рассмотренной модели показал четкое соответствие квадратичному закону сложения. Это подтверждает корректность рассмотренной модели и ее согласие с экспериментальными данными.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено в соответствии с планом института ИФХЭ РАН на 2019–2020 гг. Автор выражает признательность Б. М. Графову и А. Л. Ключеву за ценные рекомендации при постановке задачи и в ходе обсуждения результатов, а также Ю. В. Сиротинскому за финансовое обеспечение экспериментальных работ.

ВЫВОДЫ

В результате проведенного рассмотрения на примере ХИТ установлено, что стационарные шумы электрохимических систем допускают проведение их анализа с достаточно высокой точностью до 0.1%.

Показано, что надежным критерием корректности анализа сложного шумового сигнала может служить соблюдение квадратичного закона сложения его составляющих компонент.

Выявлено, что использование двух независимых объектов для измерения в комплексе позволяет уверенно выделить исследуемые компоненты шума на фоне привносимых аппаратурных шумовых помех.

Проведенное частное рассмотрение может быть применено при разработке общих методов предварительного анализа шумовых измерений.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was carried out in accordance with the plan of the Institute of IPCE RAS for 2019–2020. The author expresses gratitude to Boris M. Grafov and Aleksei L. Klyuev for valuable recommendations in the formulation of the problem and during the discussion of the results, as well as Yuriy V. Sirovinsky for financial support of experimental works.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Astafev E. Electrochemical noise measurement methodologies of chemical power sources // *Instrumentation Science & Technology*. 2019. Vol. 47. P. 233–247.
2. Martemianov S., Adiutantov N., Evdokimov Y. K., Madier L., Maillard F., Thomas A. New methodology of electrochemical noise analysis and applications for commercial Li-ion batteries // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2015. Vol. 19. P. 2803–2810.
3. Astafev E. A. Electrochemical noise measurement of a Li/SOCl₂ primary battery // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2018. Vol. 22. P. 3569–3577.
4. Абатуров М. А. Методика регистрации флуктуационно-шумовых сигналов напряжения химических источников тока // *Естественные и технические науки*. 2018. № 2. С. 12–16. DOI: <https://doi.org/10.25633/ETN.2018.02.01>
5. Абатуров М. А., Сиротинский Ю. В. Методика предобработки сигнала при флуктуационно-шумовых исследованиях литиевых химических источников тока // *Электрохимическая энергетика*. 2018. Т. 18, № 1. С. 8–12. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-1-8-12>
6. Paul Lee. Low Noise Amplifier Selection Guide for Optimal Noise Performance: Application Note. AN-940. Analog Devices, Inc. 12 p. URL: <https://www.analog.com/media/en/technical-documentation/application-notes/AN-940.pdf> (дата обращения: 10.11.2019).
7. Astafev E. A., Ukshe A. E., Dobrovolsky Y. A. Measurement of electrochemical noise of a Li/MnO₂ primary lithium battery // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2018. Vol. 22. P. 3597–3606.

REFERENCES

1. Astafev E. Electrochemical noise measurement methodologies of chemical power sources. *Instrumentation Science & Technology*, 2019, vol. 47, pp. 233–247.
2. Martemianov S., Adiantov N., Evdokimov Y. K., Madier L., Maillard F., Thomas A. New methodology of electrochemical noise analysis and applications for commercial Li-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015, vol. 19, pp. 2803–2810.
3. Astafev E. A. Electrochemical noise measurement of a Li/SOCl₂ primary battery. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018, vol. 22, pp. 3569–3577.
4. Abatur M. A. The registration method of the fluctuation-noise voltage signal of chemical current sources. *Natural and technical science*, 2018, no. 2, pp. 12–16 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.25633/ETN.2018.02.01>
5. Abatur M. A., Sirotinskiy Yu. V. The method for preprocessing a signal when the fluctuation-noise studies lithium chemical current sources. *Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 1, pp. 8–12. (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-1-8-12>
6. Paul Lee. *Low Noise Amplifier Selection Guide for Optimal Noise Performance: Application Note. AN-940*. Analog Devices, Inc. 12 p. Available at: <https://www.analog.com/media/en/technical-documentation/application-notes/AN-940.pdf> (accessed 10 November 2019).
7. Astafev E. A., Ukshe A. E., Dobrovolsky Y. A. Measurement of electrochemical noise of a Li/MnO₂ primary lithium battery. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018, vol. 22, pp. 3597–3606.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

Абатуров Михаил Анатольевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории электрокатализа, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва. Служебный тел.: +7(495)955-47-44, e-mail: abatur@yandex.ru

Библиографическое описание статьи

Абатуров М. А. Методы предварительного анализа шумового сигнала при измерениях на электрохимических системах // *Электрохимическая энергетика*. 2019. Т. 19, № 4. С. 204–211. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-204-211>

For citation

Abatur M. A. Methods of Preliminary Analysis of Noise Signal Measured on Electrochemical Systems. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 4, pp. 204–211 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-204-211>

УДК 544.6.076.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА
НА ПАРАМЕТРЫ ТЕРМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ**

Д. И. Артюхов, Н. В. Киселев, Н. В. Горшков, А. В. Гороховский, И. Н. Бурмистров✉

*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.
410054, Россия, Саратов, Политехническая, 77*

✉ E-mail: mr.tokve@gmail.com

Поступила в редакцию: 22.11.2019 / Принята: 29.11.2019 / Опубликовано: 23.12.2019

Использование тепла низкотемпературных источников, традиционно-рассеивающегося в окружающую среду, для производства полезной энергии является актуальной научно-технической задачей. В статье рассматривается электрохимический принцип сбора теплоты низкотемпературных источников (температура менее 100°C) и конверсии ее в электричество с использованием термоэлектрохимической ячейки на основе комплексных солей гексацианоферрита/гексацианоферрата калия. Эффективность преобразования низкотемпературного тепла в полезную энергию в исследуемом типе ячеек в значительной степени зависит от концентрации электролита. В работе установлены зависимости выходной мощности термоэлектрохимической ячейки от концентрации электролита в диапазоне от 0.2 до 0.6 моль/л и при температурных градиентах от 10 до 50 градусов. Результаты измерения комплексного импеданса показали взаимосвязь внутреннего сопротивления ячейки и концентрации электролита. Полученные данные позволяют оптимизировать составы электролитов на основе гексацианоферрита/гексацианоферрата калия для разработки устройств преобразования низкотемпературного тепла в электроэнергию.

Ключевые слова: термоэлектрохимическая ячейка, гексацианоферрат калия, углеродные нанотрубки, эффект Зеебека.

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

Research of Efficiency Dependence of Thermochemicals of Electrolyte Concentration

Denis I. Artyukhov, <http://orcid.org/0000-0001-9753-8875>, mr.tokve@gmail.com

Nikolay V. Kiselev, <http://orcid.org/0000-0003-0541-7035>, nikokisely12345@gmail.com

Nikolay V. Gorshkov, <http://orcid.org/000-0003-3248-3257>, navigator03@rambler.ru

Aleksandr V. Gorokhovskiy, algo54@mail.ru

Igor N. Burmistrov✉, <http://orcid.org/0000-0003-0776-2465>, glas100@yandex.ru

*Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
77 Politechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia*

Received: 22 November 2019 / Accepted: 29 November 2019 / Published: 23 December 2019

The use of heat of low-temperature sources dissipated into the environment for the production of useful energy is an urgent scientific and technical task. The article discusses the electrochemical principle of collecting the heat of low potential sources (temperature less than 100°C) and converting it into electricity using a thermochemical cell based on complex salts of potassium ferri/ferrocyanide redox electrolyte. The efficiency of converting low-grade heat into useful energy in the studied cell type largely depends on the electrolyte concentration. In the course of the work, the dependences of the output power of the thermochemical cell on the electrolyte concentration in the range from 0.2 to 0.6 mol/L and at temperature gradients from 10 to 50 degrees were established. The results of complex impedance measurements showed the dependence between the internal resistance of the cell and the electrolyte concentration. The data obtained make it possible to optimize the composition of electrolytes based on potassium ferri/ferrocyanide to develop devices for collecting the conversion of low-grade heat to electricity.

Keywords: thermochemical cell, potassium hexacyanoferrate, carbon nanotubes, the Seebeck effect.

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-212-222>

ВВЕДЕНИЕ

Сбор потенциального тепла является одним из наиболее эффективных способов устойчивого развития энергетики. Главной особенностью этого вида энергии является ее непосредственное постоянное присутствие в окружающих объектах. Большинство технологических процессов в различных отраслях промышленности, а также работа многих машин и механизмов сопровождаются выделением большого количества тепловой энергии, которая рассеивается в окружающей среде.

Существует также много природных источников низкопотенциального тепла, таких как солнечная энергия, тепло геотермальных источников, суточные градиенты температуры и т. д., энергия которых является возобновляемой и экологически чистой.

Использование термоэлектрических генераторов наряду с солнечными панелями и ветрогенераторами позволяет снизить выработку электроэнергии на классических электростанциях, в том числе на тепловых электростанциях, эксплуатация которых является одной из основных проблем экологической ситуации отдельных регионов.

В связи с этим важной стратегией устойчивого развития энергетики является сбор и преобразование низкопотенциального тепла в электроэнергию, при этом термоэлектрохимические ячейки (ТЭХ) потенциально могут быть наиболее эффективным техническим решением данной задачи в связи с высокими значениями гипотетического коэффициента Зеебека и малозатратной технологией изготовления [1–3].

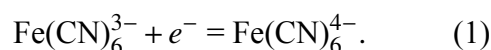
ТЭХ при сравнении стоимости производимой электроэнергии имеют значительные преимущества перед солнечными батареями или твердотельными термоэлектрическими устройствами из-за их низкой себестоимости. ТЭХ состоит из окислительно-восстановительного раствора электролита и двух одинаковых инертных электродов, помещенных при разных температурах. Постоянный электрический ток вырабатывается при приложенной разности температур между электро-

дами, т. е. он основан на разнице энтропии между двумя сторонами окислительно-восстановительного процесса. Однако в настоящее время нет коммерческих применений ТЭХ из-за их низкой эффективности преобразования энергии и низкой выходной мощности [3].

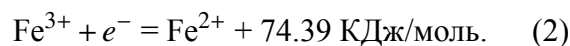
Значение гипотетического коэффициента Зеебека ТЭХ составляет около 1–2 мВ/К, что выше чем у полупроводниковых термоэлектрических устройств, поэтому ТЭХ являются перспективными для сбора теплоты низкотемпературных источников. Различные конструкции корпусов ТЭХ, электролитов, электродных материалов и окислительно-восстановительных пар были изучены для повышения эффективности преобразования энергии [1, 3, 4].

В настоящее время много исследований, подробно рассмотренных в обзоре [1], а также работах [5–7] посвящено ТЭХ на основе системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Это обусловлено возможностью такой окислительно-восстановительной системы производить высокую энтропию реакции, что дает высокий коэффициент Зеебека и высокий обменный ток.

Восстановительная реакция протекает следующим образом [8]:

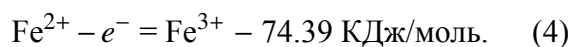
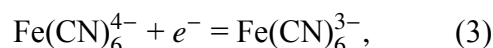


Это значит, что ион Fe^{3+} , получая электрон, становится ионом Fe^{2+} :



Так как восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} протекает с выделением энергии, следовательно, данная реакция происходит на холодном электроде.

Обратная (окислительная) реакция происходит на горячем электроде:



Эффективность ТЭХ с электролитом на основе растворов гексацианоферрита/гексацианоферрата калия обеспечивается

высокой скоростью электродной реакции [9]. Таким образом, можно предположить, что, чем выше концентрация электролита в приэлектродном пространстве, тем больший ток будет генерироваться элементом и, соответственно, выходная мощность будет выше. Учитывая, что химические процессы в растворах связаны с ионной активностью, которая не всегда линейно зависит от концентрации, возможны различные нелинейные зависимости мощности элемента от концентрации электролита.

Материал электрода оказывает существенное влияние на характеристики электрохимических устройств [10, 11]. Углеродные нанотрубки рассматриваются как перспективный электродный материал для многих электрохимических устройств [12]. Многие публикации в области ТЭХ с электролитом на основе гексацианоферрита/гексацианоферрата калия посвящены электродам на основе нативных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). Однако поверхность МУНТ плохо смачивается водными растворами. Поэтому были использованы окисленные углеродные нанотрубки для улучшения взаимодействия между электролитом и поверхностью электродов.

Некоторые авторы предполагают [5], что высокая концентрация электролита может повысить эффективность элемента, поскольку высокая концентрация ионов улучшает массовый перенос. Однако ионная активность и сольватная оболочка также могут влиять на скорость электродных процессов. Поэтому целью данного исследования является изучение влияния концентрации электролита гексацианоферрита/гексацианоферрата калия на эффективность ТЭХ с окисленными электродами МУНТ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы. На рис. 1, а показана схема сборки ТЭХ. Корпус ячейки состоит из горячих и холодных токовых коллекторов (рис. 1, б), изготовленных из титана для обеспечения наилучшей тепло- и элект-

топроводности. На эти пластины нанесены электродные материалы. Расстояние между ними определяется длиной полипропиленовой трубки. Для герметичности конструкции с обеих сторон предусмотрены резиновые уплотнители. Токовые коллекторы контактируют с элементами Пельтье через термоинтерфейс. Радиаторы с активным охлаждением установлены на элементах Пельтье (рис. 1, а). (Каждый элемент Пельтье активно охлаждается радиатором с вентилятором, который удаляет до 65 Вт теплового потока.) Титановая подложка (Ti – 99.9%, «МТК Метатехника», Россия) с осажденным слоем окисленных МУНТ изучалась как электродный материал. Диаметр электродов составлял 1.1 см. В качестве покровного слоя для электрода использовались окисленные МУНТ марки «Таунит-М» (ООО «НаноТехЦентр», Россия). Техника окисления была подробно описана в нашей предыдущей работе [13]. Удельная поверхность нативных МУНТ составляет около 170 м²/г. Окисленные МУНТ были получены окислением в течение 2 ч в концентрированной HNO₃ при температуре реакции от 100 до 105°C и характеризуются 2.6 нм⁻² кислородсодержащих групп и удельной поверхностью 140 м²/г. Уменьшение удельной площади поверхности обусловлено очисткой поверхности, растворением металлического катализатора и аморфного углерода, а также частичной деградацией МУНТ.

Электродное покрытие было создано по технологии Dip-coating. Титановые образцы вертикально погружались в устройство для нанесения покрытия. Они погружались в раствор на 20 с и затем отводились вверх с постоянной скоростью 10 мм/мин. Процесс погружения повторяли 3 раза. Покрытие погружением проводили в перчаточном ящике в аргоновой атмосфере, чтобы избежать загрязнения. Титановые образцы с покрытием из МУНТ отжигали при 200°C в течение 30 мин. Такая термообработка пленки с покрытием из УНТ может улучшить адгезию между УНТ и подложкой. Толщина слоя МУНТ составляла 1-2 мкм.

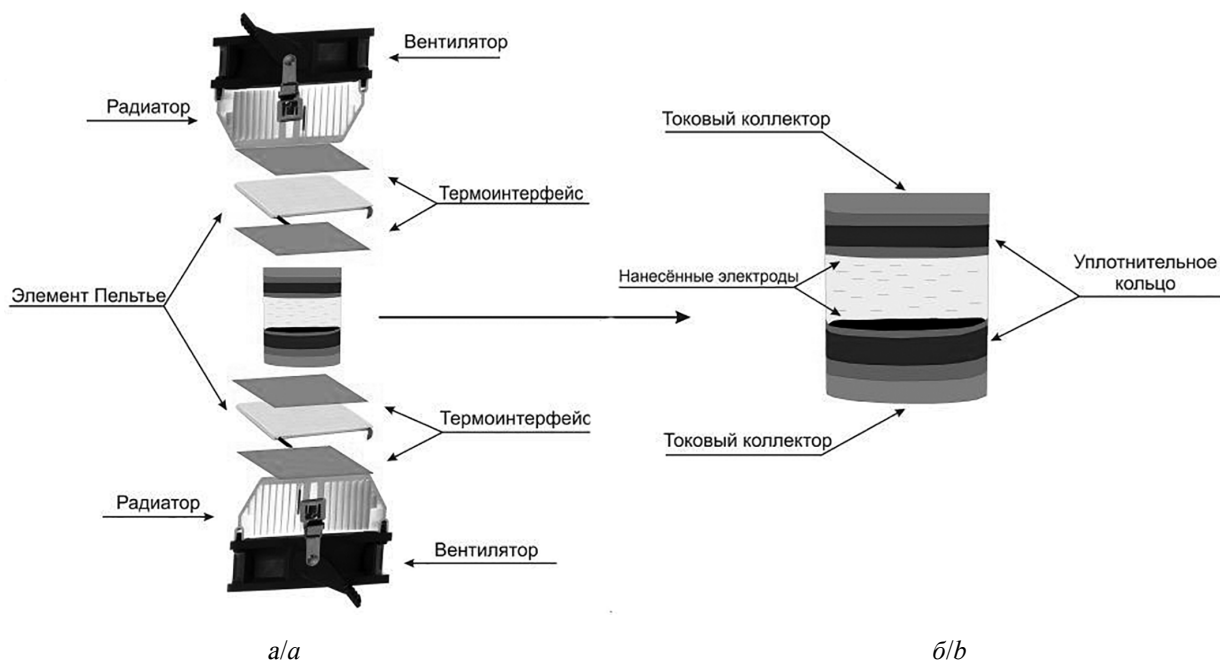


Рис 1. Схема сборки конструкции для нагрева и охлаждения ТЭХ (а) и схематическое изображение ТЭХ (б)
 Fig. 1. Schematic assembly construction for heating and cooling the TEC (a) and schematic representation of TEC (b)

Методика измерения и характеристики. Ячейка термостатировалась до установления стабильного потенциала перед началом измерения. Электрохимические измерения проводились с использованием потенциостата-гальваностата ПИ-50 Pro («Элинс», Россия) в потенциостатическом режиме на развертке со скоростью сканирования 1 мВ/с. Начальное напряжение ячейки, заданное для напряжения разомкнутой цепи, измерялось в режиме вольтметра до конечного значения 0 В. Далее устанавливалась новая температура, после достижения которой ячейка выдерживалась 15–20 мин до установления постоянного значения потенциала, после чего выполнялось следующее измерение.

Структура МУНТ изучалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 1400 (Япония) с ускоряющим напряжением 120 кВ. Исследуемые образцы готовили ультразвуковой дисперсией в этаноле с последующим осаждением частиц из верхней части стабильных суспензий на подложке.

Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и химический состав электродов получали на сканирующем электронном микроскопе «Explorer» ASPEX (США), оборудованном анализатором EDS. Рамановские спектроскопические измерения проводились с использованием комбинационного микроскопа Thermo DXR (Thermo Fisher Scientific, США) с лазером с возбуждением 532 нм, настроенным на выходную мощность 9 мВт в спектральном диапазоне 50–4000 см⁻¹. Время экспозиции было установлено с помощью функции OMNIC 8 «Автоэкспозиция».

Кривые полного сопротивления ТЭХ в диапазоне частот от 0.01 Гц до 50 кГц с амплитудой напряжения 15 мВ были получены с помощью импедансметра Novocontrol Alpha-A (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура исследованных МУНТ представлена на рис. 2. МУНТ имеют наружный диаметр около 20–60 нм, внутренний диа-

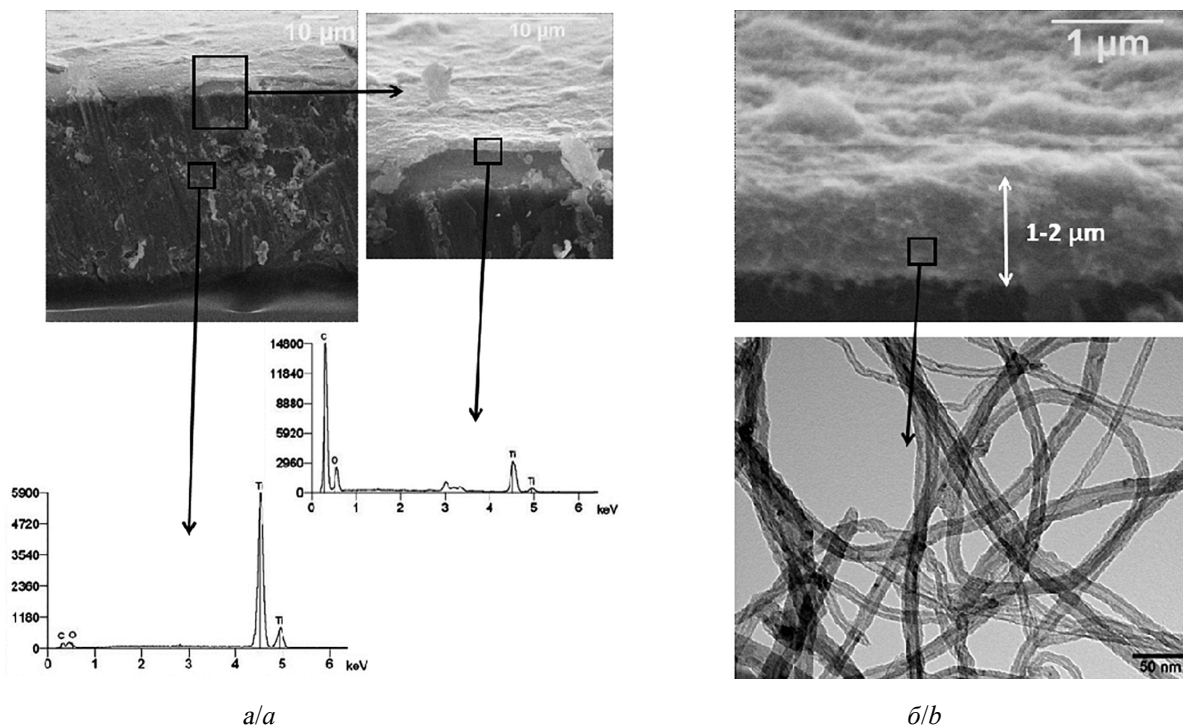


Рис. 2. Структура используемого в работе наполнителя (а) и СЭМ и ПЭМ изображения МWCNT (б)
 Fig. 2. Structure of the filler used in the work (a); SEM and TEM images of the MWCNTs (b)

метр около 20–30 мкм и длину в диапазоне 2–20 мкм.

Как видно из результатов, полученных на СЭМ (рис. 2, б), толщина окисленного электродного слоя МУНТ составляет 1–2 мкм. В то же время слой достаточно плотный и состоит из запутанных случайно ориентированных нанотрубок. Результаты эле-

ментного анализа (EDX) показывают, что в составе электродного слоя преобладает углерод. Проявление пиков титана связано с отражениями от титановой подложки электрода.

Спектр комбинационного рассеяния образца МУНТ показан на рис. 3, и полосы назначаются следующим образом:

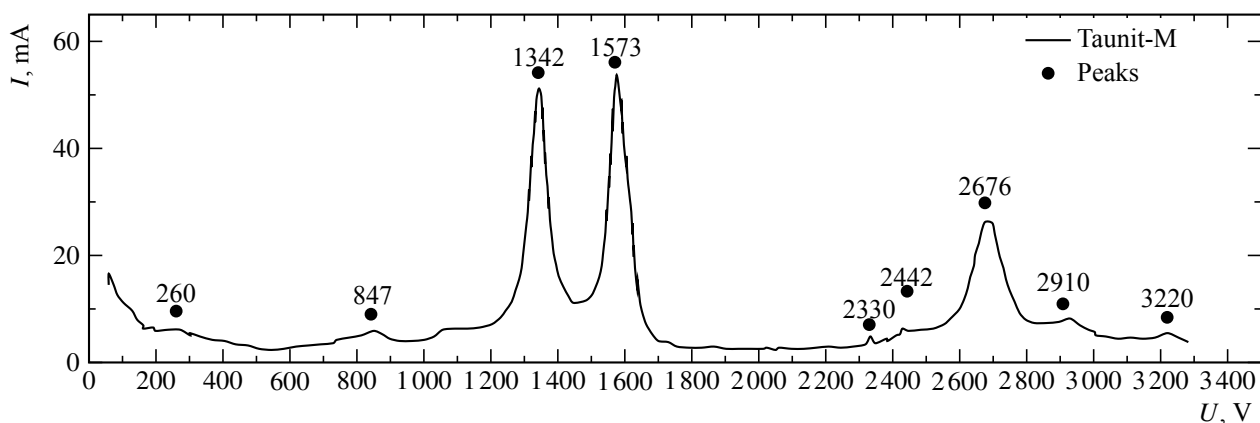


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния МУНТ
 Fig. 3. The Raman spectrum of the MWCNTs

1342 cm^{-1} (D), 1573 cm^{-1} (G), 2676 cm^{-1} (2D). Интенсивная 2D-полоса и отношение ID/IG 0.95 могут указывать на МУНТ с небольшим количеством дефектов и небольшим количеством слоев.

Были выполнены измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) и выходной мощности при концентрациях электролита 0.2, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5 и 0.6 моль/л. Шаг изменения концентрации примерно на 0.4 моль/л был уменьшен из-за значительного изменения показателей эффективности ячеек в этом диапазоне.

Выходная мощность ячейки (P) рассчитывалась по формуле [14]

$$P = 0.25 \cdot V_{OC} \cdot I_{SC}, \quad (5)$$

где V_{OC} – напряжение холостого хода, I_{SC} – ток короткого замыкания. Зависимость выходной мощности от концентрации представлена в таблице.

Анализ полученных данных показывает, что минимальная мощность наблюдается при концентрации 0.4 моль/л, а пики мощности проходятся на концентрации 0.3 и 0.45 моль/л с наибольшей эффективностью при концентрации 0.3 моль/л.

Наблюдаемая зависимость может быть связана с влиянием ионной активности и вкладом сольватных оболочек, образование которых существенно зависит от концентрации. Очевидно, что процессы, препятствующие прохождению перехода $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, протекают при концентрации 0.4 моль/л.

На рис. 4, б показаны комплексные графики полного сопротивления ТЭХ (годографы), измеренные при различных температурах. Увеличение концентрации нелинейно влияет на диаметр полукругов.

Схема на рис. 4, а была выбрана в качестве эквивалентной. Эквивалентная схема ТЭХ состоит из сопротивления R_{el} электро-

Зависимость выходной мощности ячейки от концентрации электролита
The dependence of the output power of the cell on the electrolyte concentration

Выходная мощность ячейки при концентрации электролита 0.2 моль/л и разных температурах					
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50
$P, \text{ мВт/м}^2$	3.3	35.8	66.2	114.2	169.5
Выходная мощность ячейки при концентрации электролита 0.3 моль/л и разных температурах					
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50
$P, \text{ мВт/м}^2$	17.2	48.8	92.2	140.7	180.2
Выходная мощность ячейки при концентрации электролита 0.35 моль/л и разных температурах					
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50
$P, \text{ мВт/м}^2$	7.1	19.4	36.7	63.4	89.1
Выходная мощность ячейки при концентрации электролита 0.4 моль/л и разных температурах					
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50
$P, \text{ мВт/м}^2$	4	12.5	24.2	42.1	59.3
Выходная мощность ячейки при концентрации электролита 0.45 моль/л и разных температурах					
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50
$P, \text{ мВт/м}^2$	3.5	29.2	73.2	92.4	119.8
Выходная мощность ячейки при концентрации электролита 0.5 моль/л и разных температурах					
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50
$P, \text{ мВт/м}^2$	12.2	33.1	59.8	85.6	112.8
Выходная мощность ячейки при концентрации электролита 0.6 моль/л и разных температурах					
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50
$P, \text{ мВт/м}^2$	4.2	10.1	20.2	44.5	82.4

лита, половины величины емкости двойного электрического слоя $C_{dl}/2$, двойного сопротивления Фарадея $2R_f$ (оно соответствует сопротивлению переноса заряда через двойной электрический слой) и диффузионного элемента Варбурга.

Элемент в форме сопротивления является классическим в электрохимии. В частности, он используется для моделирования сопротивления электролита, для отображения перехода зарядов через двойной электрический слой и для моделирования эффективной скорости этого перехода. Также он может быть использован для формального моделирования пропорциональных отношений в сложных системах.

Емкость элемента, показанная на рис. 4, а, имеет следующий физический смысл: напряжение на этом элементе пропорционально заряду, накопленному в нем. Другими словами, элемент емкости является моделью накопления заряда. В дополнение к моделированию накопления заряженных частиц вещества этот компонент может быть ответствен за задержку одного процесса относительно другого.

Диффузионный элемент Варбурга добавлен, чтобы показать полное сопротивление идеальной линейной полубесконечной диффузии, которая подчиняется закону Фика во временной области. Стоит отметить, что диффузионный импеданс типа Варбурга имеет одну особенность, связанную с его аддитивностью, которая предопределена в ис-

ходной гипотезе. Она предполагает и устанавливает, что моделируемая линейная диффузия является полубесконечной. Это означает, что условия эксперимента устанавливаются таким образом, что синусоидальный режим диффузионного процесса никогда не достигает границы диффузионного слоя. В реальных объектах слои с бесконечной толщиной не существуют; следовательно, использование такой модели означает, что синусоидальные частоты недостаточно низки, чтобы обеспечить проникновение диффузионной синусоидальной волны к границе реального диффузионного слоя.

Значения параметров эквивалентной схемы приведены в сводном графике (рис. 5). Системы были измерены при перепаде температур 50°C .

Значение сопротивления электролита, очевидно, уменьшается с увеличением концентрации. Это можно объяснить увеличением числа носителей заряда в межэлектродном пространстве.

Точка аномально низкого сопротивления переноса заряда через двойной слой находится на графике сопротивления Фарадея $2R_f$. Такое поведение в области двойного электрического слоя вызывает уменьшение общего электрического заряда, накопленного двойным слоем.

Аналогичное аномально низкое значение можно найти в зависимости емкости двойного слоя $C_{dl}/2$. Это отражается в падении напряжения разомкнутой цепи относи-

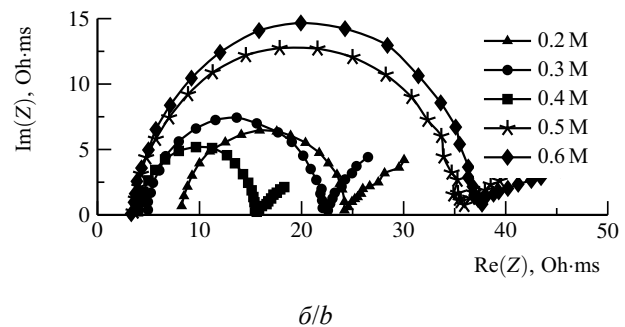
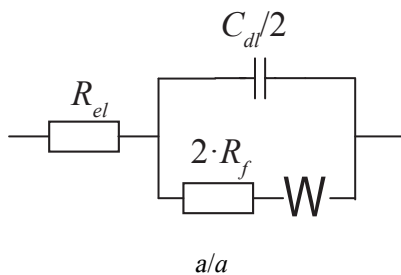


Рис. 4. Эквивалентная схема ТЭХ (а) и диаграммы Коула-Коула для ТЭХ, полученные при разных значениях температуры (б)

Fig. 4. Equivalent scheme of TEC (a) and Cole-Cole plots obtained at different temperatures for the TEC (b)

тельно других образцов, что влияет на значение максимальной плотности мощности.

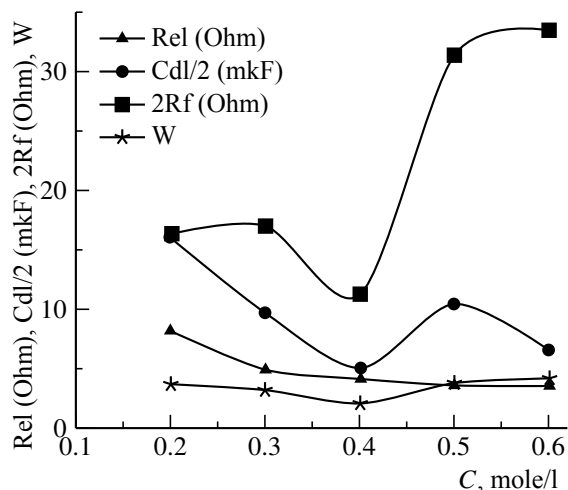


Рис. 5. Значения параметров эквивалентной схемы
Fig. 5. Values of equivalent scheme parameters

Низкое значение диффузионного сопротивления Варбурга в точке концентрации 0.4 моль/л подтверждает гипотезу о скачкообразном изменении проводимости в двойном электрическом слое. Одной из причин этого явления может быть изменение механизма электропроводности.

Полученные результаты хорошо коррелируют с общемировой тенденцией исследования термоэлектрохимических ячеек. Так, на одинаковом температурном диапазоне, при схожих значениях импеданса выходная мощность исследуемой ячейки (180.2 мВт/м^2) в несколько раз выше мощности ячеек с углеродными аэрогелевыми электродами (40 мВт/м^2), описываемыми в [3]. Результаты исследований, приведённые в [15], показывают, что при типичном для системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ гипотетическом коэффициенте Зеебека, равном 1.4 Вт/м^2 , можно добиться существенного

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-70148\19 «Электродные материалы на основе полых никелевых микросфер для термоэлектрохимических преобразователей низкотемпературного тепла в электроэнергию»).

выигрыша в мощности за счет сильно развитой площади поверхности электродов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последнее время интерес исследователей к термоэлектрохимическим устройствам для сбора тепла низкотемпературных источников и преобразования его в электроэнергию заметно возрос. Это связано с современными достижениями в области материаловедения наноматериалов, позволяющими создавать новые эффективные электроды, которые обеспечивают высокие плотности тока и эффективность термоячеек.

В данной работе методом спектроскопии электрохимического импеданса исследована концентрационная зависимость основных параметров эффективности термоэлектрохимической ячейки на основе гексацианоферрита/гексацианоферрата калия и электродов из МУНТ, предложена эквивалентная схема, описывающая поведение изученной термоячейки и рассчитаны значения параметров данной эквивалентной схемы.

В результате проведенных исследований показано, что вольтамперные характеристики и мощность ячейки существенно зависят от концентрации электролита. Установлено, что наиболее оптимальная концентрация солей гексацианоферрита/гексацианоферрата калия составляет 0.3 моль/л. На такой концентрации термоэлектрохимическая ячейка при разнице температур в 50 градусов даёт мощность 180.2 мВт/м^2 .

Показано, что значение импеданса нелинейно зависит от концентрации электролита и описано влияние концентрации электролита на каждый параметр эквивалентной схемы элемента.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 20-33-70148\19 “Electrode materials based on hollow nickel microspheres for thermo-electrochemical cells for waste heat harvesting and production of electricity”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dupont M. F., MacFarlane D. R., Pringle J. M. Thermo-electrochemical cells for waste heat harvesting – progress and perspectives // *Chem. Commun.* 2017. Vol. 53, № 47. P. 6288–6302. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CC02160G>
2. Gunawan A., Lin C.-H., Buttry D. A. Liquid thermoelectrics : review of recent and limited new data of thermogalvanic cell experiments // *Nanoscale Microscale Thermophys.* 2013. Vol. 17, № 4. P. 304–323. DOI: <https://doi.org/10.1080/15567265.2013.776149>
3. Im H., Kim T., Song H., Choi J., Park J. S., Ovalle-Robles R., Yang H. D., Kihm K. D., Baughman R. H., Lee H. H., Kang T. J., Kim Y. H. High-efficiency electrochemical thermal energy harvester using carbon nanotube aerogel sheet electrodes // *Nature communications.* 2016. Vol. 7. P. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms10600>
4. Shindrov A., Artyukhov D., Vikulova M., Spirin N., Nikitina N., Savin N., Gorshkov N., Burmistrov I. Thermo-electrochemical cells based on polymer and mineral hydrogels for low-grade waste heat conversion // *AIP Conference Proceedings.* 2017. Vol. 1899, № 1. P. 020016. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5009841>
5. Zhang L., Kim T., Li N., Kang T. J., Chen J., Pringle J. M., Zhang M., Kazim A. H., Fang S., Haines C., Al-Masri D., Cola B. A., Razal J. M., Di J., Beirne S., MacFarlane D. R., Gonzalez-Martin A., Mathew S., Kim Y. H., Wallace G., Baughman R. H. High Power Density Electrochemical Thermocells for Inexpensively Harvesting Low-Grade Thermal Energy // *Advanced Materials.* 2017. Vol. 29, № 12. P. 1605652. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201605652>
6. Romano M., Li N., Antiohos D., Razal J., Nattestad A., Beirne S., Fang S., Chen Y., Jalili R., Wallace G., Baughman R., Chen J. Carbon Nanotube – Reduced Graphene Oxide Composites for Thermal Energy Harvesting Applications // *Advanced Materials.* 2013. Vol. 25, № 45. P. 6602–6606. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201303295>
7. Kim T., Lee J., Lee G., Yoon H., Kang T., Kim Y. High thermopower of ferri / ferrocyanide redox couple in organic-water solutions // *Nano Energy.* 2016. Vol. 31. P. 160–167. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.014>
8. Quickenden T. I., Mua Y. A. Review of power generation in aqueous thermogalvanic cells // *J. Electrochem. Soc.*, 1995. Vol. 142, № 11. P. 3985–3994. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2048446>
9. Kazim A. H., Cola B. A. Electrochemical Characterization of Carbon Nanotube and Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)Poly(styrenesulfonate) Composite Aqueous Electrolyte for Thermo-Electrochemical Cells // *Journal of the Electrochemical Society.* 2016. Vol. 163, № 8. P. F867–F871. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0981608jes>
10. Alavanthar T., Ellappan V. Stimulating electrode design for implantable sub retina research application : A novel approach // *International Journal of Engineering & Technology.* 2018. Vol. 7, № 2.24. P. 570–577.
11. Parulekar S., Sholapur S., Holmukhe R. M., Karandikar P. B. Study of PVDF Based Electrode Structure in Supercapacitors // *International Journal of Engineering & Technology.* 2018. Vol. 7, № 4.5. P. 313–315.
12. Wang J. B., Zhang H., Guo X. Full coupling response of single-walled carbon nanotubes // *International Journal for Multiscale Computational Engineering.* 2013. Vol. 11, № 1. P. 37–43. DOI: <https://doi.org/10.1615/IntJMultCompEng.2012003180>
13. Burmistrov I. N., Muratov D. S., Ilinykh I. A., Kolesnikov E. A., Godymchuk A. Yu., Kuznetsov D. V. The effects of liquid-phase oxidation of multiwall carbon nanotubes on their surface characteristics // *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering.* 2016. Vol. 112, № 1. P. 012004. DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/112/1/012004>
14. Burmistrov I., Kovyneva N., Gorshkov N., Gorokhovskiy A., Durakov A., Artyukhov D., Kiselev N. Development of new electrode materials for thermo-electrochemical cells for waste heat harvesting // *Renewable Energy Focus.* 2019. Vol. 29. P. 42–48. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ref.2019.02.003>
15. Hu R., Cola B., Haram N., Barisci J., Lee S., Stoughton S., Wallace G., Too C., Thomas M., Gestos A., Cruz M., Ferraris J., Zakhidov A., Baughman R. Harvesting Waste Thermal Energy Using a Carbon-Nanotube-Based ThermoElectrochemical Cell // *Nano Letters.* 2010. Vol. 10, № 3. P. 838-846. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl903267n>

REFERENCES

1. Dupont M. F., MacFarlane D. R., Pringle J. M. Thermo-electrochemical cells for waste heat harvesting – progress and perspectives. *Chem. Commun.*, 2017, vol. 53, no. 47, pp. 6288–6302. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CC02160G>
2. Gunawan A., Lin C.-H., Buttry D. A. Liquid thermoelectrics : review of recent and limited new data of thermogalvanic cell experiments. *Nanoscale Microscale Thermophys.*, 2013, vol. 17, no. 4, pp. 304–323. DOI: <https://doi.org/10.1080/15567265.2013.776149>

3. Im H., Kim T., Song H., Choi J., Park J. S., Ovalle-Robles R., Yang H. D., Kihm K. D., Baughman R. H., Lee H. H., Kang T. J., Kim Y. H. High-efficiency electrochemical thermal energy harvester using carbon nanotube aerogel sheet electrodes. *Nature communications*, 2016, vol. 7, pp. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms10600>
4. Shindrov A., Artyukhov D., Vikulova M., Spirin N., Nikitina N., Savin N., Gorshkov N., Burmistrov I. Thermo-electrochemical cells based on polymer and mineral hydrogels for low-grade waste heat conversion. *AIP Conference Proceedings*, 2017, vol. 1899, no. 1, pp. 020016. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5009841>
5. Zhang L., Kim T., Li N., Kang, T. J., Chen J., Pringle J. M., Zhang M., Kazim A. H., Fang S., Haines C., Al-Masri D., Cola B. A., Razal J. M., Di J., Beirne S., MacFarlane D. R., Gonzalez-Martin A., Mathew S., Kim Y. H., Wallace G., Baughman R. H. High Power Density Electrochemical Thermocells for Inexpensively Harvesting Low-Grade Thermal Energy. *Advanced Materials*, 2017, vol. 29, no. 12, pp. 1605652. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201605652>
6. Romano M., Li N., Antiohos D., Razal J., Nattestad A., Beirne S., Fang S., Chen Y., Jalili R., Wallace G., Baughman R., Chen J. Carbon Nanotube – Reduced Graphene Oxide Composites for Thermal Energy Harvesting Applications. *Advanced Materials*, 2013, vol. 25, no. 45, pp. 6602–6606. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201303295>
7. Kim T., Lee J., Lee G., Yoon H., Kang T., Kim Y. High thermopower of ferri / ferrocyanide redox couple in organic-water solutions. *Nano Energy*, 2016, vol. 31, pp. 160–167. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.014>
8. Quickenden T. I., Mua Y. A. Review of power generation in aqueous thermogalvanic cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, no. 11, pp. 3985–3994. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2048446>
9. Kazim A. H., Cola B. A. Electrochemical Characterization of Carbon Nanotube and Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)Poly(styrenesulfonate) Composite Aqueous Electrolyte for Thermo-Electrochemical Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, vol. 163, no. 8, pp. F867–F871. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0981608jes>
10. Alavanthar T., Ellappan V., Stimulating electrode design for implantable sub retina research application: A novel approach. *International Journal of Engineering & Technology*, 2018, vol. 7, no. 2.24, pp. 570–577.
11. Parulekar S., Sholapur S., Holmukhe R. M., Karandikar P. B., Study of PVDF Based Electrode Structure in Supercapacitors. *International Journal of Engineering & Technology*, 2018, vol. 7, no. 4.5, pp. 313–315.
12. Wang J. B., Zhang H., Guo X., Full coupling response of single-walled carbon nanotubes. *International Journal for Multiscale Computational Engineering*, 2013, vol. 11, no. 1, pp. 37–43. DOI: <https://doi.org/10.1615/IntJMultCompEng.2012003180>
13. Burmistrov I. N., Muratov D. S., Ilinykh I. A., Kolesnikov E. A., Godymchuk A. Yu., Kuznetsov D. V. The effects of liquid-phase oxidation of multiwall carbon nanotubes on their surface characteristics. *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, 2016, vol. 112, no. 1, pp. 012004. DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/112/1/012004>
14. Burmistrov I., Kovynova N., Gorshkov N., Gorokhovskiy A., Durakov A., Artyukhov D., Kiselev N. Development of new electrode materials for thermo-electrochemical cells for waste heat harvesting. *Renewable Energy Focus*, 2019, vol. 29, pp. 42–48. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ref.2019.02.003>
15. Hu R., Cola B., Haram N., Barisci J., Lee S., Stoughton S., Wallace G., Too C., Thomas M., Gestos A., Cruz M., Ferraris J., Zakhidov A., Baughman R., Harvesting Waste Thermal Energy Using a Carbon-Nanotube-Based ThermoElectrochemical Cell. *Nano Letters*, 2010, vol. 10, no. 3, pp. 838–846. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl903267n>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Артюхов Денис Иванович – студент магистратуры кафедры Химия и химическая технология материалов, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: (8452) 99-86-27, e-mail: mr.tokve@gmail.com

Киселев Николай Витальевич – студент магистратуры кафедры Химия и химическая технология материалов, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: (8452) 99-86-27, e-mail: nikokisely12345@gmail.com

Горшков Николай Вячеславович – кандидат технических наук, доцент кафедры Химия и химическая технология материалов, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: (8452) 99-86-27, e-mail: navigator03@rambler.ru

Гороховский Александр Владиленович – доктор химических наук, профессор кафедры Химия и химическая технология материалов, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: (8452) 99-86-27, e-mail: algo54@mail.ru

Бурмистров Игорь Николаевич – доктор технических наук, профессор кафедры Химия и химическая технология материалов, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: (8452) 99-86-27, e-mail: glas100@yandex.ru

Библиографическое описание статьи

Артюхов Д. И., Киселев Н. В., Горшков Н. В., Гороховский А. В., Бурмистров И. Н. Исследование влияния концентрации электролита на параметры термоэлектрохимической ячейки // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 4. С. 212–222. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-212-222>

For citation

Artyukhov D. I., Kiselev N. V., Gorshkov N. V., Gorokhovsky A. V., Burmistrov I. N. Research of Efficiency Dependence of Thermochemicals of Electrolyte Concentration. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 4, pp. 212–222 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-212-222>

**XV РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики»**

Россия, Санкт-Петербург, 18–20 ноября 2019 г.

18–20 ноября 2019 года в г. Санкт-Петербурге состоялась XV российская конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики». Организаторами конференции выступили Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе, НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике, Российская ассоциация солнечной энергетики при организационной и технической поддержке ООО «Андерс».

Председатель оргкомитета – Е. И. Теруков, секретарь – И. Н. Трапезникова, члены оргкомитета – Н. Н. Константинова, Ю. А. Николаев.

На конференции было представлено 116 докладов: 9 пленарных, 28 устных и 79 стендовых. В работе конференции приняли участие 130 ученых и специалистов, представляющих ведущие научные и учебные институты и организации Москвы, Московской области, Санкт-Петербурга, Южного федерального округа, Екатеринбурга, Новосибирска, Мурманской области, Республик Крым, Беларусь и Казахстан.

Работа конференции проходила по следующим тематическим направлениям:

- топливные элементы,
- электрохимические источники тока, суперконденсаторы,
- фотовольтаика, солнечная энергетика,
- новые материалы: прикладные аспекты.

В первый день работы конференции на пленарном заседании были представлены 9 докладов, охватывающих весь спектр теоретических и прикладных проблем возобновляемой энергетики: протонные проводники и энергетика на возобновляемых ресурсах, термовольтаика на наноструктурированных металлооксидных слоях и кремниевая тонкопленочная фотовольтаика в России, тандемные перовскитные элементы, проблемы развития и использования солнечной энергетики в РФ, перезаряжаемые химические источники тока и их применение в качестве накопителей электрической энергии в возобновляемой энергетике.

Большое количество докладов было посвящено конкретным разработкам энергоустановок на топливных элементах: их созданию, совершенствованию и коммерциализации.

20 ноября состоялась конференция-сателлит «Теория и практика современных электрохимических источников питания для транспорта», на которой рассматривались электрохимические источники питания для транспорта, рынки сбыта и перспективы развития электротранспорта в России. На конференции-сателлите было представлено 49 докладов: 12 пленарных и 37 стендовых.

Библиография

Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики : сб. тр. XV рос. конф. (Санкт-Петербург, 18–20 ноября 2019 г.). СПб. : ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2019. 217 с. : ил.

Председатель оргкомитета *Е. И. Теруков*
Секретарь *И. Н. Трапезникова*

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

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 13.12.2019. Подписано в свет 23.12.2019. Формат 60×84/8.
Усл. печ. л. 6.30 (6.75). Тираж 500. Заказ 180-Т. Цена свободная.

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

ISSN 1608-4039



9 771608 403005

19004