

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

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Cd|KOH|NiOOH

Zn|NH<sub>4</sub>Cl|MnO<sub>2</sub>

Li|LiClO<sub>4</sub>|MnO<sub>2</sub>

Pb|H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>|PbO<sub>2</sub>

H<sub>2</sub>|KOH|O<sub>2</sub>

ЭХЭ

**2021**

**ТОМ 21 № 2**

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

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ  
ЭНЕРГЕТИКА**

**Том 21      № 2      2021**

Основан в 2001 г.  
Выходит 4 раза в год

**ELEKTROKHMICHESKAYA  
ENERGETIKA**

***Electrochemical Energetics***  
**Volume 21      no. 2      2021**

Founded in 2001  
4 issues per year

**Главный редактор**

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

**Заместитель главного редактора**

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

**Ответственный секретарь**

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

**Редакционная коллегия:**

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

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

проф. *Амбеш Дикси* (Индия)

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 хим. наук *А. В. Иванищев* (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.-корр. РАН *А. Б. Ярославцев* (Россия)

**Editor-in-Chief**

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

**Deputy Editors-in-Chief**

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

**Executive Secretary**

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

**Editorial Board:**

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

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

Dr., Associate Professor *Ambesh Dixit* (India)

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

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

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

Dr. Sci. (Chem.) *Aleksandr V. Ivanishchev* (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](mailto:info@energetica.sgu.ru), [burashnikova\\_mm@mail.ru](mailto: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

ISSN 1608-4039

© Саратовский университет, 2021  
© Национальный исследовательский  
университет «МЭИ», 2021  
© Национальная ассоциация производителей  
источников тока «РУСБАТ», 2021

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)).  
Журнал входит в Международную базу данных DOAJ

#### СОДЕРЖАНИЕ

*Годяева М. В., Казаринов И. А.,  
Воронков Д. Е., Олискевич В. В.,  
Остроумов И. Г.*

Проточные батареи на основе органических редокс-систем для крупномасштабного хранения электрической энергии

59

*Десятов А. В., Асеев А. В., Чайка М. Ю.,  
Емец В. В., Беседин В. В., Крюков А. Ю.,  
Морозов А. Н., Булавина Е. В.,  
Денисенко А. В., Шибанов Н. А.*

Катодный материал на основе  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  и активированного угля для гибридных накопителей энергии

86

*Колосницын Д. В., Саввина А. А.,  
Храмцова Л. А., Кузьмина Е. В.,  
Карасева Е. В., Колосницын В. С.*

Моделирование и оценка зарядового состояния литий-серного аккумулятора с помощью нейронно-нечёткой сети

96

*Коротков В. А., Шпекина В. И.,  
Соловьева Н. Д.*

Влияние ультразвука на зародышеобразование при электроосаждении диоксида свинца на никелевую подложку

108

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

*Godyaeva M. V., Kazarinov I. A.,  
Voronkov D. E., Olishevich V. V.,  
Ostroumov I. G.*

Flow batteries based on organic  
redox-systems for large-scale electric  
energy storage

**59**

*Desyatov A. V., Aseev A. V., Chaika M. Yu.,  
Emets V. V., Besedin V. V., Kryukov A. Yu.,  
Morozov A. N., Bulavina E. V.,  
Denisenko A. V., Shibanov N. A.*

Cathode material based  
on  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  and activated  
carbon for hybrid energy storage

**86**

*Kolosnitsyn D. V., Savvina A. A.,  
Khramtsova L. A., Kuzmina E. V.,  
Karaseva E. V., Kolosnitsyn V. S.*

Simulation and estimation  
of lithium-sulfur battery  
charge state using  
fuzzy neural network

**96**

*Korotkov V. A., Shpekina V. I.,  
Solovyova N. D.*

The influence of ultrasound on nucleation  
in electrodeposition of lead dioxide  
on a nickel substrate

**108**

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

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 2. С. 59–85

*Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 2, pp. 59–85

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-59-85>

Обзорная статья  
УДК 544.6.076.32

## ПРОТОЧНЫЕ БАТАРЕИ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕДОКС-СИСТЕМ ДЛЯ КРУПНОМАСШТАБНОГО ХРАНЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

М. В. Годяева<sup>1</sup>, И. А. Казаринов<sup>1✉</sup>, Д. Е. Воронков<sup>1</sup>, В. В. Олискевич<sup>2</sup>, И. Г. Остроумов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского  
Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт технологий органической, неорганической химии и биотехнологий  
Россия, 410005, г. Саратов, ул. Б. Садовая, д. 239

**Годяева Мария Васильевна**, магистрант кафедры физической химии, <https://orcid.org/0000-0001-6482-6547>,  
[mari.godyaeva@mail.ru](mailto:mari.godyaeva@mail.ru)

**Казаринов Иван Алексеевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии,  
<https://orcid.org/0000-0002-4858-9614>, [kazarinovia@mail.ru](mailto:kazarinovia@mail.ru)

**Воронков Данила Евгеньевич**, студент кафедры физической химии, <https://orcid.org/0000-0002-1877-0260>,  
[voronkoff.matrixx@gmail.com](mailto:voronkoff.matrixx@gmail.com)

**Олискевич Владимир Владимирович**, кандидат технических наук, директор,  
<https://orcid.org/0000-0002-3712-0327>, [info@sarnii.ru](mailto:info@sarnii.ru)

**Остроумов Игорь Геннадьевич**, доктор химических наук, профессор, заместитель директора по научной работе,  
<https://orcid.org/0000-0002-8700-0120>, [igo1962@mail.ru](mailto:igo1962@mail.ru)

**Аннотация.** Технология проточных редокс-батарей известна с 1970-х годов. Их низкие удельные характеристики в течение длительного периода существенно сдерживали интерес к ним. Практический интерес возник в последние десятилетия в связи с интенсивным развитием альтернативной энергетики (солнечной, ветровой) и регулированием пиковых нагрузок в промышленных электрических сетях. Оказалось, что крупномасштабные накопители энергии для компенсации колебаний выработки энергии солнцем и ветром, при производстве электромобилей и систем обеспечения электроэнергией крупных домохозяйств выгоднее реализовывать на проточных редокс-батареях. Во-первых, они очень легко масштабируются, во-вторых, энергия, запасаемая в таких батареях, дешевая.

В связи с расширением сферы практического использования проточных батарей в последние годы исследователи продолжают работать над повышением экономической эффективности проточных батарей и над поиском более эффективных редокс-систем. Одним из таких направлений является использование более дешевых окислительно-восстановительных систем органической природы, в частности хинона, антрахинона и их аналогов. Их высокая растворимость в воде, хорошо разделенные потенциалы окисления-восстановления, практически исключают расщепление воды, стабильность, безопасность и низкая стоимость в масштабах массового производства являются наиболее важными характеристиками для новых водных органических электролитов.

Пока органические проточные редокс-батареи все же уступают ванадиевым и другим неорганическим редокс-батареям по своим эксплуатационным параметрам. Это сдерживает их развитие в промышленном масштабе. Но результаты, которые продемонстрированы в настоящем обзоре, допускают их дальнейшее усовершенствование и возможную в будущем коммерциализацию.

**Ключевые слова:** проточные редокс-батареи, неорганические редокс-системы, органические редокс-системы, хиноны, антрахиноны, ализарин

**Для цитирования:** Годяева М. В., Казаринов И. А., Воронков Д. Е., Олискевич В. В., Остроумов И. Г. Проточные батареи на основе органических редокс-систем для крупномасштабного хранения электрической энергии // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 2. С. 59–85. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-59-85>

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

Review

## Flow batteries based on organic redox-systems for large-scale electric energy storage

M. V. Godyaeva<sup>1</sup>, I. A. Kazarinov<sup>1</sup>✉, D. E. Voronkov<sup>1</sup>, V. V. Olishevich<sup>2</sup>, I. G. Ostroumov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Saratov State University

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

<sup>2</sup>Research Institute of Organic, Inorganic Chemistry Technologies and Biotechnology

239 B. Sadovaya St., Saratov 410005, Russia

Mariia V. Godyaeva, <https://orcid.org/0000-0001-6482-6547>, mari.godyaeva@mail.ru

Ivan A. Kazarinov✉, <https://orcid.org/0000-0002-4858-9614>, kazarinovia@mail.ru

Danila E. Voronkov, <https://orcid.org/0000-0002-1877-0260>, voronkoff.matrixx@gmail.com

Vladimir V. Olishevich, <https://orcid.org/0000-0002-3712-0327>, info@sarnii.ru

Igor G. Ostroumov, <https://orcid.org/0000-0002-8700-0120>, igo1962@mail.ru

**Abstract.** Redox flow battery technology has been known since the 1970s. Their low specific characteristics have been of interest for a long time. Practical interest has arisen in recent decades because of the intensive development of alternative energy (such as solar and wind) and the regulation of peak loads in industrial networks. It turned out that large-scale energy storage systems used for compensation of fluctuations in the generation of energy by the sun and the wind, while producing electric vehicles and power supply systems for large households, are more profitable when they work on flow redox batteries. Firstly, they are easily scalable, and secondly, the energy stored in such batteries is cheap.

Since the expansion of the scope of practical use of flow batteries has taken place in recent years, researchers continue to work on increasing the economic efficiency of flow batteries and on the search for more efficient redox systems. One of these areas is the use of cheaper redox systems of organic nature, in particular, quinone, anthraquinone and their analogs. Their high water solubility, well-separated oxidation-reduction potentials, which practically eliminate water splitting, their stability, safety, and low cost on a scale of mass production are the most important characteristics for new aqueous organic electrolytes.

So far, organic redox flow batteries are still inferior to vanadium and other inorganic redox batteries in terms of their operational parameters. This drawback hinders their development on industrial scale. However, the results shown in this review can help scientists to improve them and commercialize in the future.

**Keywords:** redox flow batteries, inorganic redox systems, organic redox systems, quinones, anthraquinones, alizarin

**For citation:** Godyaeva M. V., Kazarinov I. A., Voronkov D. E., Olishevich V. V., Ostroumov I. G. Flow batteries based on organic redox-systems for large-scale electric energy storage. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 2, pp. 59–85 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-59-85>

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

## ВВЕДЕНИЕ

Замена энергии ископаемого топлива возобновляемыми источниками энергии в настоящее время увеличивается, поскольку стоимость энергии солнца и ветра быстро снижается. Последние отчеты показывают, что стоимость ветроэнергетики снизилась на 41%, солнечных фотоэлектрических установок на крыше – на 54%, а фотоэлектрических установок коммунального масштаба – на 64%. Стоимость солнечных панелей в настоящее время составляет менее 30% от пол-

ностью установленной солнечной электрической системы [1].

Хотя стоимость электроэнергии от ветра и солнечного света резко снизилась, их широкому распространению мешает внутренняя прерывистость возобновляемых источников энергии. Безопасное, недорогое, эффективное и масштабируемое хранилище энергии может решить эту проблему. Доступен ряд вариантов накопления энергии, таких как насос с гидроприводом, маховики, сжатый воздух, суперконденсаторы, твердотельные батареи, водородный цикл

и окислительно-восстановительным проточные батареи, так называемые редокс-проточные батареи.

Технология проточных редокс-батарей (redox-flow battery) (RFB) известна с 1970-х годов. Их низкие удельные характеристики в течение длительного периода существенно сдерживали интерес к ним. Практический интерес возник в последние десятилетия в связи с интенсивным развитием альтернативной энергетики (солнечной, ветровой) и регулированием пиковых нагрузок в промышленных электрических цепях. Оказалось, что крупномасштабные накопители энергии для компенсации колебаний выработки энергии солнцем и ветром, для снижения пиковых нагрузок в промышленных электрических сетях, для систем обеспечения электроэнергией крупных домохозяйств выгоднее реализовывать на проточных редокс-батареях. Также возможно их применение в качестве электроустановок на транспорте.

Основные преимущества RFB: во-первых, они легко масштабируются, и, во-вторых, энергия, запасаемая в таких батареях, дешевая (табл. 1).

Однако в связи с расширением сферы практического использования проточных батарей в последние годы исследователи продолжают работать над повышением экономической эффективности проточных бата-

рей, над поиском более эффективных редокс-систем [2]. Одним из таких направлений является использование более дешевых окислительно-восстановительных систем органической природы, в частности хинона и его аналогов.

Для перечисленных выше приложений проточных батарей емкость на килограмм не так важна, как емкость на доллар. Оценочные расчеты показывают, что даже самые дешевые ванадиевые батареи стоят сегодня не менее \$350 на кВт·ч емкости, в то время как для широкого внедрения цена должна упасть до \$100 за кВт·ч. Улучшение технологии производства собственно ванадиевых батарей вряд ли поможет: только сам ванадий стоит \$81 на кВт·ч, т. е., как ни совершенствуй технологию, аккумулятор в комплекте будет всегда дороже.

Поэтому дальнейшее совершенствование проточных батарей связано с переходом на редокс-системы органической природы, в частности на хинон/гидрохиноновую окислительно-восстановительную систему. От ванадиевых батарей новую хиноновую проточную батарею отличает дешевизна компонентов: хинон распространен как в живой природе, так и в сырой нефти, отчего дешевле ванадия. На сам хинон приходится лишь \$27 на кВт·ч емкости батареи, что ровно втрое меньше, чем для основного компонента ванадиевого редокс-аккумуля-

Таблица 1 / Table 1

Сравнительный анализ электрохимических технологий аккумулирования электроэнергии

Comparative analysis of electrochemical technologies of the energy storage

Электрохимическая система	Срок службы, лет	Кол-во заряд-разрядных циклов	Удельная энергия, Вт·ч/кг	Удельная мощность, кВт/кг	Стоимость, USD/кВт·ч
Pb PbO <sub>2</sub>	3–5	500–800	25–35	0.003–0.35	100–500
Ni-Cd	10	2000	40–60	0.01–0.7	400–1000
Li-ion		6000	110–180	0.3–3	700–5000
Суперконденсаторы	20	1 млн	2–5	5–10	16000–25000
Проточные батареи (V V)	20	20000	20–40	Высокая	400–700
Проточные батареи (орган.)	> 10	> 10000	35–50	Высокая	100–200

лятора. Следовательно, у такой или подобной батареи есть все шансы уложиться в прокрустовы \$100 за кВт·ч, установленные энергетиками в качестве ориентира.

Очень важным также является то, что хинон-гидрохиноновая реакция протекает примерно в тысячу раз быстрее, чем процессы восстановления и окисления ванадия. А это позволяет значительно увеличить мощность проточных батарей: заряжать и разряжать такую батарею куда оперативнее ванадиевого варианта и, в конечном счете, добиться существенно более стабильных параметров работы сети при той же номинальной емкости накопителей.

В данном обзоре рассмотрен принцип работы редокс-проточных батарей, проанализированы системы, которые в настоящее время достигли коммерческого применения, и проведен обзор научных работ в области создания проточных редокс-батарей на основе перспективных органических и органо-неорганических систем.

## 1. СТРУКТУРА И ПРИНЦИП РАБОТЫ ПРОТОЧНОЙ РЕДОКС-БАТАРЕИ

В редокс-проточных батареях используют окислительно-восстановительные системы. Окисленная и восстановленная формы, участвующие в электрохимических реакциях на электродах, находятся в отдельных емкостях. Это позволяет отделить электрохимическую ячейку (генератор) от резервуаров, где находятся реагенты.

Окислительно-восстановительная батарея состоит из двух резервуаров для хранения разряженных/заряженных электролитов, системы преобразования энергии (батарея), состоящей из нескольких элементов, соединенных последовательно или параллельно, насосов для перекачки электролитов через систему преобразования энергии и подключения к устройству генерирования/потребления энергии. Общая схема RFB показана на рис. 1 [3].

Электролиты в каждом полуэлементе химически запасают энергию в виде рас-

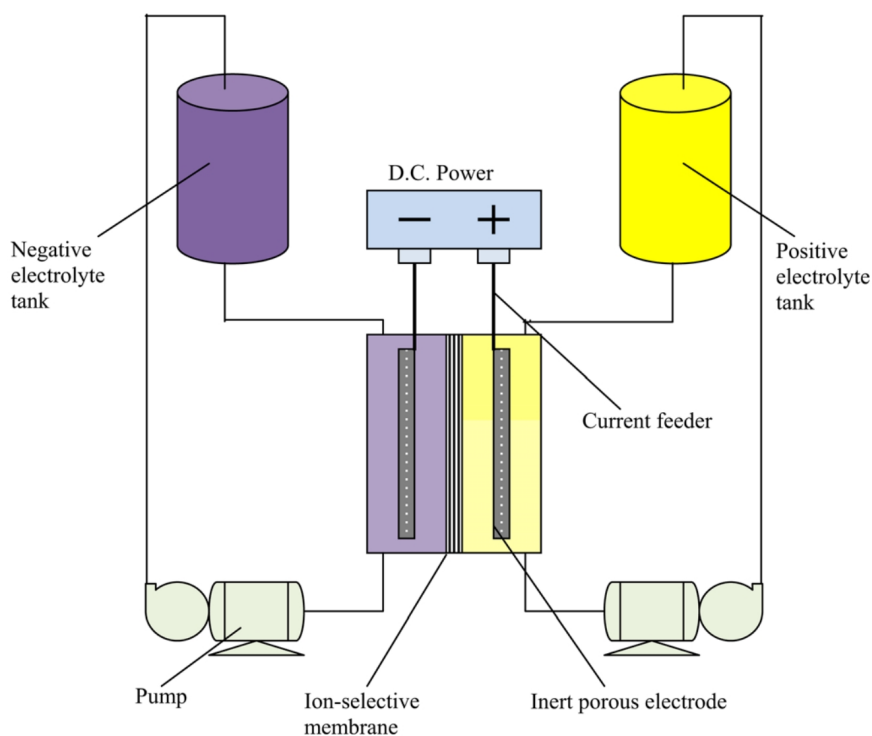


Рис. 1. Общая схема проточной окислительно-восстановительной батареи [3]

Fig. 1. General arrangement of a redox flow battery [3]



творов и перекачиваются через электродный блок батареи, где происходят реакции переноса электронов на инертных электродах. Циркуляция растворов через электродный блок снимает такую проблему, как отведение тепла. Как правило, в каждом окислительно-восстановительном элементе используются ионообменные мембраны для разделения электролитов (анолита и католита) и электродов. Растворы электролита содержат электроактивные частицы и высокую концентрацию поддерживающего электролита, чтобы минимизировать сопротивление раствора. Электролит каждого полуэлемента ячейки находится в отдельном резервуаре для хранения.

На клеммы подается внешний источник питания, и, по мере того, как два полуэлементных раствора прокачиваются через блок ячеек, разряженная форма каждой редокс-пары преобразуется в соответствующую заряженную форму. Когда нагрузка соединяется через клеммы заряженного или частично заряженного элемента или батареи, поток электронов между окислительно-восстановительными веществами преобразуется в электрическую энергию.

Таким образом, мощность и энергия редокс-батарей не зависят друг от друга: запас энергии зависит от объема раствора, а мощность – от количества и размера ячеек. Это дает возможность усовершенствовать RFB для получения большой мощности, увеличивая количество ячеек, и получения большей энергии, увеличивая объем электролита.

Проточные окислительно-восстановительные батареи имеют ряд **достоинств**:

- надежны, долговечны и ориентированы на промышленное использование;
- могут достичь практически неограниченной мощности при использовании все больших и больших емкостей для хранения (как уже упоминалось ранее);
- простота перезарядки;
- очень быстро реагируют на изменение нагрузки и не боятся перегрузок, допуская в течение 10 с превышение номинального тока более чем в четыре раза;

- идеально подходят для установки в источники бесперебойного питания и могут использоваться в ветровой и солнечной энергетике;

- «запас прочности» по цене – стоимость таких батарей примерно в два раза ниже литий-ионных.

Наряду с достоинствами имеются следующие **недостатки**:

- сложность самой системы по сравнению с обычными батареями;
- сильная зависимость от окружающей температуры;
- небольшая плотность хранения энергии (если на каждый килограмм литий-ионного аккумулятора приходится от 80 до 200 Вт·ч·кг<sup>-1</sup>, то в проточном редокс-аккумуляторе только 35 Вт·ч·кг<sup>-1</sup> – при такой плотности энергии накопитель получится огромным).

## 2. ПРОТОЧНЫЕ БАТАРЕИ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ РЕДОКС-СИСТЕМ

В табл. 2 приведены некоторые электрохимические системы неорганической природы, которые используются в редокс-проточных батареях.

В настоящее время коммерческого применения достигли три электрохимические системы: V|V (Golden Energy Fuel Cell, Prudent Energy, Cellstrom Power) [4], Fe|Cr (Deeya Energy) [5] и Zn|Br (Premium Power) [6]. Наибольшее распространение получила только ванадиевая редокс-проточная батарея, изобретенная в 1984 г. Skyllas-Kazacos и его коллегами из Университета Нового Южного Уэльса (Австралия) [7].

Полностью ванадиевая окислительно-восстановительная батарея (Vanadium Redox-Flow Battery – VRFB) считается одной из важных технологий накопления энергии, поскольку она имеет много преимуществ, включая длительный срок службы, высокую энергоэффективность, разделенную емкость батареи и низкую стоимость обслуживания [7]. Окислительно-восстановительные пары V<sup>3+</sup>/V<sup>2+</sup> и V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup> в качестве отрицательных и положительных полу-

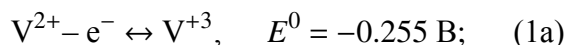
Таблица 2 / Table 2

Характеристики перспективных электрохимических систем для редокс-проточных батарей  
 Characteristics of promising electrochemical systems for redox flow batteries

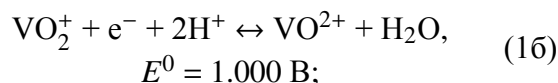
Редокс-система	Отрицательный электрод		Положительный электрод		Напряжение разомкнутой цепи (НРЦ), В
	Электролит	$E_-, \text{В}$	Электролит	$E_+, \text{В}$	
V/V	$\text{V}^{3+} + e^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0.255	$\text{V}^{5+} + e^- \rightarrow \text{V}^{4+}$	0.991	1.2
Fe/Cr	$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.407	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.771	1.2
$\text{Br}_2/\text{S}$	$\text{S} + 2e^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0.480	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.087	1.5
$\text{Zn}/\text{Br}_2$	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.763	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.087	1.9
Ti/O	$\text{Ti}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	-0.900	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.229	2.1
Cr/O	$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.407	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.299	1.6

элементов ванадиевой батареи дают напряжение разомкнутой цепи приблизительно 1.2 В при 100%-ном состоянии заряда [8] (рис. 2).

На отрицательном электроде идет реакция



на положительном:



суммарная реакция:

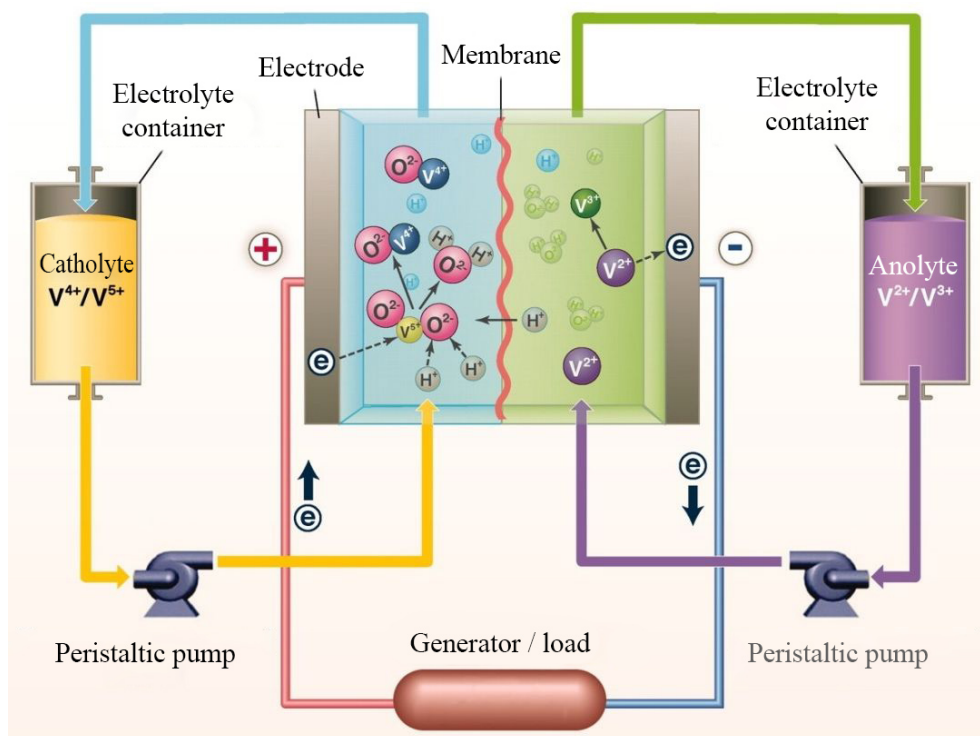
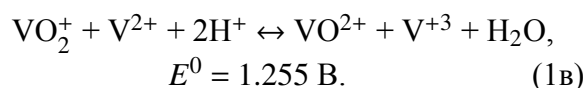


Рис. 2. Принцип работы ванадиевой проточной редокс-батареи [8]

Fig. 2. The principle of operation of a vanadium redox flow battery

Разница между этими электродными потенциалами приводит к полному напряжению ячейки 1.25 В в 1 М растворе кислоты, которое увеличивается с уменьшением pH, поскольку только вторая реакция протонозависимая и, следовательно, имеет более высокий потенциал при более низком pH.

Стандартное напряжение разомкнутой ячейки составляет 1.26 В. В реальных условиях при использовании 2.5 М раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> потенциал разомкнутой цепи ячейки составляет 1.35 В при 50%-ном состоянии заряда и 1.60 В – в полностью заряженном состоянии. Система может работать в температурном диапазоне 10–40°C [9]. Ванадиевая редокс-проточная батарея была детально изучена группой Skyllas-Kazacos [7, 9, 10] и промышленными организациями в Японии в течение 1980-х годов.

Преимущества, которыми обладает ванадиевая проточная батарея, можно суммировать следующим образом:

- использование одного и того же элемента в обоих полуэлементах, имеющих четыре различных степени окисления ванадия в растворе, устраняет проблему перекрестного загрязнения путем диффузии различных ионов через мембрану;
- элемент не требует катализатора для каждой электродной реакции, а относительно быстрая кинетика окислительно-восстановительных пар ванадия позволяет получить высокую эффективность (до 85%) по заряду и по напряжению;
- многозарядный электролит увеличивает срок службы и снижает стоимость системы, он может быть перезаряжен и глубоко разряжен в пределах емкости электролитов [3].

Эти преимущества и делают VRFB перспективной технологией для масштабного хранения возобновляемой энергии.

Именно ванадиевая система в настоящее время приобрела наибольшее развитие и представляет промышленный интерес. Так, в 1998 г. компания «Hedro Tasmania» (Австрия) построила установку из трех вет-

ряных турбин мощностью приблизительно 250 кВт для сельскохозяйственного назначения. Ванадиевые редокс-аккумуляторы также были установлены для выравнивания колебаний нагрузки в сети. Были достигнуты успехи в разработке этих батарей с самой большой установкой мощностью 200 МВт/800 МВт·ч, которая была создана компанией «Rongke Power» (Далянь, Китай). Хотя окислительно-восстановительные пары ванадия стабильны, цена ванадия слишком изменчива и в среднем слишком высока для повсеместного использования в крупномасштабных установках RFB.

В настоящее время долговременная производительность этих систем ограничена значительной потерей запасенной энергии (потерей емкости) в электролитах с течением времени. Потеря емкости происходит, главным образом, из-за нежелательного переноса активных частиц ванадия через мембрану, который известен как кроссовер.

Также важным недостатком VRFB является низкая удельная плотность энергии (25–30 Вт·ч·кг<sup>-1</sup>), высокая окислительная активность V<sup>5+</sup>, которая ограничивает выбор ионообменной мембраны и материала положительного электрода (углеродным или графитовым войлоком), и низкий температурный диапазон. Эти ограничения увеличивают стоимость системы VRFB и затрудняют их проникновение на рынок.

С тех пор, как на это указали Skyllas-Kazacos и Robins [7], было проведено много исследований, однако в технологии существуют проблемы, которые еще предстоит решить. Шах с соавт. в 2010 г. [11] подчеркнули, что остается несколько проблем в оптимизации и улучшении текущих конструкций VRFB, в частности в отношении масштабирования, минимизации выделения газа, улучшения стабильности электролита, устойчивости к окислению углерода и загрязнению мембран.

Батареи на основе системы Fe|Cr (Iron/Chromium Redox-Flow Battery – ICFB) хотя и считаются экономически эффективными, но страдают от многих важных недо-

статков, таких как низкая плотность энергии, медленная кинетика по хрому, сильное выделение водорода и перекрестное загрязнение, и поэтому за последние десятилетия было проведено лишь несколько работ по этой системе [12].

Батареи на основе (Zn|Br) системы (Zinc/Bromine Redox-Flow Battery – ZBFB), в которых в качестве электролита используется недорогой и распространенный бромид цинка, проявляют высокое напряжение ячейки, а также высокую плотность энергии, широко рассматриваются как один из наиболее перспективных кандидатов для крупномасштабного применения в качестве накопителя энергии. В типичном ZBFB бромид цинка служит как активным веществом, так и ионным проводником. Электрохимические реакции могут быть изображены следующим образом:

на отрицательном электроде:



на положительном электроде:



суммарная реакция:



Благодаря высокой растворимости  $\text{ZnBr}_2$  и высокой разности потенциалов между цинком и бромом теоретическая плотность энергии ZBFB может достигать  $440 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$  при практической плотности энергии около  $65\text{--}75 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ , что значительно выше, чем у VRFB ( $25\text{--}30 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ ) и ICFB ( $< 10 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ ) [3.13].

Одной из проблем с цинково-бромной батареей является высокая скорость саморазряда, вызванная миграцией ионов брома в отделение цинкового электрода. Чтобы избежать этого процесса, требуется микропористый сепаратор или ионообменная мембрана. Кроме того, важно использовать комплексообразующие агенты для содержания и хранения брома.

Проблемы с цинково-бромной батареей включают в себя дорогостоящие электроды, коррозию материала, образование дендритов во время осаждения цинка при заряде, высокие скорости саморазряда, неудовлетворительную энергоэффективность и относительно низкий срок службы цикла. Другим недостатком этой системы является то, что пара  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  реагирует быстрее, чем пара  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$ , вызывая поляризацию и, в конечном итоге, отказ батареи. Несмотря на недостатки этой системы, цинково-бромная батарея с 1970-х гг. является одной из наиболее развитых, серийно выпускаемых проточных аккумуляторных систем из-за высокой плотности энергии, достаточно высокого напряжения элемента (1.82 В), высокой энергоэффективности (80%), высокой степени обратимости и недорогих реагентов.

Низкая плотность мощности является результатом большого внутреннего сопротивления, вызванного низкой проводимостью электролита и большой поляризацией на положительном электроде. Для повышения электропроводности электролита можно использовать вспомогательные электролиты, такие как  $\text{KCl}$  или  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Однако образование цинкового дендрита является давней проблемой в последние несколько десятилетий. Рост дендритного цинка можно каким-то образом подавить, добавив небольшое количество добавок, но их эффективность все еще не была удовлетворительной. Поэтому много работ посвящено разработке электролита, который не только обеспечивает высокую ионную проводимость, но и препятствует дендритному осаждению цинка. Например, в работе [14] авторы впервые сообщают об использовании метансульфоновой кислоты в качестве вспомогательного электролита для ZBFB, который может не только улучшить проводимость электролита, но и подавить рост дендрита цинка.

Экспериментальные результаты показывают, что кинетика и обратимость  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  и  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  улучшены в этом модифицированном электролите. Кроме того, после добав-

ления 1 М метансульфоновой кислоты внутреннее сопротивление батареи значительно снижается с 4.9 до 2.0 Ом·см<sup>2</sup>, что приводит к повышению энергоэффективности с 64 до 75% при плотности тока 40 мА/см<sup>2</sup>. Эти превосходные результаты указывают на то, что метансульфоновая кислота является многообещающим электролитом для проточных цинковых аккумуляторов.

### 3. ГИБРИДНЫЕ РЕДОКС-ПРОТОЧНЫЕ БАТАРЕИ

В настоящее время многими исследователями ведется интенсивный поиск новых, более эффективных и недорогих редокс-систем для проточных батарей, прежде всего органической природы. Основной целью этих исследований является замена или улучшение ванадиевых редокс-батарей, которые наряду с несомненными достоинствами имеют ряд недостатков, упомянутых ранее.

На первом этапе начали использовать органические редокс-системы, создавая гибридные проточные батареи, в которых лишь один электрод изготавливался на основе органических веществ, чаще всего это был отрицательный электрод.

Так, в 2009 г. Ху с соавт. предложили новую гибридную окислительно-восстановительную батарею на основе 4,5-дигидрокси-1,3-бензолдисульфоната (тирон) и 2,5-дигидроксибензолдисульфоната (сульфохинола) в качестве положительных материалов и PbSO<sub>4</sub>/Pb в качестве отрицательного электрода в водном растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с ионообменными мембранами между положительным и отрицательным полуэлементами [15].

Электрохимическое поведение тирона и сульфохинола исследовали с помощью циклической вольтамперометрии и гальваностатических методов. Испытания циклической вольтамперометрии проводились относительно SCE (насыщенный каломельный электрод) при скорости сканирования 50 мВ/с в сборке с трехэлектродной конфигурацией, состоящей из графитового электрода (0.24 см<sup>2</sup>) в качестве инертного рабочего электрода, графитовая пластина в каче-

стве противоиэлектрода и насыщенный каломельный электрод (SCE) в качестве электрода сравнения.

На рис. 3 приведены циклические вольтамперограммы, полученные в процессе заряд-разрядного цикла исследуемых ячеек.

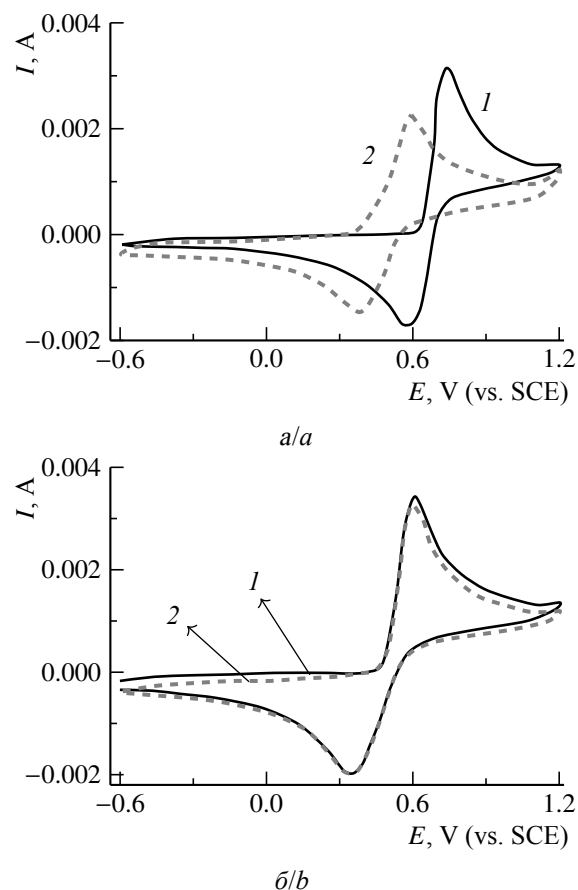


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы 0.05 М растворов тирона (а) и сульфохинола (б) на графитовом электроде в 3 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1 – до и 2 – после заряд-разрядного цикла, скорость сканирования потенциала 10 мВ/с [15]

Fig. 3. Cyclic voltammograms of 0.05 M tiron (a) and sulfonic quinol solutions (b) on a graphite electrode in 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium: (1) before and (2) after charge-discharge cycle and potential scan rate of 10 mV/s [15]

Результаты, полученные с помощью небольшой лабораторной ячейки, показывают, что высокая эффективность может быть достигнута при средней кулоновской эффективности 98% и энергоэффективности 70% за 100 циклов. Полученные высокие показатели свидетельствуют о том, что растворимые хиноны являются перспективными по-

ложительными материалами для новых органических окислительно-восстановительных проточных батарей.

Michael J. Aziz и Brian Huskinson с соавт. в 2014 г. опубликовали работу [16], в которой продемонстрировали безметалловую батарею, основанную на окислительно-восстановительной химии 9,10-антрахинон-2,7-дисульфоновой кислоты (AQDS). AQDS подвергается чрезвычайно быстрому и обратимому двухэлектронному и двухпротонному восстановлению на стеклоуглеродном электроде в серной кислоте. Водная проточная батарея с недорогими угольными электродами, сочетающая в себе пару AQDS/AQDSH<sub>2</sub> с редокс-парой Br<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup>, показала довольно хорошие результаты: максимальная плотность мощности превышала 0.6 Вт·см<sup>-2</sup> при 1.3 А·см<sup>-2</sup>. Для сравнения: ванадиевая редокс-батарея достигает плотности мощности 1.36 Вт·см<sup>-2</sup> [17], отсюда следует, что данная система требует дальнейших доработок.

Применение органических антрахиноновых веществ очень перспективно, так как они могут быть синтезированы из недорогих

товарных химикатов. Органический подход позволяет регулировать важные свойства, такие как потенциал восстановления и растворимость, путем добавления в структуру молекул различных функциональных групп [18]. Например, добавление двух гидроксигрупп в AQDS увеличивает потенциал разомкнутой цепи ячейки на 11%.

Растворы AQDS в серной кислоте (отрицательный полуэлемент) и Br<sub>2</sub> в HBr (положительный полуэлемент) прокачивались через проточную ячейку, как схематически показано на рис. 4. Батарея с антрахинон-бромидными потоками (AQBFB) была сконструирована с использованием мембраны Nafion 212, помещенной между электродами из углеродной бумаги без катализаторов.

Была зарегистрирована зависимость потенциал-ток и потенциал-мощность для различных состояний заряда. Все данные были собраны при 40°C с использованием 3 М раствора HBr + 0.5 М Br<sub>2</sub> на положительном электроде и 1 М раствора AQDS + 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на отрицательном электроде.

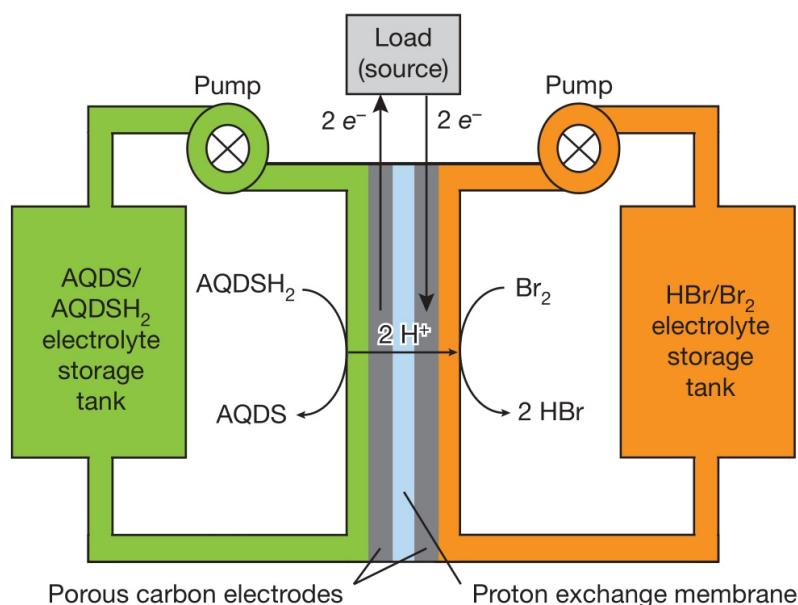


Рис. 4. Схема антрахинон-бромидной проточной батареи (показан режим разряда; стрелки перевернуты для режима заряда) [16]

Fig. 4. Schematic diagram of an anthraquinone-bromide redox flow battery (the arrows are reversed for charge mode) [16]

Также авторы представили результаты циклических исследований для этой батареи, чтобы проверить ее стабильную работу в течение более длительных временных масштабов. Циклические данные, представленные относительно стандартного водородного электрода (SHE), являются высоко воспроизводимыми.

Для того чтобы лучше понять полуреакцию антрахинона на углероде, AQDS подвергали электрохимическим исследованиям. Снимали циклические вольтамперограммы 1 мМ раствора AQDS и DHAQDS в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на рабочем электроде из стеклогуглеродного диска, которые показывают пики тока, соответствующие восстановлению и окислению видов антрахинонов (рис. 5). Разделение анодных и катодных пиков тока составило 34 мВ, что указывает на хорошую обратимость исследуемой редокс-пары.

Авторы определили коэффициент диффузии антрахинона ( $D = 3.8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-2}$ ) и константу скорости его восстановления ( $k^0 = 7.2 \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Константа скорости больше, чем у других редокс-систем, используемых в проточных батареях.

Функционализация основной цепи антрахинона с помощью электронодонорных групп, таких как гидроксилы, снижает потенциал восстановления AQDS ( $E^0$ ), тем самым повышая напряжение элемента. Для доказательства этого авторы провели квантово-химические расчеты. Кроме того, ожидается, что увеличение числа гидроксизаменителей повысит растворимость в воде из-за водородных связей.

Хиноны, которые используются в органических редокс-проточных батареях, имеют много преимуществ. Во-первых, масштабируемость. Во-вторых, кинетические преимущества: хинон-гидрохиноновая реакция протекает примерно в тысячу раз быстрее, чем процессы восстановления и окисления ванадия на простых недорогих углеродных электродах и не требуют дорогостоящего катализатора из драгоценных металлов. Кроме того, этот электрод допускает более высокие зарядные напряжения, подавляя неблаго-

приятные реакции расщепления воды. В-третьих, стабильность. Наконец, перестраиваемость: потенциал восстановления и растворимость хинонов могут быть дополнительно оптимизированы путем введения функциональных групп, таких как  $-\text{OH}$ .

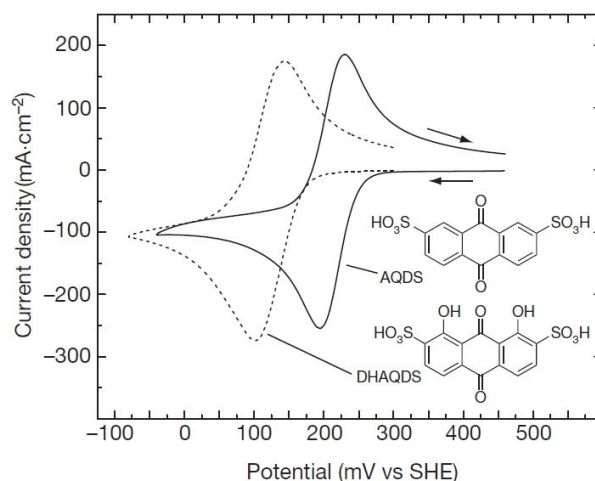


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы 1 мМ AQDS и DHAQDS в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на стеклогуглеродном электроде (скорость сканирования потенциала 25 мВ/с) [16]

Fig. 5. Cyclic voltammograms of 1 mM AQDS and DHAQDS in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  on a glass-carbon electrode (potential scan rate of 25 mV/s) [16]

Те же авторы в 2016 г. [19] изучали рабочие характеристики проточной батареи с антрахинон-бромидом (AQBFB) и их зависимость от состава электролита, скорости потока, рабочей температуры, материалов электродов, мембран и предварительной обработки этих материалов. Результаты исследования позволяют повысить плотность мощности до  $1.0 \text{ Вт/см}^2$ .

По сравнению с ванадиевыми батареями AQBFB предполагает значительное снижение стоимости. Оптимизация технических и эксплуатационных параметров, таких как конструкция электрода, мембранный сепаратор и температура, должно привести к значительным улучшениям производительности в будущем, как это было с ванадиевыми проточными батареями, для достижения которых потребовалось много лет, чтобы достичь высокой плотности мощности [13].

Kaixiang Lin с соавт. [20] представили щелочную проточную батарею, основанную на органических редокс-системах, которые являются нетоксичными, негорючими и безопасными для использования в жилых и коммерческих помещениях.

Авторы заменили токсичный бром нетоксичным ферроцианидом калия (пищевая добавка E536) и использовали коммерчески доступный 2,6-дигидроксиантрахинон (2,6-DHAQ). Использование ферроцианида калия предлагает заметные преимущества по сравнению с бромом, потому что он нелетучий и не вызывает коррозии, что позволяет создавать более простые и менее дорогие материалы. Кроме того, данные комплексные соединения демонстрируют низкие скорости кроссовера через катионообменные мембраны. Батарея работает эффективно при высокой плотности мощности и при комнатной температуре. Результаты авторов демонстрируют стабильность и эффективность органических молекул в щелочных батареях, потенциально позволяя экономически выгодное стационарное хранение возобновляемой энергии.

В щелочном растворе ОН-группы депротонируются для обеспечения растворимости и большей способности к донорству электронов, что приводит к увеличению напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) на 47% по сравнению с ранее описанной системой. Эта система может достигать удельной мощности  $> 0.45$  Вт/см<sup>2</sup> при комнатной температуре и  $0.7$  Вт/см<sup>2</sup> при 45°C.

Циклические вольтамперограммы 2,6-DHAQ и ферро/феррицианида предсказывают равновесный потенциал ячейки в 1.2 В при комбинации этих двух полуреакций (рис. 6).

Количественный анализ 2,6-DHAQ при рН 14 выявил окислительно-восстановительное поведение, согласующееся с двумя одноэлектронными восстановлениями при потенциалах, разделенных всего 0.06 В, с быстрой кинетической скоростью, аналогичной скорости хинонов в кислоте.

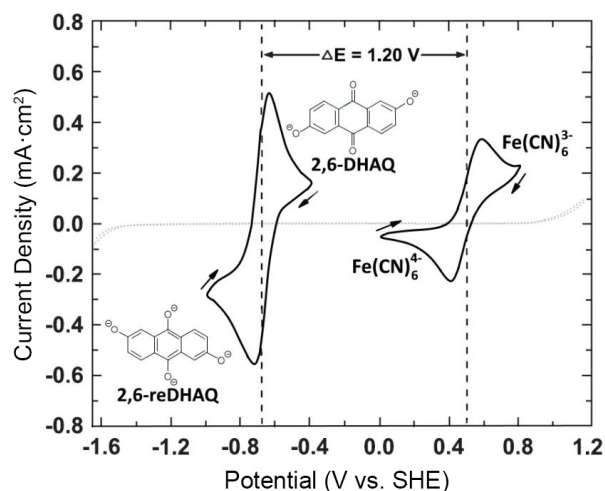


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы (ЦВ) 2 мМ растворов 2,6-DHAQ и ферроцианида в 1 М КОН, сканированная при 100 мВ/с на стеклоуглеродном электроде (стрелки указывают направление сканирования). Пунктирная линия представляет ЦВ 1 М КОН-фона, отсканированного при 100 мВ/с на графитовом фольговом электроде [20]

Fig. 6. Cyclic voltammograms (CV) of 2 mM solutions of 2,6-DHAQ and ferrocyanide in 1 M KOH, scanned at 100 mV/s on a glass-carbon electrode (arrows indicate scanning direction). Dotted line represents CV of 1 M KOH background scanned at 100 mV/s on graphite foil electrode [20]

Тестирование ячеек проводили при 20°C с растворами 0.5 М 2,6-DHAQ дикалиевой соли и 0.4 М ферроцианида калия, растворенных в 1 М КОН. Эти растворы прокачивали через проточную ячейку, изготовленную из графитовых проточных пластин и электродов из копировальной бумаги, которые были разделены мембраной Nafion. Для заряда элемента был приложен зарядный ток  $0.1$  А·см<sup>-2</sup>, и были измерены поляризационные кривые при 10, 50 и 100% состояниях заряда хинона (State of Charge (SOC)).

Напряжение ячейки составляет 1.2 В при 50% SOC. Поляризационные кривые показывают максимальную плотность мощности, превышающую  $0.4$  Вт/см<sup>2</sup>. Ячейка была задействована при постоянной плотности тока  $\pm 0.1$  А/см<sup>2</sup> в течение 100 циклов. Коэффициент полезного действия по току превысил 99% при стабильной энергоэффективности в обоих направлениях, равной 84%. Во время цикла наблюдалась потеря емкости на 0.1% за цикл, что, по-видимому, является



непрерывной потерей электролита в течение 100 циклов.

Для того чтобы показать производительность ячейки, были сняты зависимость напряжения элемента от состояния заряда, зависимости напряжения ячейки и плотность мощности от плотности тока при 20 и 45°C, при 10, 50 и 100% SOC [20] соответственно.

При увеличении температуры до 45°C пиковая плотность мощности увеличивается с 0.45 до 0.7 Вт/см<sup>2</sup>, а удельное сопротивление ячейки уменьшается примерно с 0.878 до 0.560 Ом/см<sup>2</sup>, оцененная из линейных частей поляризационных кривых.

Кроссовер был распространенным явлением в кислотных редокс-проточных батареях, где большинство электроактивных молекул либо нейтральны, либо положительны и имеют тенденцию мигрировать через протонпроводящие мембраны.

Однако в этой щелочной системе все электроактивные молекулы остаются отрицательно заряженными во всех состояниях заряда, что приводит к резкому снижению степени кроссовера во время цикла, так как комплексные соединения демонстрируют низкие скорости кроссовера через катионообменные мембраны.

Результаты, представленные в данной работе, подчеркивают способность гидроксизамещенных антрахинонов и ферроцианидов функционировать в качестве стабильных электролитов проточных батарей в щелочном растворе. Авторы подчеркнули, что использование органических и металлоорганических координационных комплексов в щелочи, а не ионов металлов в кислоте, решает серьезные проблемы с затратами, коррозией и безопасностью предыдущих проточных батарей. Кроме того, в щелочной среде антрахинон-ферроцианидная система позволяет избежать кроссовера, коррозионной активности и токсичности, связанных с бромом.

В 2017 г. Z. Yang с соавт. [21] также использовали в своей работе ферроцианид калия. Авторы создали водно-органическую проточную окислительно-восстанови-

тельную ячейку (AORFB) с теоретическим потенциалом 1.21 В, используя на отрицательной стороне 2,5-дигидрокси-1,4-бензохинона (DHBQ), а на положительной – ферроцианид калия.

Ячейки демонстрировали пиковые плотности мощности до 300 мВт/см<sup>2</sup>, ограниченные главным образом удельным сопротивлением мембраны и показателями сохранения емкости.

Авторы считают, что потеря емкости 0.24% цикла<sup>-1</sup>, по-видимому, вызвана комбинацией перехода DBQ через мембрану и химической нестабильностью DHBQ. Были приняты стратегии для повышения коэффициента удержания мощности. Блокируя незамещенные атомы углерода в DHBQ, ячейка на основе гидроксированного бензохинона была получена с улучшенной стабильностью, демонстрируя степень сохранения емкости 99.96% цикла<sup>-1</sup> в течение 400 последовательных циклов, хотя и с повышенным внутренним сопротивлением.

Первоначальные эксперименты с циклической вольтамперометрией подтвердили, что DHBQ подвергается обратимому двухэлектронному восстановлению/окислению с четко выраженными анодными и катодными пиками, имеющими небольшое разделение (рис. 7).

DHBQ является химически стойким и синтетически доступным, что сделало его логической альтернативой для исследования. Сравнение DHBQ с другими AORFB показывает, что DHBQ обладает высокой коммерческой доступностью, высокой растворимостью, низкой стоимостью и низким окислительно-восстановительным потенциалом.

Ячейка DHBQ/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> работала при pH 12, при котором DHBQ демонстрирует четко определенные обратимые пики окисления и восстановления. Положительный резервуар (6 мл) состоял из 0.4 М ферроцианида калия в 1 М КОН, а отрицательный резервуар (22.5 мл) был собран из 0.5 М DHBQ в 2 М КОН.

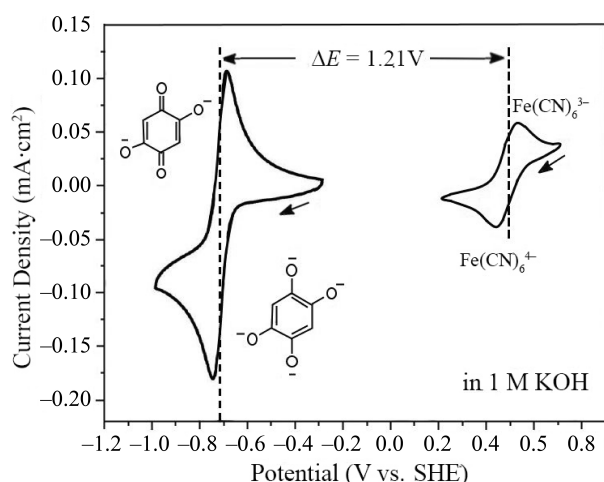


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы  $1 \cdot 10^{-3}$  М растворов  $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ , и DHBQ/восстановленный DHBQ в 1 М KOH при скорости сканирования 10 мВ/с. Потенциалы представлены относительно стандартного водородного электрода (SHE) [21]

Fig. 7. Cyclic voltammograms of  $1 \cdot 10^{-3}$  M solutions of  $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ , and DHBQ/reduced DHBQ in 1 M KOH at a scan rate of 10 mV/s. Potentials are presented with reference to the standard hydrogen electrode (SHE) [21]

Потенциал ячейки при 10% SOC составлял 1.141 В и поднимался до 1.202 В при 50% SOC. Напряжение в ячейке достигало 1.255 В при  $\approx 100\%$  SOC.

Авторы [21] оценивали первоначальную эффективность ячейки с помощью трех различных коммерческих катионообменных мембран, а именно: Nafion 212 (N 212), Nafion 115 (N 115) и Nafion 117 (N 117). Поляризационные кривые показывают, что ячейки, собранные с N 212, N 115 и N 117, имеют пиковые плотности мощности 300, 164 и 137 мВт/см<sup>2</sup> соответственно. Разница в пиковой плотности мощности является результатом общего сопротивления ячейки. Авторы [21] подчеркивают, что при использовании мембраны меньшей толщины (N 212) ячейка страдает от низкой кулоновской эффективности, нежели чем при использовании более толстых мембран. С другой стороны, толстые мембраны обеспечивают более высокое удельное сопротивление, что приводит к снижению энергоэффективности в обоих направлениях.

Были предприняты усилия для проверки эффективности улучшения химической стабильности DHBQ путем блокирования незамещенных позиций.

Учитывая перспективность DHBQ, авторы [21] провели виртуальный скрининг модифицированных молекул DHBQ, чтобы выявить потенциальные улучшения и получить представление о химическом пространстве в непосредственной близости от молекулы.

В работе [21] авторы указали наиболее перспективные молекулы для дальнейших исследований в редокс-батареях. Результаты показывают, что реагенты на основе DHBQ являются перспективными для щелочных органических проточных редокс-аккумуляторов. По сравнению с антрахиноновыми реагентами бензохиноны имеют более высокую щелочную растворимость, более низкую молекулярную массу и более низкую стоимость. Однако более низкая молекулярная масса вызывает повышенную проницаемость мембраны и тем самым создает проблемы для развития мембраны.

DHBQ не является достаточно стабильным, чтобы обеспечить срок службы, необходимый для практической реализации.

Исследователи подтвердили гипотезу о том, что нуклеофильная атака гидроксидных ионов на незамещенные атомы углерода арильного кольца DHBQ ответственна за наблюдаемое затухание емкости. Синтезированные производные DHBQ, в которых арильное кольцо полностью замещается различными способами, существенно изменили скорость удержания емкости, а также растворимость и окислительно-восстановительную активность.

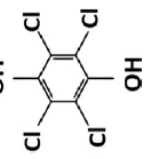
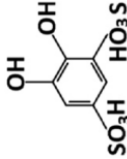
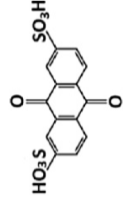
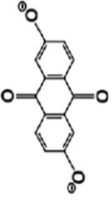
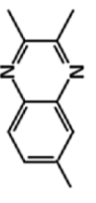
Результаты, полученные в работе [21], указывают на пути дальнейшего повышения производительности и дают реальный шанс использовать щелочные органические RFB на основе бензохинона для обеспечения безопасного, экономичного и надежного стационарного хранения электрической энергии.

В табл. 3 приведены эксплуатационные характеристики некоторых органо-неорга-

Таблица 3 / Table 3

Эксплуатационные параметры и эксплуатационные характеристики органо-неорганических редокс-проточных аккумуляторных систем в водных электролитах [22, 23]

Operating parameters and performance characteristics of the organo-inorganic redox flow battery systems in aqueous electrolytes [22, 23]

Редокс-система	Отрицательный активный материал (в разряженном состоянии)	Положительный активный материал (в разряженном состоянии)	Электролит	Компоненты ячейки	Экспер. НРЦ, В	Эффективность системы, %	Кол-во циклов
Кадмий/хлорбензохинон (кислотная)	$Cd^{2+}$		1 M $(NH_4)_2SO_4$ + 0.5 M $H_2SO_4$ ; 0.5 M отрицательных активных веществ	Кадмий, хлоранил/без сепаратора	1.2	Кулоновская: 99 Энергетическая: 82 (10 MA · cm <sup>2</sup> )	100
Свинец/бензохинон (кислотная)	PbSO <sub>4</sub>		1 M $H_2SO_4$ ; 0.25 M положительных активных веществ.	Углеродные войлоки/Nafion 115	1.1	Кулоновская: 99 Энергетическая: 80 (10 MA · cm <sup>2</sup> )	10
Антрахинон – бромид (кислотная)		HBr	1 M $H_2SO_4$ ; 0.1–1 M отрицательный активный материал; 0.5–2.5 M положительный активный материал	Копировальная бумага/Nafion 212	0.86	Кулоновская: 99 (200–500 MA · cm <sup>2</sup> )	> 10
Антрахинон – Феррицианид (щелочная)		$Fe(CN)_6^{4-}$	1 M KOH; 0.5 M отрицательный активный материал; 0.4 M положительный активный материал	Копировальная бумага/Nafion 212	1.2	Кулоновская: 99 Энергетическая: 84 (100 MA · cm <sup>2</sup> )	100
Хинокалин/Феррицианид (щелочная)		$Fe(CN)_6^{4-}$	0.2 M KOH + 0.067 M KCl + 0.5 M $K_2SO_4$ ; 0.2 M KOH + 0.5 M $K_2SO_4$ ; 0.1 M отрицательный активный материал; 0.08 M положительный активный материал	Carbon felts/lithiated Nafion 117	1.4	Кулоновская: 92 Энергетическая: 83 (1.76 MA · cm <sup>2</sup> )	200

нических редокс-протонных батарей в водных электролитах [22].

#### 4. ПРОТОЧНЫЕ БАТАРЕИ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕДОКС-СИСТЕМ

Как было сказано выше, с органическими редокс-системами возможно разнообразие молекулярных структур, что позволяет настраивать их свойства: группы заместителей могут быть использованы для изменения растворимости в воде, стандартного окислительно-восстановительного потенциала, а также кинетики. Высокая растворимость в воде, хорошо разделенные потенциалы восстановления, практически исключающие расщепление воды, стабильность, безопасность и низкая стоимость в масштабах массового производства – все это послужило созданию и разработке полностью органических редокс-проточных батарей.

В. Yang с соавт. [24] описали органическую окислительно-восстановительную батарею, также известную как ORBAT, в которой водорастворимые органические окислительно-восстановительные пары используются в качестве безопасной, масштабируемой и эффективной системы накопления энергии с потенциалом покрытия расходов Министерства энергетики США в 100 \$/кВт·ч для крупномасштабного накопления энергии.

В такой батарее водные растворы двух различных водорастворимых органических окислительно-восстановительных пар – хинонов и антрахинонов или их производных – циркулировали мимо углеродных электродов в электрохимической ячейке.

В частности, исследователи продемонстрировали возможность работы водной окислительно-восстановительной ячейки с обратимыми водорастворимыми органическими окислительно-восстановительными парами на обоих электродах, которые можно заряжать и разряжать несколько раз с высокой фарадеевской эффективностью без каких-либо признаков деградации: ORBAT на основе 1,2-бензохинон-3,5-дисульфоновой кислоты (BQDS) на положительном

электроде с антрахинон-2-сульфоновой кислотой (AQS) или антрахиноном-2, 6-дисульфоновая кислота (AQDS) на отрицательном электроде.

Анализ работы ячейки показал, что для достижения высоких плотностей тока с этими типами редокс-пар решающее значение имеет массоперенос реагентов и продуктов, высокая растворимость реагента/продукта и открытая электродная структура с достаточной площадью поверхности. Поскольку конфигурация ячейки не была оптимизирована, авторы достигли лишь скромного значения плотности мощности 0.025 Вт/см<sup>2</sup>.

Кроме того, Aspuru-Guzik с соавт. [25] опубликовали компьютерные исследования для определения хиноновых соединений, которые были бы полезны в полностью органической окислительно-восстановительной батарее. Хотя некоторые из этих молекул по прогнозам демонстрируют высокие положительные электродные потенциалы, необходимо учитывать их химическую стабильность, растворимость в водных средах и склонность неионизированных форм к пересечению через катионообменную мембрану.

В 2016 г. В. Yang с соавт. [26] описали систему, в которой положительный электрод помещался в раствор 4,5-дигидроксibenзол-1,3-дисульфоновой кислоты (BQDS), а отрицательный электрод в раствор антрахинон-2,6-дисульфоновой кислоты (AQDS). В данном исследовании наблюдалось десятикратное увеличение производительности ячейки ORBAT по сравнению с предыдущей работой [24]. В результате были достигнуты плотности тока 200 мА/см<sup>2</sup> и кулоновская эффективность 100%.

Отделения положительного и отрицательного электрода разделены протонопроводящей полимерной мембраной, как показано на рис. 8. Во время заряда и разряда окислительно-восстановительные пары подвергаются быстрому переносу электронов для сохранения или выделения электрической энергии.

ORBAT не полагается на какие-либо тяжелые металлы, такие как ванадий, хром или цинк, а также избегает использования летучих и легковоспламеняющихся органических растворителей, таких как те, которые используются в литий-ионных батареях. Кроме того, окислительно-восстановительные реакции не требуют дорогих катализаторов из драгоценных металлов. Имея перспективу удовлетворения требований к производительности и будучи недорогой и безопасной, эта батарея является привлекательным кандидатом для накопления энергии. Однако необходимо удвоить значения плотности мощности, чтобы приблизиться к уровню производительности некоторых коммерческих ванадиевых редокс-батарей.

Все эксперименты проводили с растворами окислительно-восстановительных пар в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 23°C. Два стеклянных контейнера служили резервуарами для растворов окислительно-восстановительных пар. Поток аргона всегда поддерживали над этими растворами, чтобы избежать реакции восстановления окислительно-восстановительных пар с кислородом. Исключение кислорода имеет решающее значение для поддержания стабильной емкости ячейки. Вольт-амперные характеристики ячеек измерялись при различных состояниях заряда.

Авторы обнаружили, что стабильная емкость может быть достигнута примерно после пяти циклов заряда и разряда. Кулоновская эффективность в первом цикле состави-

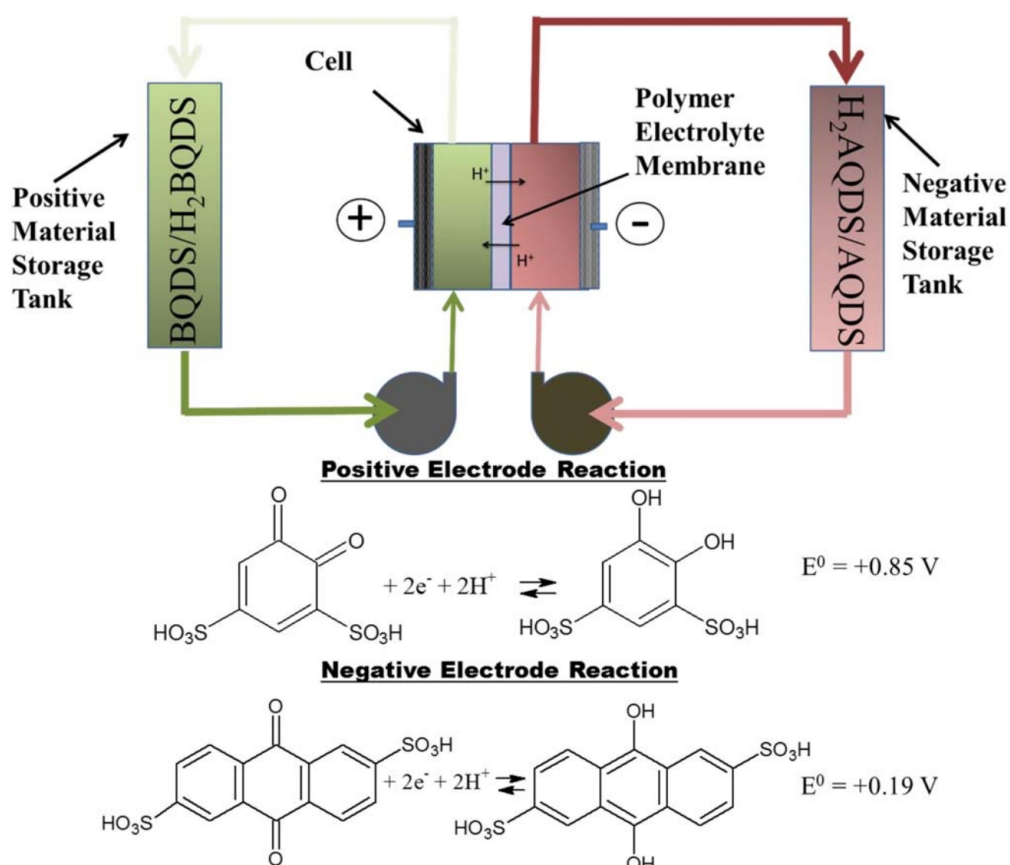


Рис. 8. Схема полностью органической окислительно-восстановительной проточной батареи с использованием водных растворов 4,5-дигидроксибензол-1,3-дисульфоновой кислоты (BQDS) на положительном электроде и антрахинон-2,6-дисульфоновой кислоты (AQDS) на отрицательной стороне [24, 26]

Fig. 8. Scheme of an all-organic redox flow battery using aqueous solutions of 4,5-dihydroxybenzene-1,3-disulfonic acid (BQDS) on the positive electrode and anthraquinone-2,6-disulfonic acid (AQDS) on the negative electrode [24, 26]

ла около 33%. Однако в последующих циклах кулоновская эффективность постепенно приближалась к 100%.

Начальное значение зарядного напряжения элемента до преобразований составляло 0.9 В, и оно уменьшалось до 0.7 В к концу 100 циклов, это позволяет предположить, что химические превращения окислительно-восстановительных активных веществ происходили во время цикла. Электрохимические исследования подтвердили, что BQDS подвергался медленному химическому превращению во время заряда и разряда. Также авторы подтвердили отсутствие кроссовера через мембрану Nafion, что свидетельствует о низкой проницаемости данной мембраны для анионной формы окислительно-восстановительных молекул.

Исследователи также показали, что использование большей площади поверхности электрода и улучшение массопереноса к поверхности электрода привели как минимум к трехкратному увеличению плотности мощности. При этом можно достичь плотности мощности 100 мВт/см<sup>2</sup> при высокой концентрации реагентов в кислотной форме.

Авторы продемонстрировали возможность многократного циклирования водной окислительно-восстановительной ячейки с обратимыми водорастворимыми органическими окислительно-восстановительными парами (ORBAT), эффективность которого составляет 70% при 100 мА/см<sup>2</sup> при 100% кулоновской эффективности.

В табл. 4 представлены эксплуатационные характеристики некоторых полностью органических редокс-проточных батарей [22].

Концепция симметричной системы ячеек была предложена в различных аккумуляторных системах из-за ее простоты в конструкции и была продемонстрирована как в неводных проточных батареях [27], так и в батареях с твердыми электродами [28, 29].

Чтобы построить симметричную ячейку, окислительно-восстановительный материал должен иметь не менее трех стабильных степеней окисления. Например,

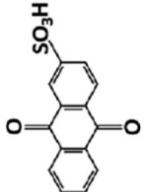
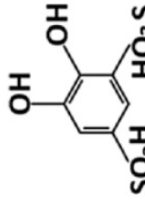
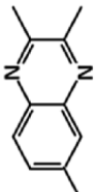
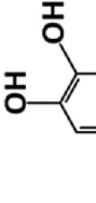
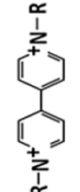
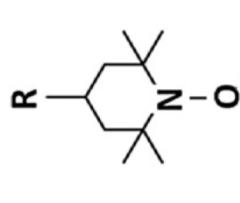
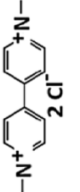
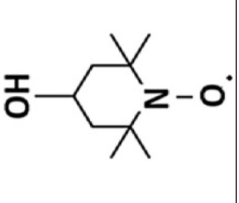
неорганические комплексы металлов имеют несколько степеней окисления [29]. Органические молекулы часто делокализируют заряды в протяженных  $\pi$ -электронных системах, таких как порфирины [30], или имеют биполярные функциональные группы [28], но эти функциональные группы обычно несовместимы с водными системами.

В работе [31] исследователи, мотивированные успехом в разработке материалов с отрицательным электролитом на основе антрахинона для высокопроизводительных водных проточных батарей [16, 32–34], предложили для симметричной проточной ячейки использовать производные антрахинона – ализарин. Ализарин, исторически использовавшийся в качестве природного красителя, в изобилии присутствует в растениях рода марены и был первым природным красителем, синтезированным в промышленных масштабах [35]. В одной молекуле антрахинона существуют три степени окисления (рис. 9). Во время заряда центральное ароматическое кольцо пара-хинона может быть восстановлено до пара-гидрохинона в отрицательном полуэлементе ячейки с образованием конденсированного гидрохинона, а правое ароматическое кольцо орто-гидрохинона может быть окислено до орто-хинона в положительном полуэлементе с образованием конденсированного хинона. И наоборот, во время разряда конденсированный гидрохинон и конденсированный хинон будут электрохимически переходить обратно в ализарин. Следовательно, все эти процессы в твердотельной батарее могут привести к относительно меньшему изменению объема окислительно-восстановительных активных материалов и вызвать меньшее механическое напряжение на электродах в результате минимальных изменений молекулярной структуры.

Чтобы изучить окислительно-восстановительную активность системы, авторами [31] было проведено исследование с помощью циклической вольтамперометрии растворимого ализарина, ализаринсульфоната. Как и ожидалось, окислительно-восстанови-

Таблица 4 / Table 4

 Эксплуатационные параметры и эксплуатационные характеристики полностью органических редокс-проточных батарей [22]  
 Operating parameters and performance characteristics of all-organic redox flow batteries [22]

Редокс-система	Отрицательный активный материал (в разряженном состоянии)	Положительный активный материал (в разряженном состоянии)	Электролит	Компоненты ячейки	Экспер. НРЦ, В	Эффективность системы, %	Кол-во циклов
Антрахинон/ бензохинон (кислотная)			1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0.2 M активных материалов	Копировальная бумага/ Nafion 117	0.76	Кулоновская: > 95% (8–10 мА·см <sup>2</sup> )	> 12
Хинокалин/ бензохинон (щелочно-кислотная)			0.2 M KOH + + 0.067 M KCl + + 0.5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0.4 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + + 0.5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0.1 M активных материалов	Углеродный войлок/ литированного Nafion 117	1.4–1.5	Кулоновская: > 70% (0.35 мА·см <sup>2</sup> )	> 10
Виологен на полимерной основе/TEMPO (нейтральная)			2 M NaCl; 15 мл отрицательных активных веществ; 10 мл положительных активных веществ	Углеродные войлоки/ дифазная мембрана на основе целлюлозы	1.1	Кулоновская: 99 Энергетическая: >75 (20–40 мА·см <sup>2</sup> )	10
Метилвиологен/ гидрокси-TEMPO (нейтральная)			1 M NaCl; 0.1 M активных веществ	Углеродные войлоки/ Seletemion	1.25	Кулоновская: 99 Энергетическая: 45–82 (20–100 мА·см <sup>2</sup> )	100

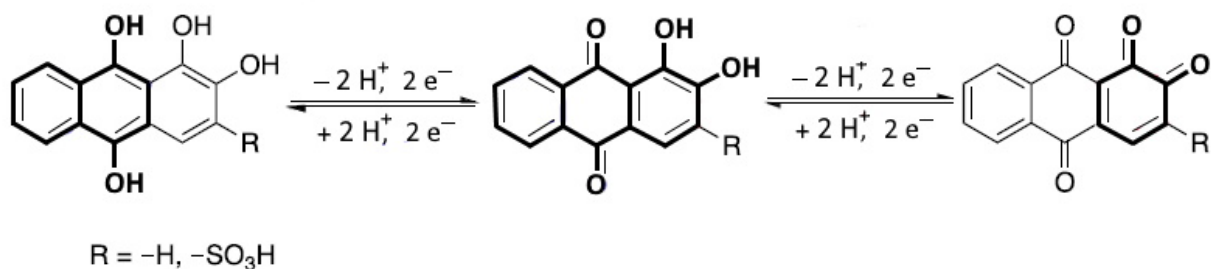


Рис. 9. Ализарин (в центре) принимает два электрона и два протона для полного восстановления (слева) или отдает два электрона и два протона для полного окисления (справа) в окислительно-восстановительных реакциях [31]

Fig. 9. Alizarin (in the center) accepting two electrons and two protons to become fully reduced (on the left), or donating two electrons and two protons to become fully oxidized (on the right) in redox reactions [31]

тельная пара с низким потенциалом показала превосходную окислительно-восстановительную активность около 0.0 В относительно стандартного водородного электрода, однако для высокопотенциальной окислительно-восстановительной пары не наблюдалось никакого сигнала восстановления, но был показан аномально высокий пик окисления (рис. 10, *a*). Такое поведение не было специфическим для ализарина, оно также наблюдалось для других конденсированных хинонов, включая хинизарин и другие производные конденсированного хинона.

В предыдущей работе Carretero-Gonzalez с соавт. [36] обнаружили, что обратимые циклические вольтамперограммы при высоком потенциале могут быть получены на рабочем электроде с микрополостями, заполненными ализарином и частицами углерода, но было неясно, чем вызвано различие в наблюдаемом окислительно-восстановительном поведении. Чтобы выяснить, является ли продукт окисления стабильным, авторы химически синтезировали окисленный ализарин (конденсированный хинон) и обнаружили, что он стабилен в водном растворе. В ализаринсульфонате только при высоких скоростях сканирования вольтамперограмм (> 5 В/с) появился пик восстановления при высоких потенциалах, который стал более симметричным с его пиком окисления. Это указывает на то, что окисленная форма, по-

видимому, стабилизируется только в твердом состоянии (как адсорбат или нерастворимое твердое вещество) (рис. 11). Была выдвинута гипотеза, что ализарин подвергается двум отдельным одноэлектронным процессам во время окисления, и в растворе промежуточный радикал может диффундировать и вызывать последующую деградацию, прежде чем он окислится до стабильной формы тетраона [37].

Таким образом, повышение электрохимической обратимости при высоком потенциале возможно при улучшении кинетики переноса электрона в процессе окисления за счет поддержания тесного контакта между молекулами ализарина и токопроводящим материалом. Действительно, когда сульфонат ализарина был предварительно адсорбирован на копировальную бумагу и использован непосредственно в качестве рабочего электрода, обратимый окислительно-восстановительный процесс наблюдался для части молекулы с высоким потенциалом даже при значительном понижении скорости сканирования потенциала до 10 мВ/с (см. рис. 10, *a*). Повышение скорости передачи электронов позволяет быстро завершить двухэлектронный перенос между углеродным электродом и адсорбированным сульфонатом ализарина. Таким образом, адсорбированный сульфонат ализарина показывает два набора обратимых



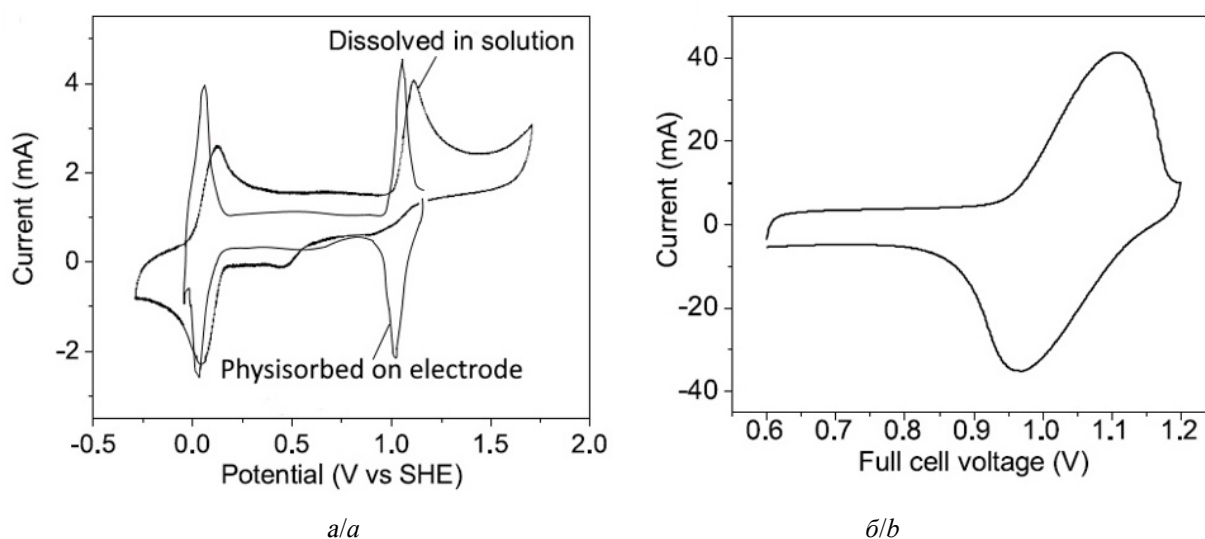


Рис. 10. Циклические вольтамперограммы ализаринсульфоната ( $R = \text{SO}_3^-$ ), растворенного в растворе 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и адсорбированного на электроде из углеродной бумаги (скорость сканирования 10 мВ/с). Положительный ток – окислительный. Диапазон сканирования составляет от  $-0.25$  до  $1.75$  В относительно стандартного водородного электрода (SHE) для ализаринсульфоната, растворенного в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , и от  $-0.05$  до  $1.20$  В относительно стандартного водородного электрода для ализаринсульфоната, адсорбированного на электроде (а). Циклическая вольтамперограмма для полной симметричной ячейки на гибкой углеродной ткани [31] (б)

Fig. 10. Cyclic voltammograms of alizarin sulfonate ( $R = \text{SO}_3^-$ ) dissolved in the solution 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and physisorbed on a carbon paper electrode (scan rate: 10 мВ/с). Positive current is oxidative. The scanning range is from  $-0.25$  to  $1.75$  V with reference to the standard hydrogen electrode (SHE) for alizarin sulfonate dissolved in solution 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and  $-0.05$  to  $1.20$  V with reference to the standard hydrogen electrode for alizarin sulfonate physisorbed on electrode (a). Cyclic voltammogram for full symmetric cell on the flexible carbon cloth [31] (b)

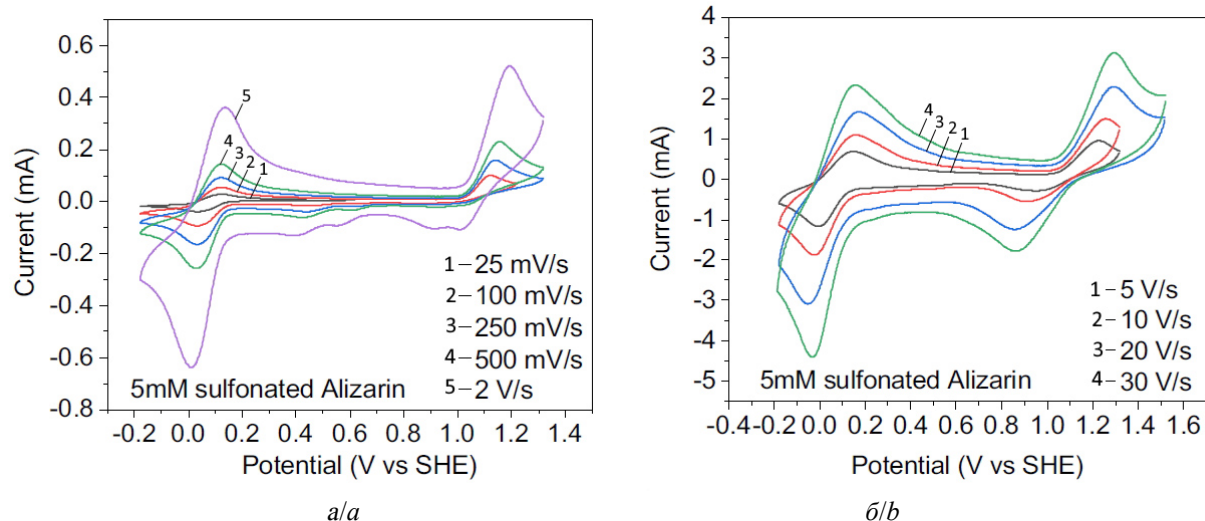


Рис. 11. Кривые циклической вольтамперометрии 5 мМ сульфированного ализарина в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при разных скоростях сканирования (а, б): 0.025, 0.1, 0.25, 0.5, 2 В/с (а), 5, 10, 20 и 30 В/с (б). (Потенциалы представлены относительно стандартного водородного электрода (SHE)) [31]

Fig. 11. Cyclic voltammetry curves of 5 мМ sulfonated alizarin in 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at different scan rates (a, b): 0.025, 0.1, 0.25, 0.5, 2 V/s (a); 5, 10, 20, and 30 V/s (b). (Potentials are presented with reference to the standard hydrogen electrode (SHE)) [31]

и симметричных окислительно-восстановительных пиков при 0.0 и 1.0 В.

Разница потенциалов дает возможность построить твердотельную батарею на 1 В в пределах термодинамической стабильности воды 1.23 В. Кроме того, авторами установлено, что солубилизирующие группы, которые обычно присоединяются к хинонам для улучшения растворимости в проточных батареях, не имеют отношения к наблюдаемому поведению, а нефункционализированный, нерастворимый ализарин показал такое же поведение при адсорбции на копировальной бумаге (рис. 12).

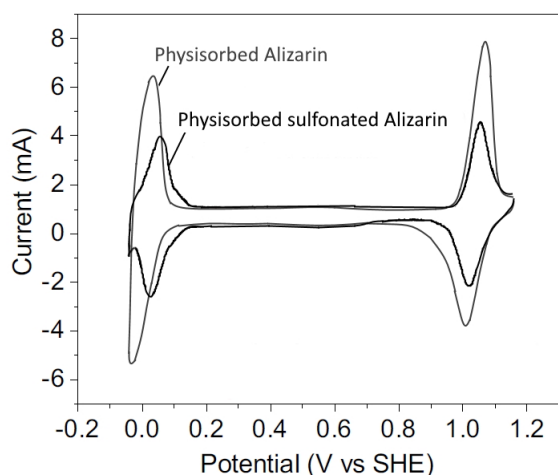


Рис. 12. Кривые циклической вольтамперометрии адсорбированного ализарина и сульфоната ализарина в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Скорость сканирования 10 мВ/с [31]

Fig. 12. Cyclic voltammety curves of adsorbed alizarin and alizarin sulfonate in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (scan rate of 10 mV/s) [31]

В качестве доказательства концепции симметричной окислительно-восстановительной пары хинона был собран псевдоконденсатор с использованием двух листов гибкой углеродной ткани с большой площадью поверхности (ткань с активированным углем Spectracarb 2225 тип 900) с адсорбированным ализарином. Полное напряжение ячейки составляло 1.04 В при 50% заряда (см. рис. 10, б). Этот гибкий симметричный псевдоконденсатор на водной основе хинона успешно прошел 200 последовательных циклов полного заряда-разряда.

С целью увеличения практически полезной плотности энергии коммерческий порошок ализарина измельчали в шаровой мельнице и наносили на поверхность углеродной ткани. Такая предварительная операция позволяла улучшить контакт между окислительно-восстановительным активным материалом и электропроводящим материалом в псевдоконденсаторе. Собранная симметричная ячейка, в которой положительный и отрицательный электроды были разделены гидрофильной пористой мембраной (PP 3401 с покрытием Celgard) и погружены в 1 М сернокислый электролит, показала среднее напряжение 1 В и доступную при токе разряда 10С удельную емкость 81.5 мА·ч/г, которая основана на общем количестве ализарина на обоих электродах и составляет 73.0% от теоретического значения.

Электрохимические характеристики симметричной ализариновой ячейки были дополнительно оценены. На рис. 13, а показаны удельные емкости и профили напряжения при различных значениях тока. При том же количестве активного материала ализарина на обоих электродах разрядная емкость составляла 81.5, 60.5, 51.5 и 42.5 мА·ч/г, а напряжения разряда в средней точке составляли 1.00, 0.95, 0.87 и 0.74 В при циклическом включении элемента при токах 10С, 20С, 50С и 100С соответственно. Перенапряжение увеличивается, а емкость уменьшается с увеличением плотности тока.

На рис. 13, б показаны результаты циклирования симметричной полной ячейки на основе ализарина при токе 10С. Этот неоптимизированный элемент сохранил 47% своей начальной емкости после 100 циклов полного заряда и разряда, а кулоновский КПД стабилизировался на уровне 95%. Чтобы получить представление о потере емкости полной ячейки, эффективность циклирования каждого электрода оценивалась независимо относительно электрода сравнения. Было установлено, что емкость катода уменьшается с гораздо большей ско-

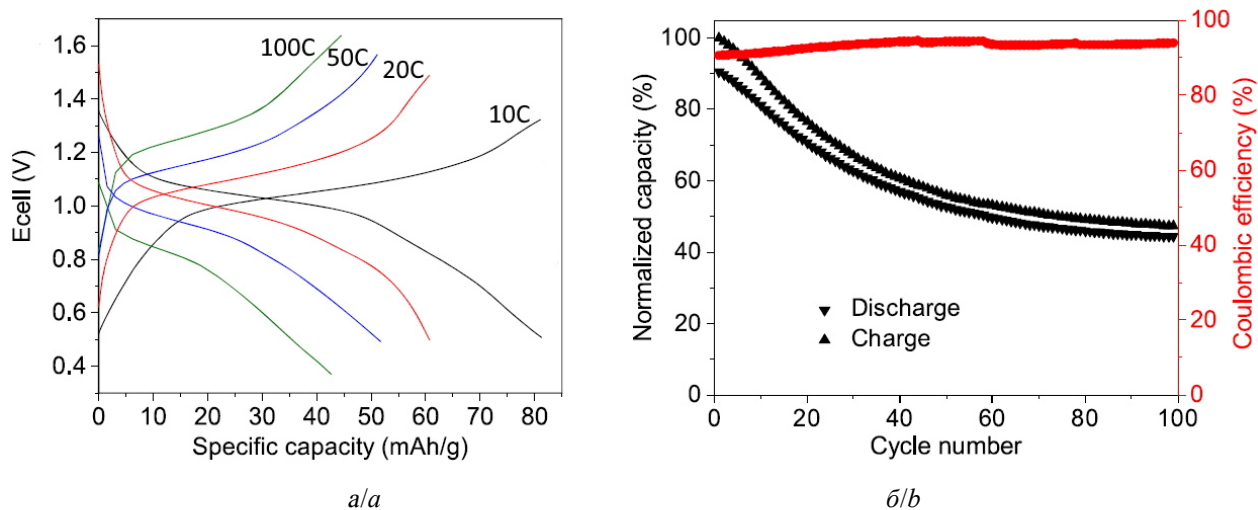


Рис. 13. Характеристики симметричной ализариновой ячейки: *a* – скоростная характеристика симметричного ализаринового элемента при 10, 20, 50 и 100С, удельная емкость основана на общем количестве активного материала ализарина на обоих электродах (223.3 мА/г при 1С); *b* – циклическая стабильность ализариновой ячейки при 10С [31]

Fig. 13. Characteristics of a symmetric Alizarin cell: *a* – the rate performance of the symmetric alizarin cell at 10, 20, 50, and 100C, the specific capacity is based on the total quantity of alizarin active material on both electrodes (223.3 mA/g at 1C); *b* – cycling stability of the alizarin cell at 10C [31]

ростью, чем емкость анода, при циклировании током 10С.

Таким образом, разработан и испытан твердотельный симметричный редокс-элемент на основе ализарина с напряжением 1.04 В и удельной емкостью 163 мА·ч/г при разряде током 10С. Симметричный элемент на основе ализарина сохраняет 45% своей емкости после 100 циклов со 100%-ным разрядом. Разработанная безметалловая батарея потенциально безвредна для окружающей среды. Естественное изобилие и дешевый коммерческий источник электродных материалов обещают низкую стоимость при производстве в больших масштабах. Новый химический состав и простая конструкция ячейки обеспечивают новую платформу для будущей оптимизации, которая может обеспечить существенное снижение затрат и быстрое инженерное развитие. Дальнейшая оптимизация конденсированных хинонов с улучшенным окислительно-восстановительным потенциалом и стабильностью, а также конструктивное совершенствова-

ние ячеек могут дополнительно улучшить характеристики батареи.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Конструкция редокс-проточных батарей обеспечивает значительное преимущество перед твердотельными аккумуляторными батареями за счет разделения энергии и выходной мощности: первая определяется размером бака и концентрацией электролита, вторая – площадью электрода.

В обзоре проведен анализ литературных источников, в которых представлены недавние исследования и разработки в области современных органических редокс-проточных батарей и оценены их преимущества и недостатки по сравнению с ванадиевыми батареями, а также показаны перспективы их дальнейшего развития.

Водные органические окислительно-восстановительные батареи используют водорастворимые органические и металлоорганические окислительно-восстановительные молекулы, состоящие только из доступ-

ных органических соединений. В основном это производные хинона, антрахинона и ализарина. Их высокая растворимость в воде, хорошо разделенные потенциалы окисления-восстановления, практически исключают расщепление воды, стабильность, безопасность и низкая стоимость в масштабах массового производства являются наиболее важными характеристиками для новых водных органических электролитов.

Помимо этого органический подход освобождает окислительно-восстановительную химию от ограничений, связанных с небольшим числом элементарных окислительно-восстановительных пар неорганической природы, которые реально могут быть использованы в проточных редокс-батареях.

Пока органические проточные редокс-батареи все же уступают ванадиевым и другим неорганическим батареям по своим эксплуатационным параметрам. Это сдерживает их развитие в промышленном масштабе. Но результаты, которые продемонстрированы в настоящем обзоре, допускают их дальнейшее усовершенствование и возможную в будущем коммерциализацию.

Гибридные батареи, где используются органические и неорганические матери-

алы, показали довольно хорошие результаты и вполне могут заменить в ближайшей перспективе неорганические редокс-батареи. Оптимизация технических и эксплуатационных параметров, таких как конструкция электрода, мембранный сепаратор, должна привести к значительному улучшению производительности и способствовать достижению высокой плотности мощности.

Перспективным направлением в разработке проточных батарей на основе органических редокс-систем является концепция симметричных батарей, в которых окислительно-восстановительный материал принимает участие как на отрицательном электроде (окисляется), так и на положительном электроде (восстанавливается). Эта методология позволяет создавать твердотельные симметричные редокс-батареи для накопления электроэнергии. Использование же органических веществ в симметричном элементе расширяет ресурсы недорогих окислительно-восстановительных материалов для водных аккумуляторных батарей, а простая конструкция элемента позволит в будущем оптимизировать работу в направлении безопасной, дешевой, легкой и гибкой электроники.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Obama B.* The irreversible momentum of clean energy // *Science*. 2017. Vol. 355. P. 126–129.
2. *Huskinson B., Rugolo J., Mondal S. K., Aziz M. J.* A high power density, high efficiency hydrogen–chlorine regenerative fuel cell with a low precious metal content catalyst // *Energy Environ.* 2012. Vol. 5. P. 8690–8698.
3. *Skyllas-Kazacos M., Chakrabarti M. H., Hajimolana S. A., Mjalli F. S., Saleem M.* Progress in Flow Battery Research and Development // *Journal of the Electrochemical Society*. 2011. Vol. 158, № 8. P. 55–79.
4. *Zhou L., Zhao T. S., An L., Zeng Y. K., Zhu X. B.* Performance of a vanadium redox flow battery with a VANADion membrane // *Applied Energy*. 2016. Vol. 180, № 15. P. 353–359.
5. *Zeng Y. H., Zhao T. S., Zhou X. L., Zeng L., Wei L.* The effects of design parameters on the charge-discharge performance of iron-chromium redox flow batteries // *Applied Energy*. 2016. Vol. 182, № 15. P. 204–209.
6. *Yang J. H., Yang H. S., Ra H. W., Shim J., Jeon J.* Effect of a surface active agent on performance of zinc / bromine redox flow batteries : Improvement in current efficiency and system stability // *Journal of Power Sources*. 2015. Vol. 275. P. 294–297.
7. *Skyllas-Kazacos M., Rychcik M., Robins R. G., Fane A. G., Green M. A.* New All Vanadium Redox Flow Cell // *Journal of the Electrochemical Society*. 1986. Vol. 133, № 5. P. 1057.
8. *Rychcik M., Skyllas-Kazacos M.* Characteristics of a new all-vanadium redox flow battery // *Journal of Power Sources*. 1988. Vol. 22. P. 59–67.
9. *Kazacos M., Cheng M., Skyllas-Kazacos M.* Vanadium redox cell electrolyte optimization studies // *Journal of Applied Electrochemistry*. 1990. Vol. 20. P. 463–467.
10. *Kazacos M., Skyllas-Kazacos M.* Performance Characteristics of Carbon Plastic Electrodes in the All Vanadium Redox Cell // *Journal of the Electrochemical Society*. 1989. Vol. 136, № 9. P. 2759–2760.
11. *Shah A. A., Al-Fetlawi H., Walsh F. C.* Modelling the effects of oxygen evolution in the all-vanadium

- redox flow battery // *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55. P. 3192–3205.
12. Zeng Y. K., Zhao T. S., Zhou X. L., Zou J., Ren Y. H. A hydrogen-ferric ion rebalance cell operating at low hydrogen concentrations for capacity restoration of ironchromium redox flow batteries // *Journal of Power Sources*. 2017. Vol. 352. P. 77–82.
13. Leung P., Li X., Ponce de León C., Berlouis L., John Low C. T., Walsh F. C. Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage // *RSC Advances*. 2012. Vol. 2, № 27. P. 10125–10156.
14. Wu M. C., Zhao T. S., Wei L., Jiang H. R., Zhang R. H. Improved electrolyte for zinc-bromine flow batteries // *Journal of Power Sources*. 2018. Vol. 384. P. 232–239.
15. Xu Y., Wen Y., Chenga J., Yanga Y., Xie Z., Cao G. Novel organic redox flow batteries using soluble quinonoid compounds as positive materials // *Non-Grid-Connected Wind Power and Energy Conference, IEEE Publication*. 2009. Vol. 13. P. 24–26.
16. Huskinson B., Marshak M. P., Aziz M. J., Suh C., Er S., Gerhardt M. R., Galvin C. J., Chen X. A metal-free organic–inorganic aqueous flow battery // *LETTER*. 2014. Vol. 505, № 7482. P. 195–198.
17. Perry M. L., Darling R. M., Zaffou R. High Power Density Redox Flow Battery Cells // *ECS Transactions*. 2013. Vol. 53, № 7. P. 7–16.
18. Song Y., Buettner G. R. Thermodynamic and kinetic considerations for the reaction of semiquinone radicals to form superoxide and hydrogen peroxide // *Free Radical Biology & Medicine*. 2010. Vol. 49, № 6. P. 919–962.
19. Chen Q., Gerhardt M., Hartle L., Aziz M. J. A Quinone-bromide Flow Battery with 1 W/cm<sup>2</sup> Power Density // *Journal of the Electrochemical Society*. 2016. Vol. 163, № 1. P. 5010–5019.
20. Lin K., Chen Q., Gerhardt M., Tong L., Kim S., Eisenach L., Valle A. Alkaline quinone flow battery // *Science*. 2015. Vol. 349, № 6255. P. 1529–1532.
21. Yang Z., Tong L., Tabor D., Beh E., Goulet M., Aziz M., Gordon R. Alkaline Benzoquinone Aqueous Flow Battery for Large-Scale Storage of Electrical Energy // *Science Advances News*. 2017. Vol. 8, № 8. P. 8–17.
22. Leung P., Shah A. A., Sanz L., Flox C., Morante J. R., Xu Q., Mohamed M. R. Recent developments in organic redox flow batteries: A critical review // *Journal of Power Sources*. 2017. Vol. 360. P. 243–283.
23. Kwabi D. G., Ji Y., Aziz M. J. Electrolyte Lifetime in Aqueous Organic Redox Flow Batteries: A Critical Review // *Chemical Reviews*. 2020. Vol. 120, № 14. P. 6467–6489.
24. Yang B., Hooper-Burkhardt L. E., Wang F., Surya Prakash G. K., Narayanan S. R. An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-Scale Electrical Energy Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples // *Journal of the Electrochemical Society*. 2014. Vol. 161, № 9. P. 1371–1380.
25. Aspuru-Guzik A., Er S., Suh C., Marshak M., Aspuru-Guzik A. Computational design of molecules for an all-quinone redox flow // *Chemical Science*. 2015. Vol. 6. P. 885–893.
26. Yang B., Hooper-Burkhardt L. E., Krishnamoorthy S., Murali A., Surya Prakash G. K., Narayanan S. R. High-Performance Aqueous Organic Flow Battery with Quinone-Based Redox Couples at Both Electrodes // *Journal of the Electrochemical Society*. 2016. Vol. 163, № 7. P. 1442–1449.
27. Potash R. A., McKone J. R., Conte S., Abreuña H. D. On the benefits of a symmetric redox flow battery // *Journal of the Electrochemical Society*. 2016. Vol. 163, № 3. P. 338–344.
28. Suga T., Sugita S., Ohshiro H., Oyaizu K., Nishide H. *p*- and *n*-Type bipolar redox-active radical polymer: Toward totally organic polymer-based rechargeable devices with variable configuration // *Advanced Materials*. 2011. Vol. 23, № 6. P. 751–754.
29. Gao H., Goodenough J. B. An aqueous symmetric sodium-ion battery with NASICON-structured Na<sub>3</sub>MnTi(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> // *Angewandte Chemie International Edition*. 2016. Vol. 128, № 41. P. 12960–12964.
30. Ma T., Pan Z., Miao L., Chen C., Han M., Shang Z., Chen J. Porphyrin-based symmetric redox-flow batteries towards coldclimate energy storage // *Angewandte Chemie International Edition*. 2018. Vol. 130, № 12. P. 3212–3216.
31. Tong L., Jing Y., Gordon R., Aziz M. J. Symmetric All-Quinone Aqueous Battery // *ACS Applied Energy Materials*. 2019. Vol. 2. P. 4016–4021.
32. Ji Y., Goulet M.-A., Pollack D. A., Kwabi D. G., Jin S., Porcellinis D., Kerr E. F., Gordon R. G., Aziz M. J. A phosphonatefunctionalized quinone redox flow battery at near-neutral pH with record capacity retention rate // *Advanced Energy Materials*. 2019. Vol. 9, № 12. P. 1900039.
33. Gerhardt M. R., Tong L., Gómez-Bombarelli R., Chen Q., Marshak M. P., Galvin C. J., Aspuru-Guzik A., Gordon R. G., Aziz M. J. Anthraquinone derivatives in aqueous flow batteries // *Advanced Energy Materials*. 2017. Vol. 7, № 8. P. 1601488.
34. Kwabi D. G., Lin K., Ji Y., Kerr E. F., Goulet M.-A., De Porcellinis D., Tabor D. P., Pollack D. A., Aspuru-Guzik A., Gordon R. G., Aziz M. J. Alkaline quinone flow battery with long lifetime at pH 12 // *Joule*. 2018. Vol. 2, № 9. P. 1894–1906.
35. Bien H. S., Stawitz J., Wunderlich K. Anthraquinone Dyes and Intermediates // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. Vol. 3. P. 514–573.
36. Carretero-González J., Castillo-Martínez E., Armand M. Highly water-soluble three-redox state organic dyes as bifunctional analytes // *Energy & Environmental Science*. 2016. Vol. 9, № 11. P. 3521–3530.
37. Yamamoto N., Kubozono T., Kinoshita Y. Mechanism for oxidative decomposition of anthraquinone dye with hydrogen peroxide // *Journal of Oleo Science*. 2011. Vol. 50, № 6. P. 507–513.

REFERENCES

1. Obama B. The irreversible momentum of clean energy. *Science*, 2017, vol. 355, pp. 126–129.
2. Huskinson B., Rugolo J., Mondal S. K., Aziz M. J. A high power density, high efficiency hydrogen–chlorine regenerative fuel cell with a low precious metal content catalyst. *Energy Environ*, 2012, vol. 5, pp. 8690–8698.
3. Skyllas-Kazacos M., Chakrabarti M. H., Hajimolana S. A., Mjalli F. S., Saleem M. Progress in Flow Battery Research and Development. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, vol. 158, no. 8, pp. 55–79.
4. Zhou L., Zhao T. S., An L., Zeng Y. K., Zhu X. B. Performance of a vanadium redox flow battery with a VANADion membrane. *Applied Energy*, 2016, vol. 180, no. 15, pp. 353–359.
5. Zeng Y. H., Zhao T. S., Zhou X. L., Zeng L., Wei L. The effects of design parameters on the charge-discharge performance of iron-chromium redox flow batteries. *Applied Energy*, 2016, vol. 182, no. 15, pp. 204–209.
6. Yang J. H., Yang H. S., Ra H. W., Shim J., Jeon J. Effect of a surface active agent on performance of zinc / bromine redox flow batteries: Improvement in current efficiency and system stability. *Journal of Power Sources*, 2015, vol. 275, pp. 294–297.
7. Skyllas-Kazacos M., Rychcik M., Robins R. G., Fane A. G., Green M. A. New All Vanadium Redox Flow Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 1986, vol. 133, no. 5, pp. 1057.
8. Rychcik M., Skyllas-Kazacos M. Characteristics of a new all-vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 1988, vol. 22, pp. 59–67.
9. Kazacos M., Cheng M., Skyllas-Kazacos M. Vanadium redox cell electrolyte optimization studies. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1990, vol. 20, pp. 463–467.
10. Kazacos M., Skyllas-Kazacos M. Performance Characteristics of Carbon Plastic Electrodes in the All Vanadium Redox Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 1989, vol. 136, no. 9, pp. 2759–2760.
11. Shah A. A., Al-Fetlawi H., Walsh F. C. Modelling the effects of oxygen evolution in the all-vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, pp. 3192–3205.
12. Zeng Y. K., Zhao T. S., Zhou X. L., Zou J., Ren Y. H. A hydrogen-ferric ion rebalance cell operating at low hydrogen concentrations for capacity restoration of ironchromium redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 2017, vol. 352, pp. 77–82.
13. Leung P., Li X., Ponce de León C., Berlouis L., John Low C. T., Walsh F. C. Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage. *RSC Advances*, 2012, vol. 2, no. 27, pp. 10125–10156.
14. Wu M. C., Zhao T. S., Wei L., Jiang H. R., Zhang R. H. Improved electrolyte for zinc-bromine flow batteries. *Journal of Power Sources*, 2018, vol. 384, pp. 232–239.
15. Xu Y., Wen Y., Chenga J., Yanga Y., Xie Z., Cao G. Novel organic redox flow batteries using soluble quinonoid compounds as positive materials. *Non-Grid-Connected Wind Power and Energy Conference, IEEE Publication*, 2009, vol. 13, pp. 24–26.
16. Huskinson B., Marshak M. P., Aziz M. J., Suh C., Er S., Gerhardt M. R., Galvin C. J., Chen X. A metal-free organic–inorganic aqueous flow battery. *LETTER*, 2014, vol. 505, no. 7482, pp. 195–198.
17. Perry M. L., Darling R. M., Zaffou R. High Power Density Redox Flow Battery Cells. *ECS Transactions*, 2013, vol. 53, no. 7, pp. 7–16.
18. Song Y., Buettner G. R. Thermodynamic and kinetic considerations for the reaction of semiquinone radicals to form superoxide and hydrogen peroxide. *Free Radical Biology & Medicine*, 2010, vol. 49, no. 6, pp. 919–962.
19. Chen Q., Gerhardt M., Hartle L., Aziz M. J. A Quinone-bromide Flow Battery with 1 W/cm<sup>2</sup> Power Density. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, vol. 163, no. 1, pp. 5010–5019.
20. Lin K., Chen Q., Gerhardt M., Tong L., Kim S., Eisenach L., Valle A. Alkaline quinone flow battery. *Science*, 2015, vol. 349, no. 6255, pp. 1529–1532.
21. Yang Z., Tong L., Tabor D., Beh E., Goulet M., Aziz M., Gordon R. Alkaline Benzoquinone Aqueous Flow Battery for Large-Scale Storage of Electrical Energy. *Science Advances News*, 2017, vol. 8, no. 8, pp. 8–17.
22. Leung P., Shah A. A., Sanz L., Flox C., Morante J. R., Xu Q., Mohamed M. R. Recent developments in organic redox flow batteries: A critical review. *Journal of Power Sources*, 2017, vol. 360, pp. 243–283.
23. Kwabi D. G., Ji Y., Aziz M. J. Electrolyte Lifetime in Aqueous Organic Redox Flow Batteries: A Critical Review. *Chemical Reviews*, 2020, vol. 120, no. 14, pp. 6467–6489.
24. Yang B., Hooper-Burkhardt L. E., Wang F., Surya Prakash G. K., Narayanan S. R. An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-Scale Electrical Energy Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, vol. 161, no. 9, pp. 1371–1380.
25. Aspuru-Guzik A., Er S., Suh C., Marshak M., Aspuru-Guzik A. Computational design of molecules for an all-quinone redox flow. *Chemical Science*, 2015, vol. 6, pp. 885–893.
26. Yang B., Hooper-Burkhardt L. E., Krishnamoorthy S., Murali A., Surya Prakash G. K., Narayanan S. R. High-Performance Aqueous Organic Flow Battery with Quinone-Based Redox Couples at Both Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, vol. 163, no. 7, pp. 1442–1449.

27. Potash R. A., McKone J. R., Conte S., Abruña H. D. On the benefits of a symmetric redox flow battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, vol. 163, no. 3, pp. 338–344.
28. Suga T., Sugita S., Ohshiro H., Oyaizu K., Nishide H. *p*- and *n*-Type bipolar redox-active radical polymer: Toward totally organic polymer-based rechargeable devices with variable configuration. *Advanced Materials*, 2011, vol. 23, no. 6, pp. 751–754.
29. Gao H., Goodenough J. B. An aqueous symmetric sodium-ion battery with NASICON-structured  $\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$ . *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, vol. 128, no. 41, pp. 12960–12964.
30. Ma T., Pan Z., Miao L., Chen C., Han M., Shang Z., Chen J. Porphyrin-based symmetric redox-flow batteries towards coldclimate energy storage. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, vol. 130, no. 12, pp. 3212–3216.
31. Tong L., Jing Y., Gordon R., Aziz M. J. Symmetric All-Quinone Aqueous Battery. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, vol. 2, pp. 4016–4021.
32. Ji Y., Goulet M.-A., Pollack D. A., Kwabi D. G., Jin S., Porcellinis D., Kerr E. F., Gordon R. G., Aziz M. J. A phosphonatefunctionalized quinone redox flow battery at near-neutral pH with record capacity retention rate. *Advanced Energy Materials*, 2019, vol. 9, no. 12, pp. 1900039.
33. Gerhardt M. R., Tong L., Gómez-Bombarelli R., Chen Q., Marshak M. P., Galvin C. J., Aspuru-Guzik A., Gordon R. G., Aziz M. J. Anthraquinone derivatives in aqueous flow batteries. *Advanced Energy Materials*, 2017, vol. 7, no. 8, pp. 1601488.
34. Kwabi D. G., Lin K., Ji Y., Kerr E. F., Goulet M.-A., De Porcellinis D., Tabor D. P., Pollack D. A., Aspuru-Guzik A., Gordon R. G., Aziz M. J. Alkaline quinone flow battery with long lifetime at pH 12. *Joule*, 2018, vol. 2, no. 9, pp. 1894–1906.
35. Bien H. S., Stawitz J., Wunderlich K. Anthraquinone Dyes and Intermediates. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Wiley-VCH, 2012, vol. 3, pp. 514–573.
36. Carretero-González J., Castillo-Martínez E., Armand M. Highly water-soluble three-redox state organic dyes as bifunctional analytes. *Energy & Environmental Science*, 2016, vol. 9, no. 11, pp. 3521–3530.
37. Yamamoto N., Kubozono T., Kinoshita Y. Mechanism for oxidative decomposition of anthraquinone dye with hydrogen peroxide. *Journal of Oleo Science*, 2011, vol. 50, no. 6, pp. 507–513.

---

Поступила в редакцию 25.02.2021 / После рецензирования 25.03.2021 / Принята 15.04.2012  
Received 25.02.2021 / Revised 25.03.2021 / Accepted: 15.04.2012

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 2. С. 86–95

*Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 2, pp. 86–95

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-86-95>

Научная статья  
УДК 544.6.018.2

## КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ И АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ДЛЯ ГИБРИДНЫХ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

А. В. Десятов<sup>1</sup>, А. В. Асеев<sup>2</sup>, М. Ю. Чайка<sup>2</sup>, В. В. Емец<sup>3</sup>, В. В. Беседин<sup>2</sup>, А. Ю. Крюков<sup>1✉</sup>,  
А. Н. Морозов<sup>1</sup>, Е. В. Булавина<sup>2</sup>, А. В. Денисенко<sup>2</sup>, Н. А. Шибанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева  
Россия, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

<sup>2</sup>ООО «Глобал СО»

Россия, 141407, г. Химки, Московская обл., Нагорное шоссе, д. 2

<sup>3</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук  
Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

**Десятов Андрей Викторович**, доктор технических наук, профессор кафедры промышленной экологии,  
<https://orcid.org/0000-0002-4570-7427>, [avdesyatov@mail.ru](mailto:avdesyatov@mail.ru)

**Асеев Антон Владимирович**, заместитель генерального директора по организационным вопросам,  
<https://orcid.org/0000-0002-3377-5182>, [global.aav@gmail.com](mailto:global.aav@gmail.com),

**Чайка Михаил Юрьевич**, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник,  
<https://orcid.org/0000-0001-9335-2133>, [muchaika@mail.ru](mailto:muchaika@mail.ru)

**Емец Виктор Владимирович**, доктор химических наук, главный научный сотрудник,  
<https://orcid.org/0000-0003-2746-449X>, [Victoremets@mail.ru](mailto:Victoremets@mail.ru)

**Беседин Владимир Викторович**, инженер-технолог,  
<https://orcid.org/0000-0001-8008-765X>, [vl.besed@gmail.com](mailto:vl.besed@gmail.com)

**Крюков Александр Юрьевич**<sup>✉</sup>, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии,  
<https://orcid.org/0000-0001-7292-0373>, [akryukov@muctr.ru](mailto:akryukov@muctr.ru)

**Морозов Александр Николаевич**, кандидат химических наук, главный специалист центра коллективного пользования, <https://orcid.org/0000-0003-0326-7088>, [imoro3ob@gmail.com](mailto:imoro3ob@gmail.com)

**Булавина Екатерина Владимировна**, научный сотрудник,  
<https://orcid.org/0000-0002-7241-9404>, [katebulavina@gmail.com](mailto:katebulavina@gmail.com)

**Денисенко Андрей Викторович**, младший научный сотрудник,  
<https://orcid.org/0000-0003-1162-7493>, [andreydenisenko92@gmail.com](mailto:andreydenisenko92@gmail.com)

**Шибанов Николай Александрович**, инженер 2-й категории, <https://orcid.org/0000-0003-1759-4549>,  
[nat-strange@yandex.ru](mailto:nat-strange@yandex.ru)

**Аннотация.** Проведено исследование структуры и удельных электрохимических характеристик смесового катодного материала на основе молотого  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC111) и высокопористого активированного угля УЭС-8В. Смесовой материал, содержащий 35 мас. % NMC111 и 65 мас. % УЭС-8В (в расчете на массу активных материалов), обладает удельной ёмкостью на ~70% выше по сравнению с катодным материалом на основе чистого угля УЭС-8В. Показано, что при циклировании литий-ионного суперконденсатора с катодом на основе указанного смесового материала при высоких плотностях тока не происходит значительных изменений электрохимических характеристик материала. Продемонстрировано, что такой тип катодного материала обладает двумя преимуществами: при низких плотностях тока он проявляет зарядно-разрядные свойства катодного материала литий-ионного аккумулятора с высокой удельной энергией, а при высоких плотностях тока – функционирует как материал суперконденсатора с высокой удельной мощностью.

**Ключевые слова:** активированный уголь УЭС-8В,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC111), гибридный катодный материал, литий-ионный суперконденсатор, удельная емкость, удельная энергия



**Для цитирования:** Десятов А. В., Асеев А. В., Чайка М. Ю., Емец В. В., Беседин В. В., Крюков А. Ю., Морозов А. Н., Булавина Е. В., Денисенко А. В., Шибанов Н. А. Катодный материал на основе  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  и активированного угля для гибридных накопителей энергии // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 2. С. 86–95. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-86-95>

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

Article

## Cathode material based on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ and activated carbon for hybrid energy storage

A. V. Desyatov<sup>1</sup>, A. V. Aseev<sup>2</sup>, M. Yu. Chaika<sup>2</sup>, V. V. Emets<sup>3</sup>, V. V. Besedin<sup>1</sup>, A. Yu. Kryukov<sup>1</sup>✉,  
A. N. Morozov<sup>1</sup>, E. V. Bulavina<sup>2</sup>, A. V. Denisenko<sup>2</sup>, N. A. Shibanov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Mendeleev University of Chemical Technology of Russia  
9 Miusskaya sq., Moscow 125047, Russia

<sup>2</sup>ООО “Global SO”

2 Nagornoe sh., Himki Moscow Region 141407, Russia

<sup>3</sup>Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences  
31 bld. 4, Leninsky prospect, Moscow 119071, Russia

Andrey V. Desyatov, <https://orcid.org/0000-0002-4570-7427>, [avdesyatov@mail.ru](mailto:avdesyatov@mail.ru)

Anton V. Aseev, <https://orcid.org/0000-0002-3377-5182>, [global.aav@gmail.com](mailto:global.aav@gmail.com)

Mikhail Yu. Chaika, <https://orcid.org/0000-0001-9335-2133>, [mychaika@mail.ru](mailto:mychaika@mail.ru)

Victor V. Emets, <https://orcid.org/0000-0003-2746-449X>, [Victoremets@mail.ru](mailto:Victoremets@mail.ru)

Vladimir V. Besedin, <https://orcid.org/0000-0001-8008-765X>, [vl.besed@gmail.com](mailto:vl.besed@gmail.com)

Alexandr Yu. Kryukov✉, <https://orcid.org/0000-0001-7292-0373>, [akryukov@muctr.ru](mailto:akryukov@muctr.ru)

Alexandr N. Morozov, <https://orcid.org/0000-0003-0326-7088>, [imopo3ob@gmail.com](mailto:imopo3ob@gmail.com)

Ekaterina V. Bulavina, <https://orcid.org/0000-0002-7241-9404>, [katebulavina@gmail.com](mailto:katebulavina@gmail.com)

Andrey V. Denisenko, <https://orcid.org/0000-0003-1162-7493>, [andreydenisenko92@gmail.com](mailto:andreydenisenko92@gmail.com)

Nikolay A. Shibanov, <https://orcid.org/0000-0003-1759-4549>, [nat-strange@yandex.ru](mailto:nat-strange@yandex.ru)

**Abstract.** The structure and specific electrochemical characteristics of a mixed cathode material based on ground  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC111) and highly porous activated carbon YEC-8B were studied. The mixed material containing 35 wt. % NMC111 and 65 wt. % YEC-8B (based on the mass of active materials), has a specific capacity ~70% higher in comparison with the cathode material based on pure coal YEC-8B. It was shown that while cycling a lithium-ion supercapacitor with a cathode based on this mixed material at high current densities, no significant changes took place in the electrochemical characteristics of the material. It was demonstrated that this type of cathode material has two advantages: at low current densities it displays the charge-discharge properties of the cathode material of a lithium-ion battery with high specific energy, and at high current densities, it functions as a material of a supercapacitor with high specific power.

**Keywords:** activated carbon YEC-8B,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC111), hybrid cathode material, lithium ion supercapacitor, specific capacity, specific energy

**For citation:** Desyatov A. V., Aseev A. V., Chaika M. Yu., Emets V. V., Besedin V. V., Kryukov A. Yu., Morozov A. N., Bulavina E. V., Denisenko A. V., Shibanov N. A. Cathode material based on  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  and activated carbon for hybrid energy storage. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 2, pp. 86–95 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-86-95>

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

## ВВЕДЕНИЕ

Низкая удельная мощность (< 1000 Вт/кг), малый срок службы (< 4000 циклов заряд-разряд) литий-ионных аккумуля-

торов (ЛИА) и недостаточная удельная энергия суперконденсаторов (СК, 5–10 Вт·ч/кг) ограничивают возможности их дальнейшего развития в электроэнергетике и смежных с ней областях. По этой причине ведётся

непрерывная разработка новых электрохимических накопителей энергии (ЭНЭ), которые могли бы сочетать в себе преимущества ЛИА и СК.

Одним из предлагаемых типов накопителей, способных преодолеть недостатки ЛИА и СК, являются литий-ионные суперконденсаторы (ЛИСК) [1]. ЛИСК интересны тем, что обладают повышенной удельной мощностью и большим количеством заряд-разрядных циклов по сравнению с ЛИА, а также более высокой удельной энергией по сравнению с СК. Типичный ЛИА состоит из катода, содержащего химически связанный литий (сложные оксиды или фосфаты *d*-металлов и лития), сепаратора, электролита и анода (графит, Si/C, оксиды металлов) [2]. В процессе заряда или разряда ионы Li<sup>+</sup> перемещаются между положительным и отрицательным электродами, что сопровождается внедрением и экстракцией лития в кристаллическую решетку активного материала электродов. СК в зависимости от механизма накопления заряда можно разделить на псевдоконденсаторы (ПК) и двойнослойные электрохимические конденсаторы (ДСК) [3]. Энергия в ПК накапливается за счёт быстрых окислительно-восстановительных реакций на поверхности электродных материалов, таких как оксиды, сульфиды металлов и проводящие полимеры. В ДСК энергия накапливается за счёт заряжения двойного электрического слоя, образующегося при быстрой электростатической адсорбции-десорбции ионов на поверхности пористых углеродных материа-

лов с высокой удельной площадью поверхности (активированный уголь, графен, углеродные нанотрубки). ЛИСК является накопителем энергии, в котором сочетается положительный электрод ДСК и отрицательный электрод ЛИА [4–7]. Благодаря данной конфигурации недостатки СК и ЛИА нивелируются (табл. 1). ЛИСК обычно делят на условные виды по типу используемых электродных материалов: полностью углеродные, неуглеродные и гибридные [8].

Гибридные ЛИСК могут быть созданы по внутренней последовательной или параллельной схеме [9]. Гибридные накопители с внутренней последовательной схемой также называются несимметричными гибридными литий-ионными конденсаторами (ГЛИСК) [7, 10].

Для изготовления смесевых катодов ГЛИСК с целью повышения емкости используются различные сложные соединения лития, такие как LiCoO<sub>2</sub> [11], LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [12] и проч. в смеси с различными высокопористыми активированными углями. В литературе до текущего времени не было исследований, посвящённых использованию материала со слоистой структурой LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> в составе смесевого катода ГЛИСК. В качестве активного вещества анода при этом могут использоваться Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, графит или гиперплотный углерод. Среди них наиболее привлекательным представляется графит благодаря своему низкому отрицательному потенциалу внедрения-экстракции лития и высокой удельной ёмкости [10]. В настоящий момент до-

Таблица 1 / Table 1

Некоторые параметры ЛИА, СК и ЛИСК [1]

Some parameters of Li-ion batteries, supercapacitors and Li-ion supercapacitors [1]

Источник тока	Параметры			
	Срок службы, циклы	Рабочее напряжение, В	Удельная энергия, Вт·ч/кг	Удельная мощность, Вт/кг
ЛИА	< 4000	4.2 ÷ 4.35	150 ÷ 200	< 1000
ЛИСК	> 10000	3.8 ÷ 4.0	~100	1000 ÷ 4000
ДСК	> 100000	2.5 ÷ 2.7	5 ÷ 10	> 10000

ступно относительно небольшое количество исследований, посвящённых ГЛИСК с внутренней параллельной схемой [7, 11–19].

В данном исследовании были изготовлены смесевые катодные материалы на основе молотого  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC111) и высокопористого активированного угля УЕС-8В (АУ). Структура электродов была охарактеризована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Были проведены исследования электрохимических свойств данного материала в составе положительного электрода гибридного элемента ГЛИСК с анодом на основе графита. Были получены значения рабочих характеристик данного ГЛИСК: обратимой разрядной ёмкости, удельной энергии и циклической стабильности. Проведено сравнение характеристик ГЛИСК и ЛИСК производства ООО «Глобал СО».

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### *Изготовление электродной массы для катодов ЛИСК и ГЛИСК*

Электродная масса катода ЛИСК включала 88.4 мас. % активированного угля (АУ) «УЕС-8В» (ООО «Станко-Интер», Россия), 5.5 мас. % политетрафторэтилена (ПТФЭ) в качестве связующего и 6.1 мас. % сажи ТОВ-S-16 «Super P» (ООО «Станко-Интер», Россия) в качестве электропроводящей добавки. Для приготовления углеродной массы сажу ТОВ-S-16 «Super P» диспергировали в изопропиловом спирте (ИПС, ХЧ, ЗАО «ЭКОС-1», Россия) до получения однородной массы при помощи верхнеприводной мешалки при скорости вращения 800 об./мин. Затем к полученной суспензии добавляли соответствующее количество АУ «УЕС-8В», после чего подвергли диспергированию в вакуумном смесителе на скорости 1200 об./мин в течение 3 часов. Далее в полученную суспензию вводили ПТФЭ (массовая доля сухого вещества 57.5%, АО «ГалоПолимер», Россия) и смешивали в вакуумном смесителе на скорости 550 об./мин в течение 3 часов.

Электродная масса катода ГЛИСК дополнительно включала 35 мас. % NMC111 ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , Xiamen TOB New Energy Technology CO., LTD, Китай) в расчете на массу активных материалов (смеси NMC и УЕС-8В). Порошок  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  смешивали с ИПС в соотношении 1 : 1 по массе в агатовой чаше вместимостью 125 см<sup>3</sup> и размалывали с агатовыми шарами на скорости 400 об./мин в планетарной шаровой мельнице Retsch PM200 в течение 10 часов. Полученную смесь сушили на воздухе в течение ночи при 70°C. Затем соответствующее количество порошка NMC111 смешивали с углеродной массой положительного электрода ЛИСК при помощи лабораторной ножевой мельницы. Изготовление электродной ленты осуществляли на ракельной установке.

### *Изготовление катодов*

Катоды были изготовлены путём напрессовывания электродной ленты на основе АУ (для ЛИСК) и на основе NMC/АУ (для ГЛИСК) на алюминиевую сетку толщиной 20 мкм (Dexmet Corp., Великобритания), покрытую слоем электропроводящего адгезива, состоящего из сажи и ПВХ в соотношении 2 : 3 по массе.

Толщина активного слоя (без учёта токоподвода) полученных катодов ЛИСК составила 210 мкм (12.5 мг/см<sup>2</sup>), катодов ГЛИСК – 280 мкм (22.5 мг/см<sup>2</sup>). Готовые катоды сушили в вакуумном шкафу при 120°C в течение 24 ч.

### *Изготовление анодов и вспомогательных электродов*

Для изготовления анодов использовали смесь 92% графита Т-S360 (ООО «Станко-Интер», Россия), 2% сажи и 6% ПВДФ (ООО «Станко-Интер», Россия) в N-метилпирролидоне (хч, «Компонент-Реактив», Россия). Указанную смесь наносили при помощи ракеля на обе стороны медной сетки толщиной 30 мкм (Dexmet Corp., Великобритания), с обеих сторон покры-

той слоем электропроводящего адгезива, состоящего из сажи и ПВХ в соотношении 2 : 3 по массе. Толщина активного слоя (без учёта токоподвода) анода ЛИСК составила 44 мкм (7 мг/см<sup>2</sup>), ГЛИСК – 140 мкм (22 мг/см<sup>2</sup>). Готовые аноды сушили в вакуумном шкафу при 120°C в течение 24 ч.

Вспомогательные литиевые электроды были изготовлены путём напрессовки литиевой фольги (толщина 60 мкм, ООО «Станко-Интер», Россия) на токоподвод из медной фольги толщиной 17 мкм.

### *Формированиеборок*

Размер активной области катодов составил 98 x 98 мм, размер анодов – 100 x 100 мм. В качестве электролита использовали раствор LiPF<sub>6</sub> с концентрацией 1.2 моль/л в смеси 50% этиленкарбоната и 50% диметилкарбоната (ООО «Станко-Интер», Россия) по массе. Сепаратор марки «PP20» толщиной 30 мкм (ООО «Станко-Интер», Россия) перед применением сушили при 40°C в течение 12 часов в вакуумном шкафу.

Элементы были собраны в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона путём совмещения одного двухстороннего анода, сепаратора, двух односторонних катодов, сепаратора и одного вспомогательного электрода с дополнительным токосъёмником из медной фольги толщиной 9 мкм.

### *Исследование структуры электродов*

Микроструктуру электродов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-6510LV («JEOL», Япония) в центре коллективного пользования им. Д. И. Менделеева. Микрофотографии образцов снимали в режиме детектирования вторичных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ.

### *Методика испытаний*

Для проведения предварительного литирования анода первый цикл заряда ЛИСК

проводился током 5 мА/Г<sub>графита</sub> и заканчивался при достижении заряда 250 мАх × ч/Г<sub>графита</sub>. Напряжение элемента после завершения литирования составило 3.1 В. Первый цикл заряда ГЛИСК проводился током 10 мА/Г<sub>графита</sub> и заканчивался при достижении заряда 180 мА·ч/Г<sub>графита</sub>. Напряжение элемента после завершения литирования составило 3.1 В. Предварительное литирование анодов осуществляли с помощью литиевого электрода. ЛИСК и ГЛИСК циклировали в области потенциалов 3.0–4.2 В, используя ток заряда/разряда 50, 100, 150, 200, 300, 400 мА/Г<sub>графита</sub>, при комнатной температуре. Исследования проводились на потенциостате «P-150X Elins» (Черноголовка Моск. обл., Россия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены микрофотографии СЭМ участков поверхности электродов.

Видно, что текстура электродов, полученных из различных активных материалов, имеет значительные отличия. Поверхность электрода из АУ УЕС-8В (рис. 1, а) имеет макропористую структуру из достаточно плотно упакованных полидисперсных частиц угля размером от 1.5 до 17 мкм. В связи с тем, что частицы АУ обладают неправильной формой, между ними формируется большое количество крупных пустот. В текстуре поверхности электрода из NMC111 (рис. 1, б) просматривается образование еще более крупных пустот, что обусловлено большим размером частиц NMC111. Согласно данным СЭМ размер частиц NMC111 варьируется в пределах от 8 до 27 мкм, что почти в два раза больше распределения частиц по размерам в порошке АУ УЕС-8В. Введение более крупных частиц добавки NMC111 в основную массу на основе АУ УЕС-8В способствовало увеличению пространства между частицами и, как следствие, увеличению макропористости электрода, что негативно сказывается на удельных характеристиках ГЛИСК. Кроме того, в таком электроде распределение частиц NMC111 по объе-

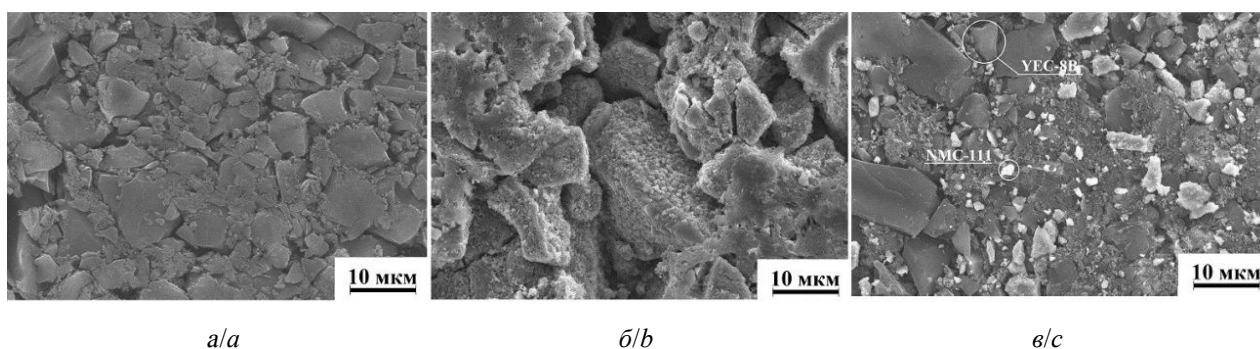


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ участков поверхности электродов, изготовленных из различных активных материалов: *a* – уголь YEC-8B; *b* – NMC111; *c* – смесь YEC-8B и 35% молотого NMC111

Fig. 1. SEM micrographs of electrode made of various active materials: *a* – YEC-8B; *b* – NMC111; *c* – a mixture of YEC-8B and 35% NMC111 (ground)

му является неравномерным. Для достижения более равномерного пространственного распределения компонентов смеси частицы NMC111 должны иметь размер меньше, чем частицы основного компонента электрода. Для этого исходный NMC111 подвергали длительному размолу. Как видно из рис. 1, *в*, текстура поверхности смешанного электрода, изготовленного на основе АУ YEC-8B и 35% молотого NMC111, представляет собой весьма плотную структуру, в которой практически отсутствуют пустоты между зёрнами. Видно, что измельчение исходного порошка NMC111 привело к его равномерному распределению между более крупными зёрнами АУ.

Работоспособность смешанного электрода с молотым NMC111 исследовали в составе ГЛИСК с отрицательным электродом на основе графита Т-S360. Зарядно-разрядные характеристики ГЛИСК в диапазоне напряжений от 3.00 до 4.20 В, полученные в гальваностатическом режиме при плотности тока 100 мА/Г<sub>графита</sub>, показаны на рис. 2. Видно, что при напряжении ГЛИСК меньше 3.8 В основной вклад в ёмкость вносит АУ. В интервале напряжений 3.8–4.2 В появляются две волны с большим зарядом, связанные с вкладом ёмкости NMC. Сопоставление показывает, что смешанной катодный материал, содержащий 35 мас. % NMC111 и 65 мас. % YEC-8B, обладает удельной ёмкостью на ~70% выше, чем катодный материал на основе чистого АУ (табл. 2).

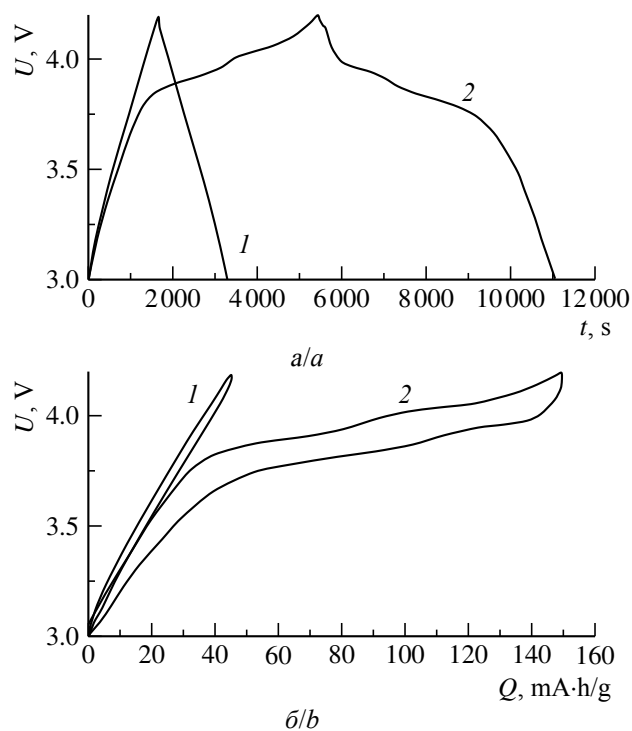


Рис. 2. Зарядно-разрядные характеристики ГЛИСК в диапазоне напряжений 3.00–4.20 В при постоянной плотности тока 100 мА/Г<sub>графита</sub> (0.3С): *a* – зависимость напряжения  $U$ , В от времени  $t$ , с; *b* – зависимость напряжения  $U$ , В от ёмкости  $Q$ , мА·ч/г; 1 – ЛИСК (100 мА/г гр АУ-гр (2С)), 2 – ГЛИСК (100 мА/г гр (0.7С))

Fig. 2. Charge-discharge characteristics of hybrid Li-ion supercapacitor in the voltage range of 3.00–4.20 V at a constant current density of 100 mA/g of graphite (0.3C): *a* – the dependence of the voltage  $U$ , V on the time  $t$ , s; *b* – the dependence of the voltage  $U$ , V on the capacitance  $Q$ , mA·h/g; 1 – Lithium ion supercapacitor (100 mA/g of graphite activated carbon-graphite (2C)), 2 – hybrid lithium ion supercapacitor (100 mA/g of graphite (0.7C))

Таблица 2 / Table 2

Зависимость основных удельных характеристик элементов от плотности тока  
Dependence of the main specific characteristics of the elements on the current density

$I$ , мА/Г <sub>графита</sub>	$Q$ (разряда), мА·ч/Г <sub>чистого графита</sub>		$C$ (заряда), Ф/Г <sub>катодной смеси</sub>		$E$ (разряда), Вт·ч/кг <sub>катодной смеси</sub>	
	ЛИСК	ГЛИСК	ЛИСК	ГЛИСК	ЛИСК	ГЛИСК
50	46.7	159	127	215	153	244
100	45	149	123	205	148	231
150	43.6	141	119	198	143	218.8
200	42	135	115	191	138	206
300	39.7	122	108	178	129.7	186.3
400	37	111	101	165	121	167

Для исследования зависимости основных характеристик элементов от величины тока, макет ГЛИСК циклировали в интервале напряжений 3.00–4.20 В при плотности тока 50, 100, 150, 200, 300 и 400 мА/Г<sub>графита</sub>. Зависимости зарядно-разрядных характеристик от плотности приведены на рис. 3.

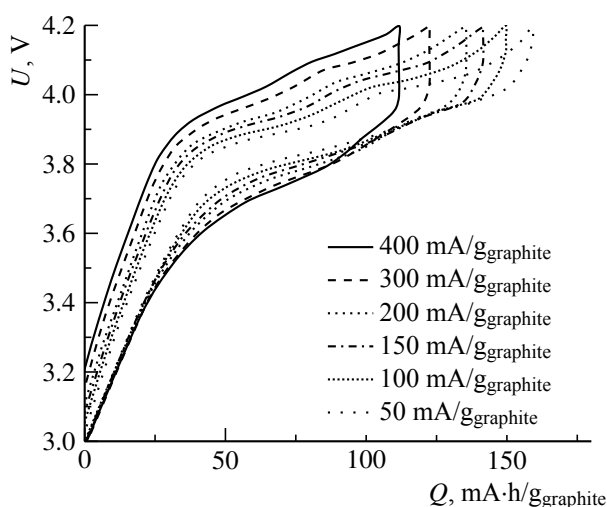


Рис. 3. Зарядно-разрядные характеристики ГЛИСК (зависимость напряжения  $U$ , В от ёмкости  $Q$ , мА·ч/г) в диапазоне напряжений 3.00–4.20 В при разных плотностях тока

Fig. 3. Charge-discharge characteristics of hybrid Li-ion supercapacitor (dependence of the voltage  $U$ , V on the capacitance  $Q$ , mA·h/g) in the voltage range of 3.00–4.20 V at different current densities

Видно, что увеличение тока заряда-разряда сопровождается снижением ёмкости ГЛИСК. Полученный результат связан в основном со снижением вклада НМС в общую

ёмкость положительного электрода. Однако и при больших токах НМС реализует некоторую ёмкость. Основные удельные характеристики ГЛИСК и ЛИСК (ООО «Глобал СО», Россия) при разных плотностях токах заряд-разряда приведены в табл. 2. При увеличении плотности тока от 100 до 400 мА·ч/Г<sub>графита</sub> ёмкость ГЛИСК снизилась на 26% – с 149 до 111 мА·ч/Г<sub>графита</sub>, а энергоёмкость – на 28% с 231 до 167 Вт·ч/кг смеси положительного электрода ГЛИСК. В то же время ёмкость ЛИСК при увеличении плотности тока заряда-разряда в том же интервале снизилась на 17%, а энергоёмкость – на 18%.

На рис. 4 приведены графические зависимости удельных ёмкостей сборок ЛИСК и ГЛИСК, выраженных в фарадах на грамм катодного материала от плотности тока заряда-разряда при циклировании в диапазоне напряжений 3.00–4.20 В.

Видно, что снижение ёмкостей ЛИСК и ГЛИСК с ростом плотности тока имеет практически линейный характер. Ёмкость положительного электрода ГЛИСК заметно выше, чем у обычных угольных электродов, и при увеличении плотности тока с 50 до 400 мА/Г<sub>графита</sub> меняется с 212 до 165 Ф/г активной массы катода (ёмкость угольных электродов меняется от 120 до 102 Ф/г активной массы катода при переходе тока от 50 до 400 мА/г). Несомненной ценностью ГЛИСК является то, что при плотности тока 400 мА/Г<sub>графита</sub> гибридный элемент

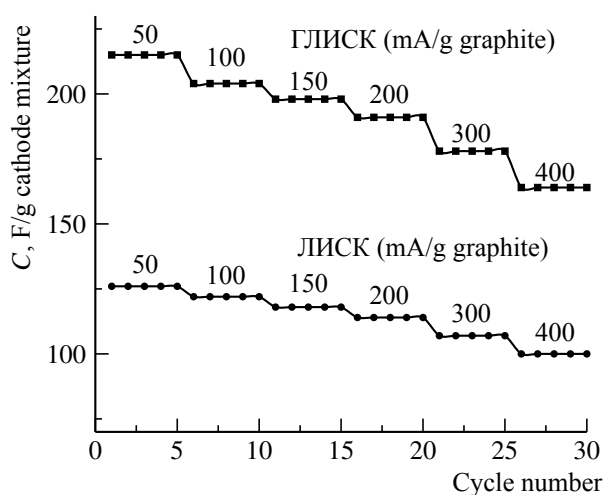


Рис. 4. Зависимость ёмкости ЛИСК и ГЛИСК (Ф/г положительного электрода) от плотности тока заряда-разряда

Fig. 4. Dependence of the Li-ion supercapacitor and hybrid Li-ion supercapacitor capacitance (F/g of the positive electrode) on the current density of charge-discharge

заряжается за 17 минут. Из совокупности полученных данных следует, что ГЛИСК с гибридным (уголь + NMC) катодом имеет преимущества перед ЛИСК с угольным электродом, в том числе и при работе на больших плотностях тока.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ёмкость положительного электрода ГЛИСК с добавкой 35 мас.% NMC111 к АУ на ~77% выше емкости обычных угольных электродов (120 Ф/г активной массы положительного электрода при токе 50 мА/Г<sub>графита</sub>; 102 при плотности тока 400 мА/Г<sub>графита</sub>). При увеличении плотности тока с 50 до 400 мА/Г<sub>графита</sub> ёмкость смешанного электрода снижается с 212 до 165 Ф/г активной массы положительного электрода. Совокупность полученных данных показывает, что ГЛИСК с катодным материалом на основе активированного угля с добавкой 35 мас. % NMC111 по емкости и энергоёмкости имеют преимущества перед ЛИСК с угольным электродом, в том числе и при работе на высоких плотностях тока.

Сочетая в себе высокую удельную энергию с высокой скоростью заряда, ГЛИСК на основе смешанного катодного материала  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (молотый, 35% по массе) + АУ УЕС-8В является перспективным типом источников тока для применения в системах накопления энергии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li B., Zheng J., Zhang H., Jin L., Yang D., Lv H., Shen C., Shellikeri A., Zheng Y., Gong R., Zheng J. P., Zhang C. Electrode Materials, Electrolytes, and Challenges in Nonaqueous Lithium-Ion Capacitors // *Advanced Materials*. 2018. Vol. 30, iss. 17. Article 1705670. <https://doi.org/10.1002/adma.201705670>
2. Nitta N., Wu F., Tae Lee J., Yushin G. Li-ion battery materials: present and future // *Materials Today*. 2015. Vol. 18, iss. 5. P. 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
3. Zhao J., Burk A. F. Review on supercapacitors: Technologies and performance evaluation // *Journal of Energy Chemistry*. 2021. Vol. 59. P. 276–291. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.11.013>
4. Cericola D., Novak P., Wokaun A., Kötz R. Segmented bi-material electrodes of activated carbon and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for electrochemical hybrid storage devices: Effect of mass ratio and C-rate on current sharing // *Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 56, iss. 3. P. 1288–1293. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.016>
5. Wang F., Xiao S., Hou Y., Hu C., Liu L., Wu Y. Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors // *RSC Advances*. 2013. Vol. 3. P. 13059–13084. <https://doi.org/10.1039/C3RA23466E>
6. Cericola D., Kötz R. Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits // *Electrochimica Acta*. 2012. Vol. 72. P. 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.151>
7. Cericola D., Ruch P. W., Kötz R., Novak P., Wokaun A. Characterization of bi-material electrodes for electrochemical hybrid energy storage devices // *Electrochemistry Communications*. 2010. Vol. 12, iss. 6. P. 812–815. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.03.040>
8. Li G., Yang Z., Yin Z., Guo H., Wang Z., Yan G., Liu Y., Lic L., Wang J. Non-aqueous dual-carbon lithium-ion capacitors: A review // *Journal of Materials Chemistry A*. 2019. Vol. 7, iss. 26. P. 15541–15563. <https://doi.org/10.1039/C9TA01246J>
9. Sun X., Zhang X., Huang B., Zhang H., Zhang D., Ma Y. ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  + AC) / graphite

hybrid energy storage device with high specific energy and high rate capability // *Journal of Power Sources*. 2013. Vol. 243. P. 361–368. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.038>

10. Cao W. J., Zheng J. P. Li-ion capacitors with carbon cathode and hard carbon/stabilized lithium metal powder anode electrodes // *Journal of Power Sources*. 2012. Vol. 213. P. 180–185. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.033>

11. Pasquier A. D., Plitz I., Gural J., Badway F., Amatucci G. G. Power-ion battery: Bridging the gap between Li-ion and supercapacitor chemistries // *Journal of Power Sources*. 2004. Vol. 136, iss. 1. P. 160–170. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.05.023>

12. Rong C., Chen S., Han J., Zhang K., Wang D., Mi X., Wei X. Hybrid supercapacitors integrated rice husk based activated carbon with  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  // *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. 2015. Vol. 7. Article 023104. <https://doi.org/10.1063/1.4913965>

13. Sun X., Zhang X., Zhang H., Xu N., Wang K., Ma Y. High performance lithium-ion hybrid capacitors with pre-lithiated hard carbon anodes and bifunctional cathode electrodes // *Journal of Power Sources*. 2014. Vol. 270. P. 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.146>

14. Hagen M., Caod W. J., Shellikeria A., Adamsa D., Chend X. J., Brandta W., Yturriagaa S. R., Wu Q., Read J. A., Jow T. R., Zheng J. P. Improving the specific energy of Li-Ion capacitor laminate cell using hybrid activated Carbon/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$

as positive electrodes // *Journal of Power Sources*. 2018. Vol. 379. P. 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.01.036>

15. Pandolfo A. G., Sivakkumar S. R., Nerkar J. Y. Rate capability of graphite materials as negative electrodes in lithium-ion capacitors // *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55, iss. 9. P. 3330–3335. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.059>

16. Bockenfeld N., Placke T., Winter M., Passerini S., Balducci A. The influence of activated carbon on the performance of lithium iron phosphate based electrodes // *Electrochimica Acta*. 2012. Vol. 76. P. 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.152>

17. Chen S., Hu H., Wang C., Wang G., Yin J., Cao D.  $(\text{LiFePO}_4 - \text{AC}) / \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  hybrid supercapacitor: The effect of  $\text{LiFePO}_4$  content on its performance // *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. 2012. Vol. 4. Article 033114. <https://doi.org/10.1063/1.4727929>

18. Hu X., Huai Y., Lin Z., Suo J., Deng Z. A  $(\text{LiFePO}_4 - \text{AC}) / \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Hybrid Battery Capacitor // *Journal of the Electrochemical Society*. 2007. Vol. 154, iss. 11. P. A1026–A1030. <https://doi.org/10.1149/1.2779947>

19. Cheng L., Liu H.-J., Zhang J.-J., Xiong H.-M., Xia Y.-Y. Nanosized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Prepared by Molten Salt Method as an Electrode Material for Hybrid Electrochemical Supercapacitors // *Journal of the Electrochemical Society*. 2006. Vol. 153, iss. 8. P. A1472–A1477. <https://doi.org/10.1149/1.2204872>

## REFERENCES

1. Li B., Zheng J., Zhang H., Jin L., Yang D., Lv H., Shen C., Shellikeri A., Zheng Y., Gong R., Zheng J. P., Zhang C. Electrode Materials, Electrolytes, and Challenges in Nonaqueous Lithium-Ion Capacitors. *Advanced Materials*, 2018, vol. 30, iss. 17, article 1705670. <https://doi.org/10.1002/adma.201705670>

2. Nitta N., Wu F., Tae Lee J., Yushin G. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today*, 2015, vol. 18, iss. 5, pp. 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>

3. Zhao J., Burk A. F. Review on supercapacitors: Technologies and performance evaluation. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, vol. 59, pp. 276–291. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.11.013>

4. Cericola D., Novak P., Wokaun A., Kötz R. Segmented bi-material electrodes of activated carbon and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for electrochemical hybrid storage devices: Effect of mass ratio and C-rate on current sharing. *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, iss. 3, pp. 1288–1293. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.016>

5. Wang F., Xiao S., Hou Y., Hu C., Liu L., Wu Y. Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors. *RSC Advances*, 2013, vol. 3, pp. 13059–13084. <https://doi.org/10.1039/C3RA23466E>

6. Cericola D., Kötz R. Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits. *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 72, pp. 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.151>

7. Cericola D., Ruch P. W., Kötz R., Novak P., Wokaun A. Characterization of bi-material electrodes for electrochemical hybrid energy storage devices. *Electrochemistry Communications*, 2010, vol. 12, iss. 6, pp. 812–815. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.03.040>

8. Li G., Yang Z., Yin Z., Guo H., Wang Z., Yan G., Liu Y., Lic L., Wang J. Non-aqueous dual-carbon lithium-ion capacitors: A review. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, vol. 7, iss. 26, pp. 15541–15563. <https://doi.org/10.1039/C9TA01246J>

9. Sun X., Zhang X., Huang B., Zhang H., Zhang D., Ma Y.  $(\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2 + \text{AC}) / \text{graphite}$  hybrid energy storage device with high specific energy and high rate capability. *Journal of Power Sources*, 2013, vol. 243, pp. 361–368. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.038>

10. Cao W. J., Zheng J. P. Li-ion capacitors with carbon cathode and hard carbon/stabilized lithium metal powder anode electrodes. *Journal of Power Sources*,



2012, vol. 213, pp. 180–185. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.033>

11. Pasquier A. D., Plitz I., Gural J., Badway F., Amatucci G. G. Power-ion battery: Bridging the gap between Li-ion and supercapacitor chemistries. *Journal of Power Sources*, 2004, vol. 136, iss. 1, pp. 160–170. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.05.023>

12. Rong C., Chen S., Han J., Zhang K., Wang D., Mi X., Wei X. Hybrid supercapacitors integrated rice husk based activated carbon with  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2015, vol. 7, article 023104. <https://doi.org/10.1063/1.4913965>

13. Sun X., Zhang X., Zhang H., Xu N., Wang K., Ma Y. High performance lithium-ion hybrid capacitors with pre-lithiated hard carbon anodes and bifunctional cathode electrodes. *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 270, pp. 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.146>

14. Hagen M., Caod W. J., Shellikeria A., Adams D., Chend X. J., Brandta W., Yturriagaa S. R., Wu Q., Read J. A., Jow T. R., Zheng J. P. Improving the specific energy of Li-Ion capacitor laminate cell using hybrid activated Carbon/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  as positive electrodes. *Journal of Power Sources*, 2018, vol. 379, pp. 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.01.036>

15. Pandolfo A. G., Sivakkumar S. R., Nerkar J. Y. Rate capability of graphite materials as negative electrodes in lithium-ion capacitors. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, iss. 9, pp. 3330–3335. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.059>

16. Bockenfeld N., Placke T., Winter M., Passerini S., Balducci A. The influence of activated carbon on the performance of lithium iron phosphate based electrodes. *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 76, pp. 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.152>

17. Chen S., Hu H., Wang C., Wang G., Yin J., Cao D. ( $\text{LiFePO}_4 - \text{AC}$ ) /  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  hybrid supercapacitor: The effect of  $\text{LiFePO}_4$  content on its performance. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2012, vol. 4, article 033114. <https://doi.org/10.1063/1.4727929>

18. Hu X., Huai Y., Lin Z., Suo J., Deng Z. A ( $\text{LiFePO}_4 - \text{AC}$ ) /  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Hybrid Battery Capacitor. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, vol. 154, iss. 11, pp. A1026–A1030. <https://doi.org/10.1149/1.2779947>

19. Cheng L., Liu H.-J., Zhang J.-J., Xiong H.-M., Xia Y.-Y. Nanosized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Prepared by Molten Salt Method as an Electrode Material for Hybrid Electrochemical Supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, vol. 153, iss. 8, pp. A1472–A1477. <https://doi.org/10.1149/1.2204872>

---

Поступила в редакцию 12.03.2021 / После рецензирования 14.04.2021 / Принята 17.05.2021  
Received 12.03.2021 / Revised 14.04.2021 / Accepted: 17.05.2021

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 2. С. 96–107

*Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 2, pp. 96–107

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-96-107>

Научная статья

УДК 541.136/136.88:004.942

## МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОЦЕНКА ЗАРЯДОВОГО СОСТОЯНИЯ ЛИТИЙ-СЕРНОГО АККУМУЛЯТОРА С ПОМОЩЬЮ НЕЙРОННО-НЕЧЁТКОЙ СЕТИ

Д. В. Колосницын<sup>✉</sup>, А. А. Саввина, Л. А. Храмова, Е. В. Кузьмина, Е. В. Карасева, В. С. Колосницын

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

**Колосницын Дмитрий Владимирович**<sup>✉</sup>, научный сотрудник лаборатории электрохимии, <https://orcid.org/0000-0003-4254-1828>, [DKolosnitsyn@gmail.com](mailto:DKolosnitsyn@gmail.com)

**Саввина Александра Алексеевна**, младший научный сотрудник лаборатории электрохимии, <https://orcid.org/0000-0002-0676-9860>, [asavvina@gmail.com](mailto:asavvina@gmail.com)

**Храмова Людмила Александровна**, аспирант лаборатории электрохимии, <https://orcid.org/0000-0002-6307-6315>, [khramtsovala@mail.ru](mailto:khramtsovala@mail.ru)

**Кузьмина Елена Владимировна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории электрохимии, <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>, [kuzmina@anrb.ru](mailto:kuzmina@anrb.ru)

**Карасева Елена Владимировна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории электрохимии, <https://orcid.org/0000-0002-8447-7230>, [karaseva@anrb.ru](mailto:karaseva@anrb.ru)

**Колосницын Владимир Сергеевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией электрохимии, <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>, [kolos@anrb.ru](mailto:kolos@anrb.ru)

**Аннотация.** Оценена возможность определения зарядового состояния литий-серных аккумуляторов с помощью ANFIS-модели. В качестве входных параметров модели использованы легко измеримые на практике физические величины – напряжение на аккумуляторе, скорость его изменения и количество прошедших циклов. Произведён анализ ANFIS моделей с различными параметрами (количеством и типом функций принадлежности). Показано, что ANFIS-модель позволяет оценивать зарядовое состояние литий-серного аккумулятора с точностью более 95%. Предложенный тип моделей может применяться в системах управления и контроля, совместно с цифровыми агрегированными двойниками, для дообучения моделей на реальных данных и увеличения точности оценки зарядового состояния литий-серных аккумуляторов.

**Ключевые слова:** моделирование, нейронные сети, ANFIS, литий-серный аккумулятор, литиевый аккумулятор, литий-ионный аккумулятор

**Для цитирования:** Колосницын Д. В., Саввина А. А., Храмова Л. А., Кузьмина Е. В., Карасева Е. В., Колосницын В. С. Моделирование и оценка зарядового состояния литий-серного аккумулятора с помощью нейронно-нечёткой сети // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 2. С. 96–107. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-96-107>

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

Article

### Simulation and estimation of lithium-sulfur battery charge state using fuzzy neural network

D. V. Kolosnitsyn<sup>✉</sup>, A. A. Savvina, L. A. Khramtsova, E. V. Kuzmina, E. V. Karaseva, V. S. Kolosnitsyn

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

**Dmitry V. Kolosnitsyn**<sup>✉</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-4254-1828>, [DKolosnitsyn@gmail.com](mailto:DKolosnitsyn@gmail.com)

**Alexandra A. Savvina**, <https://orcid.org/0000-0002-0676-9860>, [asavvina@gmail.com](mailto:asavvina@gmail.com)

**Liudmila A. Khramtsova**, <https://orcid.org/0000-0002-6307-6315>, [khramtsovala@mail.ru](mailto:khramtsovala@mail.ru)

**Elena V. Kuzmina**, <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>, [kuzmina@anrb.ru](mailto:kuzmina@anrb.ru)

**Elena V. Karaseva**, <https://orcid.org/0000-0002-8447-7230>, [karaseva@anrb.ru](mailto:karaseva@anrb.ru)

**Vladimir S. Kolosnitsyn**, <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>, [kolos@anrb.ru](mailto:kolos@anrb.ru)

**Abstract.** The possibility of determining the charge state of lithium-sulfur batteries using the ANFIS model was estimated. Easily measurable in practice physical quantities were used as input parameters of the model. They are the battery voltage, the rate of its change and the number of previous cycles. The analysis of ANFIS models with various parameters (the number and type of membership functions) was carried out. It was shown that ANFIS is a model that makes it possible to estimate the charge state of a lithium-sulfur battery with the accuracy of more than 95%. The proposed type of models can be used in control and monitoring systems, together with digital aggregated twins, for additional training of models based on real data and increasing the accuracy of estimating the charge state of lithium-sulfur batteries.

**Keywords:** modeling, neural networks, ANFIS, lithium-sulfur battery, lithium battery, lithium-ion battery

**For citation:** Kolosnitsyn D. V., Savvina A. A., Khramtsova L. A., Kuzmina E. V., Karaseva E. V., Kolosnitsyn V. S. Simulation and estimation of lithium-sulfur battery charge state using fuzzy neural network. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 2, pp. 96–107 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-96-107>

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

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных типов пост литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) являются аккумуляторы на основе электрохимической системы литий-сера. Высокая теоретическая удельная энергия электрохимической системы металлический литий-элементарная сера (2500 Вт·ч/кг) позволяет ожидать создания аккумуляторов с практической удельной энергией 500–600 Вт·ч/кг, что в два раза выше практической удельной энергии лучших ЛИА [1–3]. Немаловажно и то, что компоненты, используемые в литий-серных аккумуляторах (ЛСА), дешевле и более безопасны, чем компоненты ЛИА [2, 3].

Привлекательность электрохимической системы литий – сера стимулировала интенсивные исследования, направленные на разработку литий-серных аккумуляторов. С начала 2000-х гг. и по сегодняшний день количество научных публикаций и патентов возрастает практически экспоненциально [2, 3]. Однако разработчики литий-серных аккумуляторов столкнулись с необходимостью решения множества сложных проблем, таких как увеличение практической удельной энергии, эффективности ис-

пользования серы, длительности циклирования [2, 4]. Немаловажной проблемой, требующей решения, является и проблема создания эффективных систем управления батареями на основе ЛСА [5–7].

Одной из задач при создании систем контроля и управления батареями на основе ЛСА является разработка методов и алгоритмов оценки их зарядового состояния. Поскольку срок службы аккумуляторов в существенной мере определяется диапазоном зарядовых состояний, в котором они эксплуатируются, быстрая и точная оценка зарядового состояния ЛСА является актуальной задачей.

Существуют несколько методов оценки зарядового состояния ЛИА, которые подробно описаны в литературе [8–10]. К сожалению, два наиболее простых метода оценки зарядового состояния аккумуляторов, основанные на измерении напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) или подсчёте прошедшего через них количества электричества, не применимы к литий-серным аккумуляторам.

Трудность оценки зарядового состояния ЛСА измерением НРЦ заключается в том, что их разрядная кривая имеет слож-

ную форму (рис. 1), а оценка зарядового состояния ЛСА подсчётом остаточной ёмкости осложнена значительным саморазрядом ЛСА, зависящим как от их зарядового состояния, так и предыстории [11].

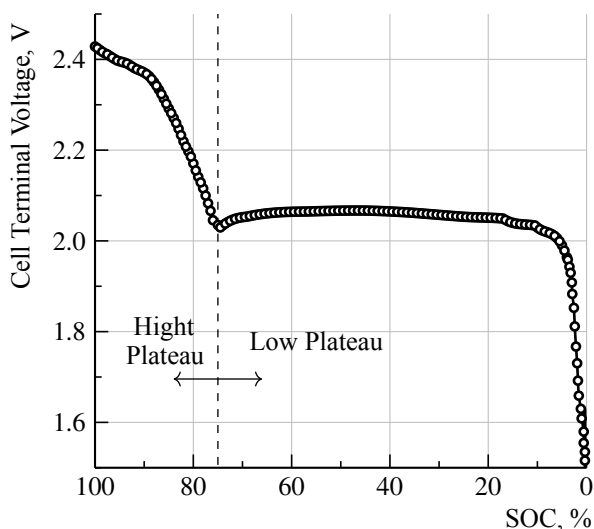


Рис. 1. Разрядная кривая литий-серного аккумулятора при разряде током C/30 [19]

Fig. 1. Discharge curve of a lithium-sulfur battery at C/30 discharge rate [19]

Разрядная кривая ЛСА обычно состоит из двух площадок – высоковольтной и низковольтной, между которыми имеется характерный перегиб [12]. При разряде малыми токами (порядка 0.01C) возможно появление третьей площадки, а при разряде большими токами площадки могут быть не так ярко выражены. На высоковольтной площадке напряжение на ЛСА монотонно убывает с 2.45 примерно до 2 В (State of Charge (SoC) от 100 до ~70%). На низковольтной площадке первоначально напряжение на ЛСА медленно возрастает примерно до 2.1 В (SoC от ~70 до 40%) и вновь медленно уменьшается до ~2 В (SoC от 40 до 10%), а затем резко уменьшается до 1.5 В (полный разряд). Оценить зарядовое состояние по напряжению на ЛСА можно лишь при высоком (SoC от 100 до 75%) и низком (SoC < 10%) зарядовом состоянии.

В процессе циклирования ЛСА из-за деградации компонентов аккумулятора, происходит уменьшение зарядной и разряд-

ной ёмкости и изменяется форма разрядных и разрядных кривых.

Поскольку разрядные и зарядные кривые ЛСА имеют сложную форму, которая изменяется при длительном циклировании (рис. 2), необходима разработка удобных моделей, позволяющих оценить зарядовое состояние ЛСА при различных уровнях заряда, разряда и степени их деградации в процессе длительного циклирования. К моделям, предназначенным для оценки зарядового состояния ЛСА, можно сформулировать следующие требования:

- в качестве входных параметров модели должны быть использованы легко измеримые на практике параметры аккумулятора;
- модель должна учитывать деградацию ЛСА в процессе циклирования (State of Health (SoH));
- модель должна учитывать условия эксплуатации аккумуляторов (температуру, величины зарядных и разрядных токов и др.).

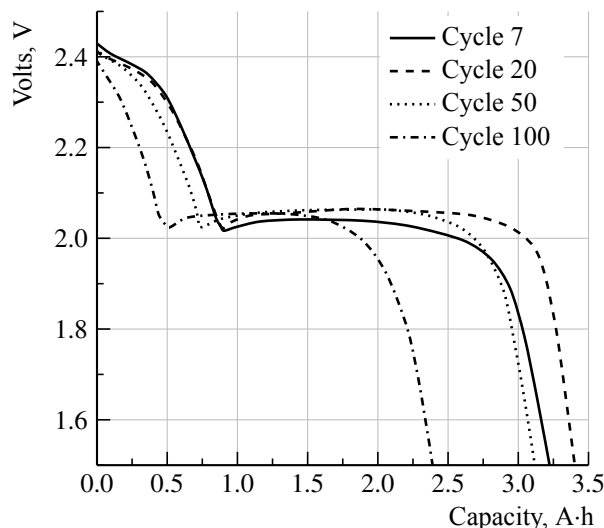


Рис. 2. Изменения формы разрядной кривой ЛСА в процессе циклирования [11]

Fig. 2. Changes in the shape of the lithium-sulfur battery discharge curve during cycling [11]

При разработке моделей ЛСА следует иметь в виду и то, что механизмы процессов, протекающих при заряде и разряде, очень сложны и до сих пор плохо изучены.

При моделировании сложных систем, внутренняя структура которых неизвестна или очень сложна, часто используются модели типа «чёрный ящик». При разработке таких моделей моделируемый объект рассматривается как система, имеющая некие «входы» и «выходы», а процессы, происходящие в ходе работы, неизвестны. Изучение системы при подобном подходе предполагает проведение экспериментов, в ходе которых наблюдается реакция системы на изменение входных параметров. При достижении определённого уровня знаний отклика системы на изменения входных параметров возможно прогнозирование поведения «чёрного ящика» при любых заданных условиях. Примером моделей типа «чёрный ящик» являются искусственные нейронные сети (ИНС). В настоящее время существует большое количество различных типов ИНС, которые решают различные виды задач – распознавание, классификация, прогнозирование и т. д. [13, 14].

Одним из типов ИНС является адаптивная сеть на основе системы нечёткого вывода ANFIS (Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System). ANFIS объединяет нейронные сети и нечёткую логику и по своей сути представляет собой самообучающуюся экспертную систему.

Нечёткая логика является обобщением теории множеств и формальной логики. В нечёткой логике, в отличие от классической чёткой логики, в которой переменные могут принимать значение либо «истина», либо «ложь» (1 или 0), используется величина «степень истинности», которая может принимать любое значение от 0 до 1. Переменные в нечёткой логике очень часто называют лингвистическими переменными, поскольку их значения могут принимать фразы из естественного языка. Например, лингвистическая переменная «напряжение» может принимать значение «высокое», «среднее» или «низкое» (так называемые термы). Процедура перевода численного значения переменной к термам лингвистической переменной называется фаззифи-

кацией и осуществляется с помощью функций принадлежности, которые приписывают каждому элементу  $x$  из подмножества  $X$  степень принадлежности к нечёткому подмножеству  $A$  [15].

Функции принадлежности могут быть различных типов – линейные (кусочно-линейные, треугольные, трапециидальные), нелинейные (полиномиальные, сигмоидальные), гауссовские (симметричные, двойные, обобщённые колоколообразные) и др.

Функционально ANFIS можно разбить на три части – систему фаззификации, базу правил и систему дефаззификации. База правил ANFIS содержит информацию о знаниях в некоторой предметной области. Например, можно сформулировать правило: «Если напряжение на клеммах аккумулятора высокое, то заряд аккумулятора – высокий». Система фаззификации осуществляет «перевод» чётких значений входных параметров в нечёткие термы, например, чёткому значению входной переменной «напряжение», имеющего значение 2.1 В, присваивает нечёткое значение – «высокое». Система дефаззификации осуществляет обратное преобразование нечётких значений переменных в чёткие.

Впервые для моделирования электрохимических аккумуляторов ANFIS применили в 2003 г. К. Т. Chau для оценки остаточной ёмкости (State of Available Capacity (SOAC)) NiMH аккумуляторов [16]. В качестве входных переменных ANFIS авторы предлагали использовать параметры аккумулятора, которые легко было измерить, такие как напряжение на клеммах аккумулятора, ток разряда и температуру. После обучения нейронная сеть оценивала значение SOAC с ошибкой 2.67%.

В 2004 г. тот же коллектив авторов использовал ANFIS для оценки остаточной ёмкости ЛИА [17]. Для оценки SOAC литий-ионных аккумуляторов авторы использовали более сложную ANFIS модель, в которой помимо разрядной ёмкости учитывалась также зарядная ёмкость, а температуру разбили на два интервала – до 20°C и выше.

После обучения нейронная сеть оценивала значение SOAC с ошибкой не более 1%.

Christian Fleischer с соавт. в работе [18] использовали ANFIS в сочетании с другими алгоритмами для прогнозирования состояния доступной мощности (State of Available Power (SoAP)) литий-ионных аккумуляторов с учётом температуры окружающей среды.

В 2018 г. Abbas Fotouhi с соавт. в работе [19] использовали ANFIS совместно с методом подсчёта количества электричества для определения зарядового состояния ЛСА. Они рассматривали зарядовое состояние ЛСА как функцию трех переменных – внутреннего сопротивления, скорости изменения внутреннего сопротивления (первая производная внутреннего сопротивления по зарядовому состоянию) и напряжения на ячейке (уравнение 1):

$$\text{SoC} = f\left(R_0, \frac{dR_0}{d(\text{SoC})}, V_{oc}\right). \quad (1)$$

Предложенная ими ANFIS модель соответственно имела три входа –  $O_{cv}$ ,  $R_0$  и  $dR_0/d(\text{SoC})$ , количество функций принадлежности было 5, 3 и 2. Разработанная ANFIS модель определяла зарядовое состояние литий-серного аккумулятора с ошибкой оценки 14%.

К недостаткам данного подхода можно отнести то, что входными параметрами предложенной модели является внутреннее сопротивление ячейки и скорость его изменения. Измерение изменения внутреннего сопротивления аккумулятора в процессе его циклирования является сложной задачей. Также все приведённые выше модели не учитывали то, что в процессе циклирования электрохимических источников тока в них происходят процессы, которые ведут к изменению их характеристик – разрядной и зарядной ёмкости, внутреннего сопротивления и т. д.

Целью настоящего исследования была оценка возможности построения ANFIS модели, которая на основе легко измеримых или рассчитываемых параметров, та-

ких как разрядное (зарядное) напряжение, скорость его изменения в процессе заряда/разряда и номер цикла, позволяла бы оценивать с приемлемой точностью зарядовое состояние литий-серных аккумуляторов.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для моделирования были использованы экспериментальные результаты, полученные при циклировании лабораторных литий-серных ячеек. Положительные электроды, содержащие 70% мас. элементарной серы (осч 15–3, Россия), 10% мас. углеродной сажи Ketjenblack® EC-600 JD (Akzo Nobel, Нидерланды) и 20% масс. полиэтиленоксида (ПЭО, ММ  $4 \times 10^6$ , Sigma Aldrich, США), были изготовлены нанесением электродной суспензии на алюминиевую фольгу толщиной 17 мкм с углеродным покрытием. Поверхностная ёмкость положительных электродов составляла  $2 \text{ мА} \cdot \text{ч}/\text{см}^2$ , что эквивалентно содержанию серы  $1.2 \text{ мг}/\text{см}^2$ . В качестве отрицательного электрода использовали литиевую фольгу толщиной 100 мкм (Battery Grade, China Energy Lithium Ltd.), в качестве сепаратора – 1 слой микропористого полипропилена Celgard® 3501 (США) толщиной 25 мкм. Электролитом служил 1М раствор  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  в сульфолане, содержание электролита в ячейках составляло  $4 \text{ мкл}/\text{мА} \cdot \text{ч}$  (серы).

Все операции по сборке электрохимических ячеек (типа Swagelok® cell дисковой формы) выполняли в перчаточном боксе в атмосфере сухого воздуха (содержание воды не превышало 2 ppm). После сборки все электрохимические ячейки выдерживали при  $30^\circ\text{C}$  в течение 24 ч для установления равновесия. Точность стабилизации температуры составляла  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

Гальваностатическое зарядно-разрядное циклирование литий-серных ячеек осуществляли с помощью батарейного тестера BT-05PG (УФИХ УФИЦ РАН, Россия) при плотности зарядного тока 0.1 и разрядного тока  $0.2 \text{ мА}/\text{см}^2$  в диапазоне 1.5–2.8 В при температуре  $30^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зарядно-разрядные зависимости, кривые изменения удельной разрядной ёмкости и кулоновской эффективности циклирования литий-серных ячеек представлены на рис. 3. Видно, что заряд и разряд литий-серных ячеек осуществляется в две стадии, о чем свидетельствует наличие двух участков – высоковольтного и низковольтного – на зарядных и разрядных зависимостях. В процессе циклирования наблюдается постепенное уменьшение удельной зарядной и разрядной ёмкости – глубина электрохимического восстановления серы при первом разряде составила около 77% (1300 мА·ч/г(серы)), на 20-м разряде – около 53% (880 мА·ч/г(серы)), а на 200-м разряде – около 27% (448 мА·ч/г(серы)) (рис. 3, а). Форма зарядно-разрядных зависимостей литий-серных ячеек сохранялась в течение всего их циклирования.

Кулоновская эффективность циклирования литий-серных ячеек в первые 40 циклов уменьшилась с 95 до 80%, затем в тече-

ние 25 циклов она была практически постоянной, после чего начала постепенно увеличиваться, достигнув к 200-му циклу значения 90%.

Для оценки зарядового состояния ЛСА нами разработана ANIFS модель, использующая в качестве входных параметров напряжение на ячейке, скорость его изменения и количество прошедших зарядно-разрядных циклов.

Первые два параметра ( $U$  и  $dU$ ) необходимы для определения участка разрядной кривой, а третий параметр (номер цикла) – для учёта изменения формы разрядной кривой ЛСА при циклировании. Зависимость скорости изменения напряжения от времени разряда представлена на рис. 4. Скорость изменения напряжения рассчитывали как производную напряжения по времени (уравнение 2):

$$\frac{dU}{dt} = \frac{U_i - U_{i-1}}{t}, \quad (2)$$

где  $\frac{dU}{dt}$  – скорость изменения напряжения, В/ч;  $U_i$  – значение напряжения в  $i$ -той точке,

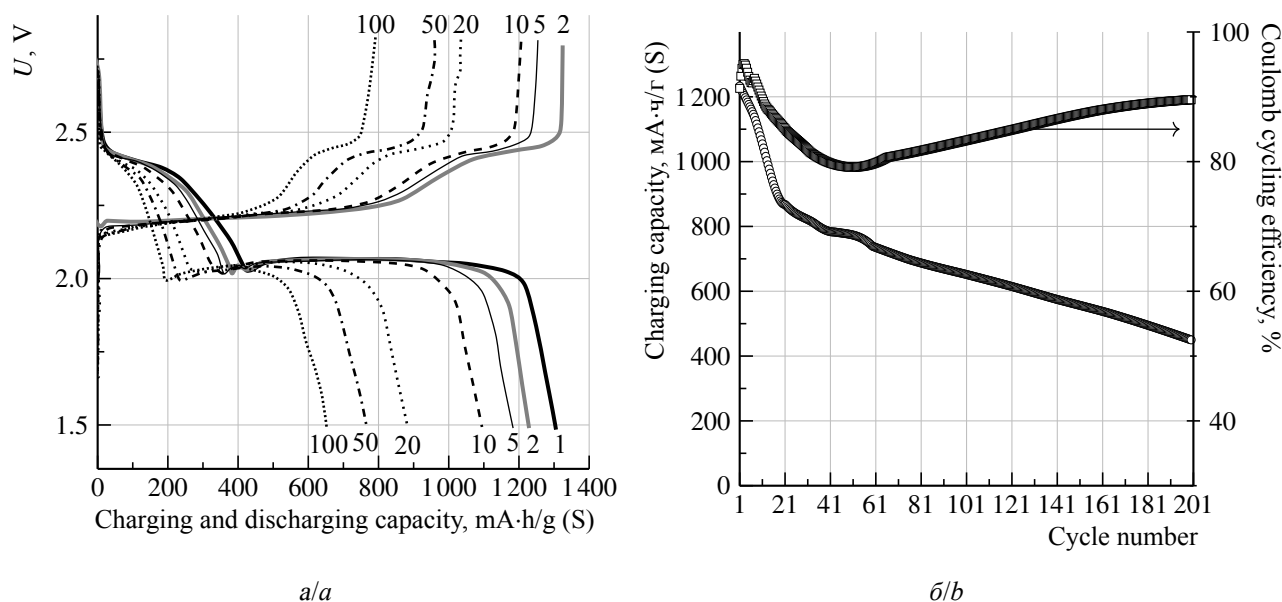


Рис. 3. Зарядно-разрядные зависимости (а) и кривые изменения удельной разрядной ёмкости и кулоновской эффективности циклирования литий-серных ячеек в процессе циклирования (б). Цифры у кривых – номера циклов

Fig. 3. Charge-discharge dependencies (a) and curves of changes in the specific discharge capacity and Coulomb efficiency of cycling of lithium-sulfur cells during cycling (b). The numbers at the curves are the cycle numbers

$V$ ;  $U_{i-1}$  – значение напряжения в  $(i - 1)$ -той точке, В;  $t$  – прошедшее время, ч.

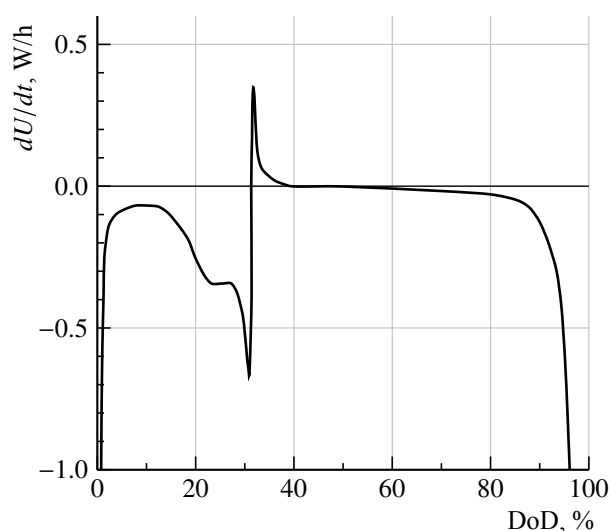


Рис. 4. Скорость изменения напряжения на ЛСА в процессе гальваностатического циклирования

Fig. 4. The rate of change in the voltage of lithium-sulfur batteries during galvanostatic cycling

Точность оценки параметров моделируемых объектов с помощью ANFIS моделей определяется количеством и типом функций принадлежности [20, 21]. Поскольку количество используемых функций принадлежности влияет не только на точность моделирования, но и на длительность обучения модели, необходима оптимизация количества функций принадлежности для достижения

заданной точности моделирования при разумной длительности обучения модели. Поэтому для выбора оптимальных параметров ANFIS модели нами была произведена оценка влияния количества и типа функций принадлежности на точность определения зарядового состояния ЛСА с помощью ANFIS модели (таблица). В качестве функций принадлежности использовали линейные (треугольные) и нелинейные (гауссовы) функции. Количество функций принадлежности для каждой из входных переменных было взято 5 и 10. Количество эпох обучения в каждом случае было равным 10. В качестве данных для обучения и проверки использовали экспериментальные данные, полученные при гальваностатическом циклировании лабораторных литий-серных ячеек. Для обучения были взяты данные каждого 5-го цикла, начиная с 5-го, а для проверки использованы данные 7-, 26-, 74-, 108- и 132-го циклов. Всего экспериментальные данные содержали 150 циклов.

Для оценки точности ANFIS модели использовали среднеквадратическую ошибку (RMSE – Root Mean Square Error), которую вычисляли на обучающих и проверочных данных.

Как видно из результатов расчётов (см. таблицу), наилучшая точность была получена при использовании гауссовых функций

Результаты оценки точности ANFIS модели с разным количеством и типом функций принадлежности входных переменных

The results of estimating the accuracy of the ANFIS model with a different number and type of membership functions of input variables

Количество функций принадлежности переменной			Количество правил	Тип функций принадлежности	RMSE обучения, SoC %	RMSE проверки, SoC %	Время обучения, с
$n$	$U$	$dU$					
5	5	5	125	trimf	5.15	7.12	39.56
5	5	10	250	trimf	5.11	7.42	209.33
5	10	10	500	trimf	3.41	10.15	1157.42
10	10	10	1000	trimf	2.96	202.22	5176.64
5	5	5	125	gausmf	4.13	6.51	47.75
5	5	10	250	gausmf	2.18	5.30	256.71
5	10	10	500	gausmf	1.01	4.15	1339.40
10	10	10	1000	gausmf	0.68	143.64	6589.55



принадлежности и при количестве функций принадлежности 5 для переменной  $n$  и 10 для переменных  $U$  и  $dU$ . На обучающих данных RMSE составила 1% SoC, а на проверочных – 4.15% SoC. Обучение модели длилось примерно 22.5 минуты. Обучение модели проводили на компьютере с процессором Intel Core i7-6700HQ и 8 ГБ оперативной памяти.

Увеличение количества функций принадлежности до 10 для каждой переменной привело к улучшению точности модели на обучающих данных, но ухудшило точность модели на проверочных данных. Это связано с тем, что при количестве функций принадлежности 10 для каждой переменной количество правил (1000 правил) становится соизмеримым с количеством точек в обучающей выборке (1651 точка). Меньшее количество функций принадлежности приводило к ухудшению точности прогноза и к увеличению скорости обучения ANFIS модели. С практической точки зрения скорость обучения не так важна (в разумных пределах), поскольку обучение модели проводится один раз.

Для увеличения точности прогноза было произведено обучения ANFIS модели с параметрами, которые дали наилучшую точность (количество функций принадлежности 5, 10 и 10, тип функций принадлежности – гауссовы) в течение 100 эпох (рис. 5). Как видно из рисунка, на обучающих данных RMSE уменьшается с ростом количества эпох обучения. На проверочных данных RMSE уменьшается до 71 эпохи, а затем начинает расти, что свидетельствует о переобучении модели.

При разряде постоянным током зависимость зарядового состояния от времени разряда представляет собой прямую (рис. 6). Как видно из результатов расчётов на обучающих данных (рис. 6 а, б, в, г), наибольшая точность определения зарядового состояния ЛСА достигается на высоковольтной части разрядной кривой (высоковольтная площадка) и в конце разряда на низковольтной части разрядной кривой. На низ-

ковольтном участке разрядной кривой, которая представляет собой почти горизонтальную прямую, точность расчётов уменьшается, однако видно, что значение ошибки распределено равномерно по всей части кривой и не наблюдается резких выбросов. На проверочных данных на 7-м цикле заметен выброс на перегибе между высоковольтной и низковольтной кривой, на 132-м, 108-м и 74-м циклах выбросы не столь большие (рис. 6, д, е, ж, з). Это связано с тем, что скорость снижения ёмкости на первых 20–25 циклах больше, чем скорость снижения ёмкости на последующих циклах (см. рис. 3, б).

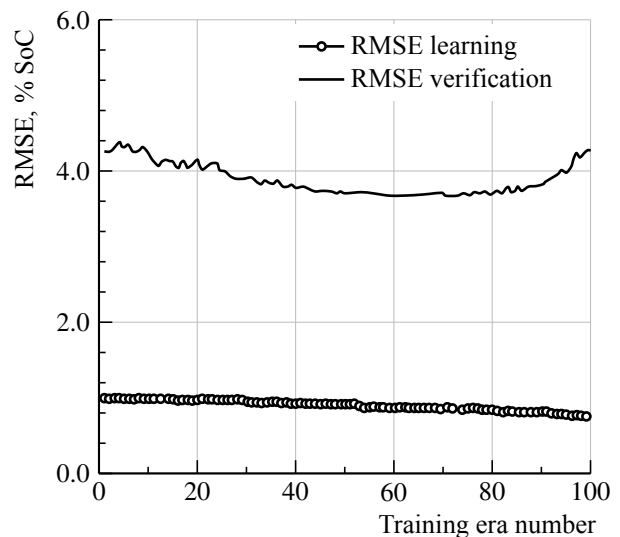


Рис. 5. Точность ANFIS модели в зависимости от количества эпох обучения

Fig. 5. The accuracy of the ANFIS model depending on the number of training epochs

Из результатов расчётов следует, что ANFIS модель при использовании в качестве входных параметров лишь напряжения на аккумуляторе, скорости его изменения в процессе разряда и номера цикла позволяет оценить зарядовое состояние ЛСА с достаточно хорошей точностью. Точность модели можно увеличить путём более тщательного подбора количества функций принадлежности и их параметров для переменных  $U$  и  $dU$  и/или путём увеличения объёма обучающей выборки.

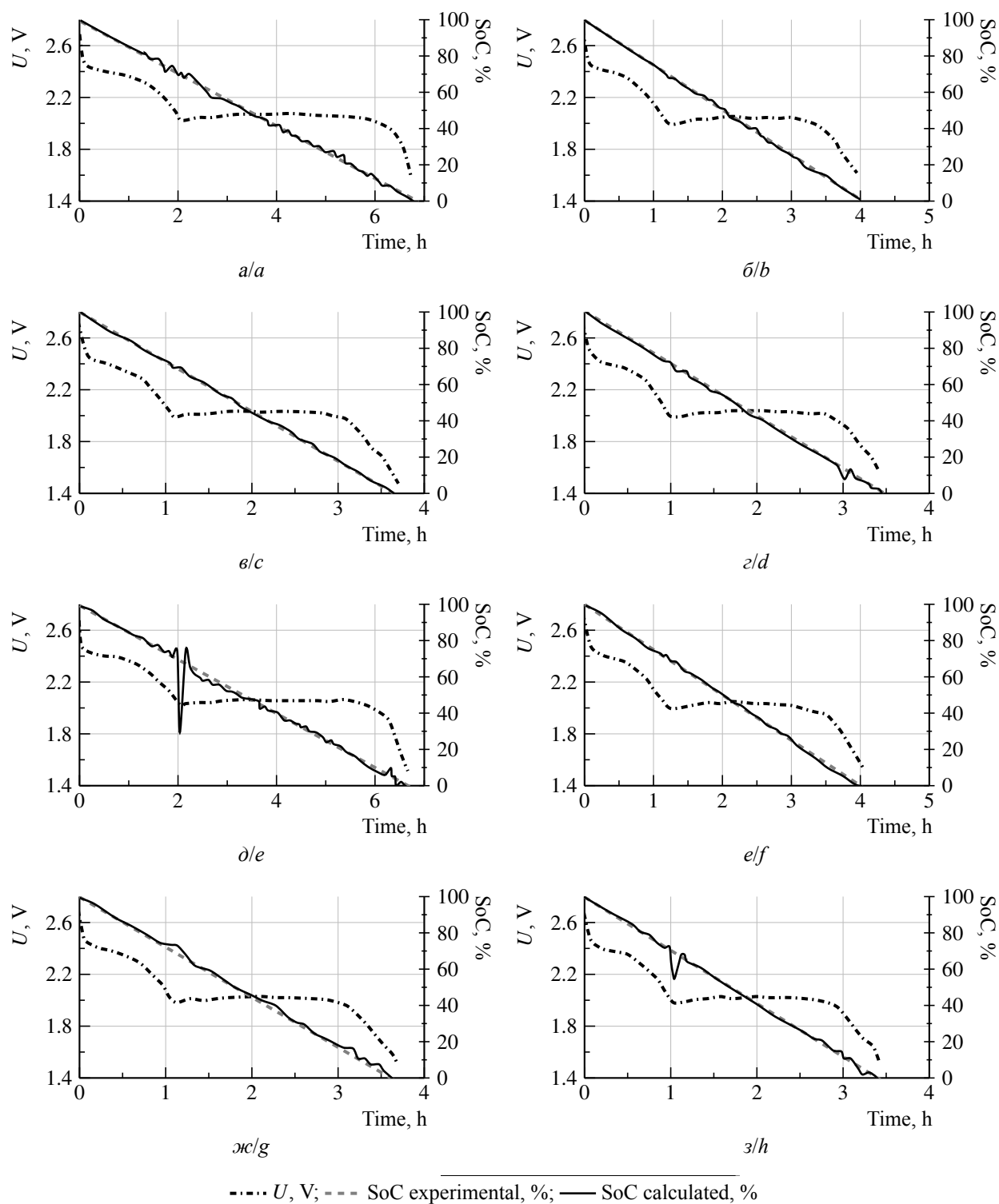


Рис. 6. Экспериментальные и расчётные значения зарядового состояния ячейки на разных циклах. Обучающие данные: *a* – 5-й цикл, *б* – 75-й цикл, *в* – 110-й цикл, *г* – 135-й цикл. Проверочные данные: *д* – 7-й цикл, *е* – 74-й цикл, *ж* – 108-й цикл, *з* – 132-й цикл

Fig. 6. Experimental and simulated values of the charge state of cell at different cycles. Training data: *a* – 5<sup>th</sup> cycle, *b* – 75<sup>th</sup> cycle, *c* – 110<sup>th</sup> cycle, *d* – 135<sup>th</sup> cycle. Verification data: *e* – 7<sup>th</sup> cycle, *f* – 74<sup>th</sup> cycle, *g* – 108<sup>th</sup> cycle, *h* – 132<sup>th</sup> cycle

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При разработке электрохимических аккумуляторов с использованием новых материалов или новых электрохимических систем актуальной является задача создания модели(ей), с помощью которой(ых) можно оценить состояние аккумулятора и предсказать его дальнейшее поведение при эксплуатации.

Существующие и широко используемые методы оценки зарядового состояния аккумуляторов, основанные на измерении НРЦ или подсчёта количества прошедшего через аккумулятор электричества, не применимы для оценки зарядового состояния ЛСА из-за сложной формы разрядных и зарядных кривых и значительных токов саморазряда, величины которых зависят как от зарядового состояния аккумулятора, так и его предыстории.

Для оценки SoC при разряде ЛСА предложено использовать нейронно-нечёткую адаптивную сеть (ANFIS), являющуюся по сути узкоспециализированной самообучающейся экспертной системой. Исследования показали, что ANFIS модели позволяют оценивать зарядовое состояние ЛСА при использовании в качестве входных переменных легко измеримых параметров – на-

пряжение на ячейке и количество прошедших циклов. Разработанная ANFIS модель с достаточной точностью (ошибка составляла менее 5% SoC) оценивала зарядовое состояние ЛСА при их гальваностатическом циклировании. Проведённые исследования показали принципиальную возможность использования ИНС для определения зарядового состояния ЛСА. Однако разработанная модель позволяла оценивать зарядовое состояние ЛСА при гальваностатическом циклировании лишь при постоянных значениях зарядных и разрядных токов. В дальнейшем необходима разработка более сложных моделей, учитывающих влияние режимов циклирования ЛСА (зарядных и разрядных токов, пауз, температуры и других параметров) на зарядовое состояние ЛСА. Для разработки таких моделей необходимы экспериментальные данные по циклированию ЛСА в различных режимах.

Поскольку будущие системы управления и контроля аккумуляторной батареей, вероятнее всего, будут включать в себя цифровые агрегированные двойники<sup>1</sup> [22, 23], для их создания потребуются модели, подобные ANFIS моделям, способные к самообучению на основании данных, полученных при реальной эксплуатации аккумуляторных батарей.

## БЛАГОДАРНОСТИ

*Работа выполнена в рамках государственного задания по теме №АААА-А20-120012090022-1*

## ACKNOWLEDGEMENTS

*This study was carried out within the frames of the State Grant on the subject No. АААА-А20-120012090022-1.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li J., Niu Zh., Guo C., Li M., Bao W. Catalyzing the polysulfide conversion for promoting lithium sulfur battery performances: A review // *Journal of Energy Chemistry*. 2020. Vol. 54. P. 434–451. <https://doi.org/10.1016/j.jchem.2020.06.009>
2. Yang X., Li X., Adair K., Zhang H., Sun X. Structural Design of LSB From Fundamental Research to Practical Application // *Electrochemical Energy*

- Reviews. 2018. Vol. 1. P. 239–293. <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0010-3>

3. Bruce P., Freunberger S. A., Hardwick L., Tarascom J. M. Li-O<sub>2</sub> and Li-S batteries with high-energy storage // *Nature Mater*. 2012. Vol. 11. P. 19–29. <https://doi.org/10.1038/nmat3191>

4. Wang C., Zhu K., Chi Z., Ke F., Yang Y., Wang A., Weikun Wang, Lix-iao Miao. How far away

<sup>1</sup>Цифровой агрегированный двойник (Digital Twin Aggregate, DTA) – система, которая объединяет все цифровые двойники и их реальные прототипы, позволяя собирать данные и обмениваться ими в реальном времени.

are lithium-sulfur batteries from commercialization? *Frontiers in Energy Research*. 2019. Vol. 7. Article 123. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00123>

5. Long B., Li X., Gao X., Liu Z. Prognostics Comparison of Lithium-Ion Battery Based on the Shallow and Deep Neural Networks Model // *Energies*. 2019. Vol. 12, iss. 17. Article 3271. <https://doi.org/10.3390/en12173271>

6. Kumar B., Khare N., Chaturvedi P. K. FPGA-based design of advanced BMS implementing SoC / SoH estimators // *Microelectronics Reliability*. 2018. Vol. 84. P. 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2018.03.015>

7. Hua X., Zhang C., Offer G. Finding a better fit for lithium ion batteries: A simple, novel, load dependent, modified equivalent circuit model and parameter-ization method // *Journal of Power Sources*. 2021. Vol. 464. Article 229117. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229117>

8. Piller S., Perrin M., Jossen A. Methods for state-of-charge determination and their applications // *Journal of Power Sources*. 2001. Vol. 96. P. 113–120. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00560-2](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00560-2)

9. Chang W. Y. The state of charge estimating methods for battery: A review // *ISRN Applied Mathematics*. 2013. Vol. 2013. Article ID953792. <https://doi.org/10.1155/2013/953792>

10. Cuma M. U., Koroglu T. A comprehensive review on estimation strategies used in hybrid and battery electric vehicles // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. Vol. 42. P. 517–531. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.047>

11. Wild M., Offer G. J. *Lithium–Sulfur batteries*. Hoboken, NJ, USA, John Wiley & Sons, Inc., 2019. 335 p.

12. Кузьмина Е. В., Карасева Е. В., Чудова Н. В., Мельникова А. А., Колосницын В. С. О возможности определения термодинамических функций электрохимической системы Li–S методом ЭДС // *Электрохимия*. 2019. Т. 55, № 10. С. 1215–1225. <https://doi.org/10.1134/S0424857019080085>

13. Haykin S. *Neural Networks: A Comprehensive Foundation* Subsequent Edition. Prentice Hall, 1999. 842 p.

14. Kvasnicka V., Sklenák S., Pospichal J. Application of Recurrent Neural Networks in Chemistry. Prediction and Classification of <sup>13</sup>C NMR Chemical

Shifts in a Series of Monosubstituted Benzenes // *Journal of Chemical Information and Modeling*. 1992. Vol. 32. P. 142–147.

15. Заде Л. Понятие лингвистической переменной и его применение к принятию приближенных решений. М.: Мир, 1976. 166 с.

16. Chau K. T., Wu K. C., Chan C. C., Shen W. X. A new battery capacity indicator for nickel–metal hydride battery powered electric vehicles using adaptive neuro-fuzzy inference system // *Energy Conversion and Management*. 2003. Vol. 44. P. 2059–2071. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00249-2](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00249-2)

17. Chau K. T., Wu K. C., Chan C. C. A new battery capacity indicator for lithium-ion battery powered electric vehicles using adaptive neuro-fuzzy inference system // *Energy Conversion and Management*. 2004. Vol. 45. P. 1681–1692. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2003.09.031>

18. Fleischer C., Waag W., Bai Z., Sauer D. U. Adaptive On-line State-of-available-power Prediction of Lithium-ion Batteries // *Journal of Power Electronic*. 2013. Vol. 13, № 4. P. 516–517. <https://doi.org/10.6113/jpe.2013.13.4.516>

19. Fotouhi A., Auger D. J., Longo S. Lithium-Sulfur Battery State-of-Charge Observability Analysis and Estimation // *IEEE Transactions on Power Electronics*. 2018. Vol. 33, № 7. P. 5847–5859. <https://doi.org/10.1109/TPEL.2017.2740223>

20. Хижняков Ю. Н. Алгоритмы нечёткого, нейронного и нечётко-нейронного управления в системах реального времени. Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2013. 160 с.

21. Кукса П. П. Анализ нейросетевых-нечетких моделей // *Digital Library Scribd*: [сайт]. URL: <https://www.scribd.com/doc/50646929> (дата обращения: 10.02.21).

22. Sancarlos A., Cameron M., Abel A., Cueto E., Duval J.-L., Chinesta F. From ROM of Electrochemistry to AI-Based Battery Digital and Hybrid Twin // *Archives of Computational Methods in Engineering*. 2019. Vol. 28. P. 979–1015. <https://doi.org/10.1007/s11831-020-09404-6>

23. Ramachandran R., Subathra B., Srinivasan S. Recursive Estimation of Battery Pack Parameters in Electric Vehicles // 9th IEEE International Conference on Computational Intelligence and Computing Research (ICIC). Madurai, India, 2018. P. 165–171.

## REFERENCES

1. Li J., Niu Zh., Guo C., Li M., Bao W. Catalyzing the polysulfide conversion for promoting lithium sulfur battery performances: A review. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, vol. 54, pp. 434–451. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.06.009>

2. Yang X., Li X., Adair K., Zhang H., Sun X. Structural Design of LSB From Fundamental

Research to Practical Application. *Electrochemical Energy Reviews*, 2018, vol. 1, pp. 239–293. <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0010-3>

3. Bruce P., Freunberger S. A., Hardwick L., Tarascom J. M. Li-O<sub>2</sub> and Li-S batteries with high-energy storage. *Nature Mater.*, 2012, vol. 11, pp. 19–29. <https://doi.org/10.1038/nmat3191>

4. Wang C., Zhu K., Chi Z., Ke F., Yang Y., Wang A. Weikun Wang, Lix-iao Miao. How far away are lithium-sulfur batteries from commercialization? *Frontiers in Energy Research*, 2019, vol. 7, article 123. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00123>
5. Long B., Li X., Gao X., Liu Z. Prognostics Comparison of Lithium-Ion Battery Based on the Shallow and Deep Neural Networks Model. *Energies*, 2019, vol. 12, iss. 17, article 3271. <https://doi.org/10.3390/en12173271>
6. Kumar B., Khare N., Chaturvedi P. K. FPGA-based design of advanced BMS implementing SoC.SoH estimators. *Microelectronics Reliability*, 2018, vol. 84, pp. 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2018.03.015>
7. Hua X., Zhang C., Offer G. Finding a better fit for lithium ion batteries: A simple, novel, load dependent, modified equivalent circuit model and parameter-ization method. *Journal of Power Sources*, 2021, vol. 464, article 229117. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229117>
8. Piller S., Perrin M., Jossen A. Methods for state-of-charge determination and their applications. *Journal of Power Sources*, 2001, vol. 96, pp. 113–120. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00560-2](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00560-2)
9. Chang W. Y. The state of charge estimating methods for battery: A review. *ISRN Applied Mathematics*, 2013, vol. 2013, article ID953792. <https://doi.org/10.1155/2013/953792>
10. Cuma M. U., Koroglu T. A comprehensive review on estimation strategies used in hybrid and battery electric vehicles. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, vol. 42, pp. 517–531. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.047>
11. Wild M., Offer G. J. *Lithium–Sulfur batteries*. Hoboken, NJ, USA, John Wiley & Sons, Inc., 2019. 335 p.
12. Kuz'mina E. V., Karaseva E. V., Chudova N. V., Mel'nikova A. A., Kolosnitsyn V. S. On the possibility of determination of thermodynamic functions of the Li–S electrochemical system using the EMF method. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2019, vol. 55, no. 10, pp. 1215–1225 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0424857019080085>
13. Haykin S. *Neural Networks : A Comprehensive Foundation Subse-quent Edition*. Prentice Hall, 1999. 842 p.
14. Kvasnicka V., Sklenák S., Pospichal J. Application of Recurrent Neural Networks in Chemistry. Prediction and Classification of <sup>13</sup>C NMR Chemical Shifts in a Series of Monosubstituted Benzenes. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 1992, vol. 32, pp. 142–147.
15. Zadeh L. *Concept of a Linguistic Variable and its Application to Approximate Reasoning*. American Elsevier Publishing Company, Inc., 1975. 166 p.
16. Chau K. T., Wu K. C., Chan C. C., Shen W. X. A new battery capacity indicator for nickel–metal hydride battery powered electric vehicles using adaptive neuro-fuzzy inference system. *Energy Conversion and Management*, 2003, vol. 44, pp. 2059–2071. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00249-2](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00249-2)
17. Chau K. T., Wu K. C., Chan C. C. A new battery capacity indicator for lith-ium-ion battery powered electric vehicles using adaptive neuro-fuzzy inference system. *Energy Conversion and Management*, 2004, vol. 45, pp. 1681–1692. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2003.09.031>
18. Fleischer C., Waag W., Bai Z., Sauer D. U. Adaptive On-line State-of-available-power Prediction of Lithium-ion Batteries. *Journal of Power Electronic*, 2013, vol. 13, no. 4, pp. 516–517. <https://doi.org/10.6113/jpe.2013.13.4.516>
19. Fotouhi A., Auger D. J., Longo S. Lithium-Sulfur Battery State-of-Charge Observability Analysis and Estimation. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2018, vol. 33, no. 7, pp. 5847–5859. <https://doi.org/10.1109/TPEL.2017.2740223>
20. Khizhnyakov Y. N. *Algoritmy nechjotkogo, nejronnogo i nechjotko-nejronnogo upravlenija v sistemah real'nogo vremeni* [Algorithms of Fuzzy, Neural and Fuzzy-neural Control in Real-time Systems]. Perm, Izdatel'stvo Permskogo Natsional'nogo Issledovatel'skogo Politehnicheskogo Universiteta, 2013. 160 p. (in Russian).
21. Kouxa P. Analysis of neural-network-fuzzy models. *Digital Library Scribd*. Site. Available at <https://www.scribd.com/doc/50646929> (accessed 10 February 2021).
22. Sancarlos A., Cameron M., Abel A., Cueto E., Duval J.-L., Chinesta F. From ROM of Electrochemistry to AI-Based Battery Digital and Hybrid Twin. *Archives of Computational Methods in Engineering*, 2019, vol. 28, pp. 979–1015. <https://doi.org/10.1007/s11831-020-09404-6>
23. Ramachandran R., Subathra B., Srinivasan S. Recursive Estimation of Battery Pack Parameters in Electric Vehicles. *9th IEEE International Conference on Computational Intelligence and Computing Research (ICCIC)*. Madurai, India, 2018, pp. 165–171.

Поступила в редакцию 15.02.2021 / После рецензирования 24.03.2021 / Принята 25.05.2021  
 Received 15.02.2021 / Revised 24.03.2021 / Accepted: 25.05.2021

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 2. С. 108–113

*Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 2, pp. 108–113

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-108-113>

Научная статья

УДК 651.357

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ДИОКСИДА СВИНЦА НА НИКЕЛЕВУЮ ПОДЛОЖКУ

В. А. Коротков<sup>✉</sup>, В. И. Шпекина, Н. Д. Соловьёва

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

**Коротков Василий Анатольевич**<sup>✉</sup>, аспирант, <https://orcid.org/0000-0003-2390-9092>, [korotkovag@rambler.ru](mailto:korotkovag@rambler.ru)

**Шпекина Варвара Игоревна**, кандидат технических наук, заведующий лабораторией кафедры «Химия и химическая технология материалов», <https://orcid.org/0000-0001-7197-6818>, [vshpekina@mail.ru](mailto:vshpekina@mail.ru)

**Соловьёва Нина Дмитриевна**, доктор технических наук, профессор кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств», <https://orcid.org/0000-0002-0421-9347>, [tepeti@mail.ru](mailto:tepeti@mail.ru)

**Аннотация.** Исследовалось влияние ультразвукового поля на электроосаждение диоксида свинца из нитрата свинца (II) на никелевую основу. Показано, что наиболее высокие электрохимические характеристики наблюдаются для макетов резервных источников тока на основе системы Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub>, в которых использовался диоксид свинца, полученный электроосаждением под воздействием ультразвукового поля на никелевую основу.

**Ключевые слова:** диоксид свинца, ультразвук, резервный источник тока

**Для цитирования:** Коротков В. А., Шпекина В. И., Соловьёва Н. Д. Влияние ультразвука на зародышеобразование при электроосаждении диоксида свинца на никелевую подложку // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 2. С. 108–113. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-108-113>

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

Article

### The influence of ultrasound on nucleation in electrodeposition of lead dioxide on a nickel substrate

V. A. Korotkov, V. I. Shpekina, N. D. Solovyova

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

**Vasily A. Korotkov**<sup>✉</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-2390-9092>, [korotkovag@rambler.ru](mailto:korotkovag@rambler.ru)

**Varvara I. Shpekina**, <https://orcid.org/0000-0001-7197-6818>, [vshpekina@mail.ru](mailto:vshpekina@mail.ru)

**Nina D. Solovyova**, <https://orcid.org/0000-0002-0421-9347>, [tepeti@mail.ru](mailto:tepeti@mail.ru)

**Abstract.** The effect of ultrasound on the electrodeposition of lead dioxide from lead (II) nitrate on a nickel substrate was studied. It was shown that the highest electrochemical characteristics are observed for the prototypes of backup power sources based on the Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> system, in which lead dioxide obtained by electrodeposition under the influence of an ultrasonic field on a nickel substrate was used.

**Keywords:** lead dioxide, ultrasound, reserve current source

**For citation:** Korotkov V. A., Shpekina V. I., Solovyova N. D. The influence of ultrasound on nucleation in electrodeposition of lead dioxide on a nickel substrate. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 2, pp. 108–113 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-108-113>

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

## ВВЕДЕНИЕ

Резервные источники тока (РИТ), обладающие длительным сроком хранения, способностью к быстрой готовности к использованию при приведении в рабочее состояние, находят широкое применение в космической, военной технике, в аварийно-спасательных системах [1–3]. Среди различных электрохимических систем резервных источников тока, активируемых водным электролитом, не последнее место занимает система Pb/PbO<sub>2</sub>, обеспечивающая напряжения 1.5÷1.7 В в диапазоне температур от –40 до +60°С. Однако имеется ряд недостатков при изготовлении и эксплуатации, требующих решений.

Одним из недостатков этих РИТ является длительность технологических процессов при изготовлении диоксидсвинцовых электродов, а также невысокий коэффициент использования активной массы электрода при разряде, что тормозит развитие массового производства резервных источников тока.

Исходя из перспектив применения РИТ и роста объемов их производства, возникает необходимость в совершенствовании технологии изготовления резервных источников, в частности катода. Решение данного вопроса может реализовываться путем подбора материала подложки (токоотвода), интенсификацией процесса электролиза при использовании ультразвука.

Целью работы является изучение влияния ультразвукового поля при проведении технологических операций электроосаждения диоксида свинца на никелевую основу на разрядное напряжение системы Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub>.

В качестве материала подложки при электрохимическом формировании диоксидсвинцового электрода могут быть использованы сталь, титан и никель [4]. Основными требованиями к материалу подложки являются электропроводность, коррозионная стойкость и ряд механических требований.

С целью уменьшения саморазряда (возникновения короткозамкнутых гальваниче-

ских элементов) при разряде РИТ поверхность материала подложки предварительно подвергается обработке для придания ей коррозионной стойкости. Наиболее часто используемая стальная основа при предварительной обработке проходит обязательную стадию электрохимического или химического оксидирования. При использовании титановой основы возникает проблема увеличения сопротивления электрода за счет наращивания оксидной пленки на поверхности титана при электроосаждении четырехвалентного оксида свинца. Никелевая подложка, обладающая исходным оксидным слоем, не требует предварительного оксидирования и достаточно коррозионностойка в хлорной кислоте.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве материала подложки применялась электролизная никелевая лента толщиной 100 мкм марки НП1, НП2 (ГОСТ 492-2006).

Предварительная подготовка поверхности никеля состояла из обезжиривания в моющем средстве МС-25 при наложении ультразвука, время обработки 10 мин при 25°С, травления в растворе HNO<sub>3</sub> концентрацией 25% с добавкой 30% перекиси водорода в течение 10–15 с при температуре 25°С. Использование добавки перекиси водорода способствует лучшему выравниванию поверхности электрода, обеспечивает лучшее сцепление осажденного диоксида свинца с основой.

Осаждение PbO<sub>2</sub> проводилось в два этапа: нанесение защитного слоя и активного слоя четырехвалентного оксида свинца.

Составы электролитов и режимы электроосаждения приведены в табл. 1.

Согласно литературным данным [5, 6] для интенсификации электрохимических процессов, изменения структуры формирующихся покрытий, физико-химических и механических свойств успешно применяется ультразвуковое воздействие низкой частоты.

Таблица 1 / Table 1

Составы электролитов и режимы электроосаждения защитного и активного слоев PbO<sub>2</sub> на никелевую основу  
Electrolyte compositions and electrodeposition modes of protective and active PbO<sub>2</sub> layers on a nickel substrate

№ режима	Состав электролита, г/л	Частота ультразвука, кГц	Плотность тока $i_a$ , А/дм <sup>2</sup>	Время электролиза $\tau$ , мин	Температура $t$ , °С
1	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – 130	–	2–2.5	60	50
2		35		30	25
1	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – 150 CH <sub>3</sub> COOH – 56 HNO <sub>3</sub> – 33	–	1–2	30	25
2		35	1–2	15	25

Предварительно поставленный эксперимент по исследованию влияния ультразвука на толщину диоксида свинца при электроосаждении PbO<sub>2</sub> показал возможность уменьшения времени процесса и снижения температуры электролита при формировании защитного слоя (табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

Толщина осадка четырехвалентного оксида свинца, полученного при использовании режимов электролиза 1 (без ультразвука) и 2 (с ультразвуком)

The thickness of lead dioxide sediment obtained using mode 1 (without ultrasound) and mode 2 (with ultrasound)

Режимы электролиза	Средняя толщина покрытия, мкм	Масса привеса, г
1 (без ультразвука)	66.1 ± 1.7	0.093 ± 0.002
2 (с ультразвуком)	73.6 ± 0.8	0.1036 ± 0.001

Толщина покрытия диоксида свинца по требованиям должна лежать в пределах 45–90 мкм.

Определение толщины покрытия  $\delta$  проводилось гравиметрически при использовании уравнения:

$$\delta = (m_2 - m_1) \cdot 10^4 / (S \cdot \rho), \quad (1)$$

где  $m_2$  – масса образца после нанесения покрытия, г;  $m_1$  – масса образца до нанесения покрытия, г;  $S$  – площадь покрытия, см<sup>2</sup>;  $\rho$  – плотность покрытия, г/см<sup>3</sup>.

Электроды взвешивались на аналитических весах марки ВЛ-64 (НПП «Госметр», Россия) с точностью до 0.001 г.

Электроосаждение диоксида свинца под воздействием ультразвукового поля проводилось при использовании установки УВ-12 (НПП «Александра-плюс», Россия).

Адгезия электроосажденного покрытия к основе определялась методом сгиба покрытия под 90°.

Разрядные характеристики системы Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> снимались в ограниченном объеме 40%-ной HClO<sub>4</sub> при плотности тока 60 мА/см<sup>2</sup> и температурах +20, –10, –20°С.

В качестве анода использовался электрохимически осажденный свинец.

Расчет коэффициента использования активной массы проводился по формуле:

$$K_{\text{исп}} = \frac{C_{\text{ф}}}{C_{\text{т}}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

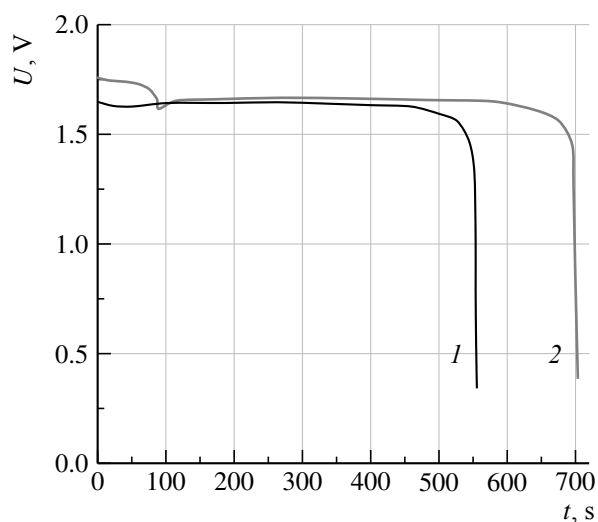
где  $C_{\text{ф}}$  – фактическая емкость;  $C_{\text{т}}$  – теоретическая емкость.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

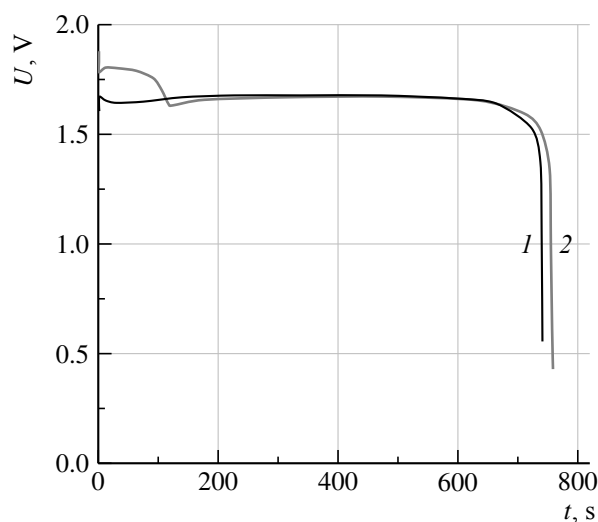
Результаты разряда РИТ Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> при температурах 20, –10, –20°С представлены на рисунке.

Как следует из полученных результатов, ЭДС электрохимической системы Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> и разрядное напряжение зависят от условий нанесения PbO<sub>2</sub>. Большие электрохимические характеристики и время

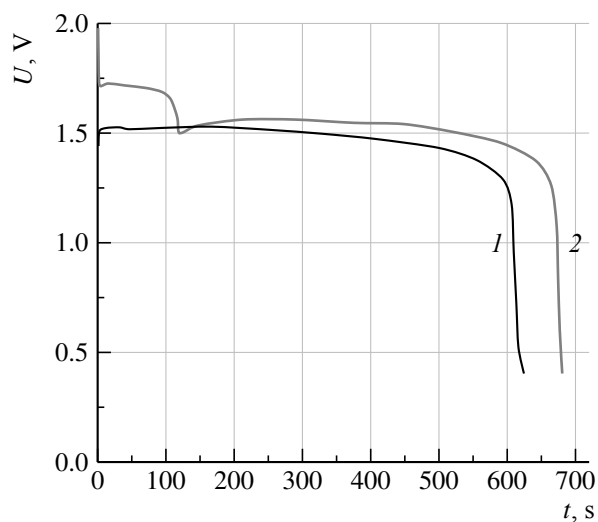




a/a



б/б



в/в

Разрядные  $U, t$  кривые макета РИТ Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> при  $i = 60 \text{ mA/cm}^2$  при различных температурах, °C: а – 20, б – –10, в – –20. Диоксид свинца электроосажден на никелевую подложку при следующих условиях: 1 – режим 1 (без ультразвука); 2 – режим 2 (с ультразвуком)

Discharge  $U, t$  curves of the BSC Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> prototype at  $i = 60 \text{ mA/cm}^2$  at different temperatures, °C: a – 20, b – –10, c – –20. Lead dioxide is electrodeposited on a nickel substrate under the following conditions: 1 – mode 1 (without ultrasound); 2 – mode 2 (with ultrasound)

разряда в сужаемом диапазоне температур наблюдаются для макетов РИТ, в которых использовался диоксид свинца, электроосажденный под воздействием ультразвукового поля на никелевую основу. Следует отметить, что на разрядных кривых макетов РИТ с PbO<sub>2</sub>, электроосажденным в режиме 2, наблюдаются две площадки: первая с более высоким значением напряжения (~1.75 В при 20°C; ~1.8 В при –10°C; ~1.7 В при –20°C) в течение ~90 с и вторая, равная или близкая по величине разрядному напряжению макета РИТ с PbO<sub>2</sub> электродом, полу-

ченным в режиме 1. Положительным является то, что снижение температуры незначительно влияет на разрядное напряжение первой площадки.

Результаты расчета разрядной емкости ( $C_{\phi}$ ) и коэффициента использования активной массы ( $K_{исп}$ ) макетов РИТ представлены в табл. 3.

Повышение разрядной емкости макета РИТ, коэффициента использования активной массы при использовании ультразвука в процессе электроосаждения PbO<sub>2</sub>, вероятно, связаны с изменением фазового состоя-

Таблица 3 / Table 3

Характеристики макетов РИТ Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> при разряде  $i = 60 \text{ mA/cm}^2$  в изучаемом диапазоне температур  
The characteristics of BSC/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> RHS prototypes at a discharge  $i = 60 \text{ mA/cm}^2$  in the examined temperature range

Характеристика	Температура разряда макета РИТ, °С					
	20		-10		-20	
	Режимы осаждения					
	1	2	1	2	1	2
$q$ , А·с/см <sup>2</sup>	103.5	108	103.5	108	103.5	108
$C_p$ , А·с/см <sup>2</sup>	49.4	62.6	66.1	67.3	54.4	59.9
$K_{\text{исп}}$ , %	44.7	58.0	63.8	62.3	52.6	55.5
Время разряда*, с	549	696	734	748	605	666

Примечание. \*Время разряда до  $U = 0.4 \text{ В}$ .  
Note. \*Discharge time up to  $U = 0.4 \text{ V}$ .

ния диоксида свинца. Согласно литературным данным под воздействием УЗ формируется преимущественно  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, обеспечивающий удельную разрядную емкость в 1.5–3 раза выше емкости  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было изучено влияние ультразвукового поля при проведении технологических опе-

раций электроосаждения диоксида свинца на никелевую основу на разрядное напряжение системы Pb/HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub>. Показано, что для макетов резервных источников тока, в которых использовался диоксид свинца, электроосажденный под воздействием ультразвукового поля на никелевую основу, наблюдается повышение электрохимических характеристик и времени разряда в диапазоне температур от +20 до –20°С.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нижниковский Е. А. Современные электрохимические источники тока. М. : Радиотехника, 2015. 296 с.
2. Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D., Mason T. J., Walton D. J. Voltammetry in the presence of ultrasound : Mass transport effects // J. Appl. Electrochem. 1996. Vol. 26. P. 775.
3. Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D., Sanders G. H. W., Booth J. Voltammetry in the presence of ultrasound. Sonovoltammetry and surface effect // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 12410.
4. Шпекина В. И. Разработка технологии электроосаждения диоксида свинца на различные подложки в ультразвуковом поле : дис. ... канд. техн. наук. Саратов, 2016. 136 с.
5. Гинберг А. М., Федотова Н. Я. Ультразвук в гальванотехнике. М. : Metallurgy, 1969. 208 с.
6. Фоменко Л. А., Ловцова Л. Г., Серянов Ю. В. Кинетика локального электрохимического осаждения меди в узких каналах формообразующих углублений под влиянием ультразвуковой кавитации. Теоретические исследования // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2011. № 4, вып. 1. С. 86–91.

### REFERENCES

1. Nizhnikovskij E. A. *Sovremennye jelektrohimicheskie istochniki toka* [Modern Electrochemical Power Sources]. Moscow, Radiotekhnika Publ., 2015. 294 p. (in Russian).
2. Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D., Mason T. J., Walton D. J. Voltammetry in the presence of ultrasound : Mass transport effects. *J. Appl. Electrochem.*, 1996, vol. 26, pp. 775.
3. Compton R. G., Eklund J. C., Page S. D., Sanders G. H. W., Booth J. Voltammetry in the presence of ultrasound. Sonovoltammetry and surface effect. *J. Phys. Chem.*, 1994, vol. 98, pp. 12410.

4. Shpekina V. I. *Razrabotka tekhnologii elektroosazhdeniya dioksida svintsy na razlichnyye podlozhki v ul'trazvukovom pole. Dis. kand. tekhn. nauk* [Development of technology for electrodeposition of lead dioxide on various substrates in an ultrasonic field. Diss. Cand. Sci. (Tech.)]. Saratov, 2016. 136 p. (in Russian).

5. Ginberg A. M., Fedotov N. Y. *Ultrasound*

*in Electroplating*. Moscow, Metallurgy Publ., 1969. 208 p. (in Russian).

6. Fomenko L. A., Lovtsova L. G., Seryanov Yu. V. Kinetics of local electrochemical deposition of copper in narrow channels of shaping depressions under the influence of ultrasonic cavitation. Theoretical research. *Bulletin of the Saratov State Technical University*, 2011, no. 4, iss. 1, pp. 86–91 (in Russian).

---

Поступила в редакцию 24.02.2021 / После рецензирования 14.04.2021 / Принята 26.05.2021  
Received 24.02.2021 / Revised 14.04.2021 / Accepted: 26.05.2021

Редактор *И. А. Кочкаева*  
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.

Подписной индекс издания 20844 в Объединенном каталоге «Пресса России», раздел 30 «Научно-технические издания. Известия РАН. Известия ВУЗов». Подписка онлайн в Интернет-каталоге «Пресса по подписке» ([www.akc.ru](http://www.akc.ru)).

---

Подписано в печать 24.06.2021. Подписано в свет 30.06.2021. Формат 60×84/8.  
Усл. печ. л. 6.76 (7.25). Тираж 500. Заказ 71-Т. Цена свободная.

---

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

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



2 1 0 0 2