

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

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

$\text{Cd} | \text{KOH} | \text{NiOOH}$

$\text{Zn} | \text{NH}_4\text{Cl} | \text{MnO}_2$

$\text{Li} | \text{LiClO}_4 | \text{MnO}_2$

$\text{Pb} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{PbO}_2$

$\text{H}_2 | \text{KOH} | \text{O}_2$

ЭХЭ

**2022**

**ТОМ 22 № 4**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ  
ЭНЕРГЕТИКА**

**Том 22    № 4    2022**

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

**ISSN 1608-4039**

**ELEKTROKHMICHESKAYA  
ENERGETIKA**

*Electrochemical Energetics*  
**Volume 22    No. 4    2022**

**Главный редактор**

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

**Заместитель главного редактора**

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

**Ответственный секретарь**

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

**Редакционная коллегия:**

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

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

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, акад. РАН *А. Б. Ярославцев* (Россия)

**Editor-in-Chief**

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

**Deputy Editors-in-Chief**

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

**Executive Secretary**

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

**Editorial Board:**

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

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

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)

Dr. Sci. (Chem.), Academician of RAS

*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

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: 1.4.4 (хим. науки), 1.4.6 (хим. науки), 2.6.9 (хим. и техн. науки))

Журнал входит в Международную базу данных DOAJ

## СОДЕРЖАНИЕ

*Рыбаков К. С., Ушаков А. В.*  
Применение рентгеновской дифракции *operando* для выяснения фазовых трансформаций катода  $\text{LiCoVO}_4$

*Максимова Л. А., Третьяченко Е. В.,  
Гороховский А. В., Викулова М. А.,  
Байняшев А. М., Гоффман В. Г.*

Электрофизические свойства керамических материалов на основе марганецсодержащих полититанатов калия

*Карасева Е. В., Кузьмина Е. В.,  
Шакирова Н. В., Колосницын В. С.*  
Влияние свойств углеродных материалов на удельную энергию и длительность циклирования литий-серных аккумуляторов

### ХРОНИКА

- |     |   |     |
|-----|---|-----|
| 161 | XVII Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», г. Москва, Сколково 14–18 ноября 2022 года | 194 |
| 170 | Содержание журнала за 2022 г.   | 197 |
| 181 | Авторский указатель тома 22, 2022 г.  | 201 |

ISSN 1608-4039 (print)  
ISSN 1680-9505 (online)

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

Она содержит общую информацию о журнале: правила приема и оформления рукописей статей, порядок рецензирования, условия подписки, а также полные версии номеров журнала с 2012 г., аннотации статей и ключевые слова на русском и английском языках

CONTENTS

*Rybakov K. S., Ushakov A. V.*  
Application of *operando* X-ray diffraction  
to evaluate phase transformations  
of a LiCoVO<sub>4</sub> cathode

**161**

*Maksimova L. A., Tretyachenko E. V.,  
Gorokhovskiy A. V., Vikulova M. A.,  
Bainyashv A. M., Goffman V. G.*  
Electrophysical properties of ceramic  
materials based on manganese-containing  
potassium polytitanates

**170**

*Karaseva E. V., Kuzmina E. V.,  
Shakirova N. V., Kolosnitsyn V. S.*  
Effect of properties of carbon materials  
on specific energy and cycling  
of lithium-sulfur batteries

**181**

---

**CHRONICLE**

---

XVII International Conference “Actual  
problems of energy conversion in lithium  
electrochemical systems”, Moscow,  
Skolkovo, November 14–18, 2022

**194**

Table of contents 2022

**199**

Author index 2022

**202**

ISSN 1608-4039 (print)  
ISSN 1680-9505 (online)

The electronic version of the journal is presented on the  
website: <https://energetica.sgu.ru/>

It contains general information about the journal: the  
rules for accepting and formatting manuscripts, the  
procedure for reviewing, subscription terms, as well as  
full versions of journal issues since 2012, abstracts of  
articles and keywords in Russian and English

Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 4. С. 161–169

*Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 4, pp. 161–169

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-4-161-169>, EDN: VVLBGN

Научная статья

## ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ *OPERANDO* ДЛЯ ВЫЯСНЕНИЯ ФАЗОВЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ КАТОДА $\text{LiCoVO}_4$

К. С. Рыбаков<sup>✉</sup>, А. В. Ушаков

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского  
Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

**Рыбаков Кирилл Сергеевич**, аспирант, [rybakov-ks@ya.ru](mailto:rybakov-ks@ya.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4821-2910>

**Ушаков Арсений Владимирович**, кандидат химических наук, доцент, [arsenivushakov@ya.ru](mailto:arsenivushakov@ya.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0495-7750>

**Аннотация.** Определение характеристик методами *in situ* или *operando* очень важно для более глубокого понимания химических и электрохимических процессов, а также процессов деградации, происходящих во время работы литий-ионного аккумулятора.

Предложен вариант электрохимической ячейки *operando* для одновременного исследования структурного и электрохимического поведения электродных материалов. При проектировании ячейки особое внимание уделялось простоте сборки, а также использованию материалов, обеспечивающих высокую химическую и электрохимическую стабильность при циклировании в диапазоне потенциалов от 0 до 5 В vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

В работе представлены первые результаты рентгенодифракционных исследований *operando* материала ванадата(V) кобальта(II)-лития  $\text{LiCoVO}_4$  со структурой инвертированной шпинели. Новые результаты по структурному поведению  $\text{LiCoVO}_4$  показали однофазный механизм де/интеркаляции лития с обратимым изменением объёма элементарной ячейки на первом цикле около 3.7%. Обратимость изменения снижается на втором цикле вместе с уменьшением циклируемой ёмкости, что объясняется нами перегруппировкой в катионных подрешётках инвертированной шпинели.

**Ключевые слова:** литий-ионный аккумулятор, катодный материал, ванадат(V) кобальта(II)-лития,  $\text{LiCoVO}_4$ , дифракция рентгеновских лучей, *operando*

**Благодарности.** Авторы статьи выражают благодарность генеральному директору ОАО «НИТИ-Тесар» А. Хону и инженеру-конструктору ООО «Тесар-ЭКОГАЛЬ» А. О. Семенову за помощь в изготовлении электрохимической ячейки.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10091).

**Для цитирования:** Рыбаков К. С., Ушаков А. В. Применение рентгеновской дифракции *operando* для выяснения фазовых трансформаций катода  $\text{LiCoVO}_4$  // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 4. С. 161–169. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-4-161-169>, EDN: VVLBGN

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

Article

### Application of *operando* X-ray diffraction to evaluate phase transformations of a $\text{LiCoVO}_4$ cathode

K. S. Rybakov<sup>✉</sup>, A. V. Ushakov

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

**Kirill S. Rybakov**, [rybakov-ks@ya.ru](mailto:rybakov-ks@ya.ru), <https://orcid.org/0000-0003-4821-2910>

**Arseni V. Ushakov**, [arsenivushakov@ya.ru](mailto:arsenivushakov@ya.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0495-7750>

**Abstract.** Characterization by *in situ* or *operando* methods is very important to deeper understand the chemical and electrochemical processes, as well as the degradation processes that occur during the operation of a lithium-ion battery.

A variant of the *operando* electrochemical cell for the simultaneous study of the structural and electrochemical behavior of electrode materials was proposed. In designing the cell, special attention was paid to the simplicity of assembly, as well as to the use of the materials that provide high chemical and electrochemical stability when cycling in the potential range from 0 to 5 V vs. Li<sup>+</sup>/Li.

The paper presents the first results of the X-ray diffraction studies of the *operando* material of cobalt (II)-lithium vanadate (V) (LiCoVO<sub>4</sub>) with the inverted spinel structure. The new results concerning the structural behavior of LiCoVO<sub>4</sub> showed a single-phase mechanism of lithium de/intercalation with a reversible change of the unit cell volume in the first cycle of about 3.7%. The reversibility of the volume change decreases in the second cycle along with the decrease of the cycling capacity, which is explained by rearrangement in the cationic sublattices of the inverted spinel.

**Keywords:** lithium-ion battery, cathode material, cobalt(II)-lithium vanadate(V), LiCoVO<sub>4</sub>, x-ray diffraction, *operando*

**Acknowledgments.** The authors of the article express their gratitude to the General Director of OJSC “SRTI-Tesar” Afanasiy Khon and design engineer of LLC “Tesar-EKOGAL” Andrei O. Semenov for assistance in the fabrication of the electrochemical cell.

The work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 21-73-10091).

**For citation:** Rybakov K. S., Ushakov A. V. Application of *operando* X-ray diffraction to evaluate phase transformations of a LiCoVO<sub>4</sub> cathode. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 4, pp. 161–169 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-4-161-169>, EDN: VVLBGN

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

## ВВЕДЕНИЕ

Материалы, используемые в качестве электродов, в наибольшей степени влияют на общую ёмкость и составляют основу стоимости литий-ионного аккумулятора в сравнении с другими его компонентами [1]. Зачастую структурная стабильность электродных материалов в ограниченном диапазоне фазового состава неизбежно приводит к компромиссу между энергоёмкостью и другими проблемами, такими как безопасность, циклируемость и скорость заряда/разряда [2, 3]. По этой причине, например, реализуемое напряжение для коммерческого LiCoO<sub>2</sub> на ранней стадии его разработки было ограничено до 4.2 В [4, 5].

Глубокое понимание структурных изменений, происходящих в электродных материалах при работе, имеет важное значение при разработке и проектировании источников тока с высокой плотностью энергии [6, 7]. Однако, несмотря на очевидную важность, точное определение структурных трансформаций в работающем литий-ионном аккумуляторе представляет собой определенную

трудность, так как изменения вызываются сложными и одновременно протекающими электрохимическими и физическими процессами, происходящими в закрытой ячейке. В результате физические методы исследования *in situ* (непосредственно в ячейке) или *operando* (одновременно с функционированием) являются весьма информативными из-за их способности собирать данные в неравновесных состояниях. Латинская фраза «*in situ*» означает «на месте», т. е. в процессе электрохимических измерений фиксируется определённое состояние ячейки, затем измерения прекращаются и осуществляется, например, её рентгенодифракционный анализ, а термин «*operando*» означает «в работе», т. е. измерения проводятся при реалистичных условиях, когда одновременно ячейка реально работает, и осуществляется её непрерывный анализ. Использование метода *operando* позволяет собрать более достоверные данные так как он не имеет потенциальных проблем методов измерения *ex situ* и *in situ* таких как загрязнение образцов, структурные релаксации и несоответствия в результатах между различными

ячейками [8]. Проведение подобных исследований требует использования специально разработанных электрохимических ячеек для обнаружения активных материалов без их разборки. Обширные обзоры конструкций, принципа работы и разновидностей подобных ячеек приведены в работах [7–12].

В данной работе предложен вариант электрохимической ячейки для проведения рентгенодифракционных исследований *in situ* или *operando* с целью одновременного исследования структурного и электрохимического поведения электродного материала. При проектировании ячейки особое внимание уделялось простоте сборки, герметичности, а также использованию материалов, обеспечивающих высокую химическую и электрохимическую стабильность при циклировании электродных материалов в диапазоне потенциалов от 0 до 5 В (по сравнению с  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ). В качестве объекта исследования был выбран ранее разрабатываемый нами электродный материал на основе ванадат(V) кобальта(II)-лития [13].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### *Изготовление рабочего электрода*

Синтез образца ( $\text{LiCoVO}_4$ ) проводился аналогично процедуре, описанной в ранее опубликованной нами работе [13]. Для изготовления катода синтезированный порошок  $\text{LiCoVO}_4$  сначала тщательно смешивали с ацетиленовой сажей (электропроводная добавка) и поливинилиденфторидом (связующее), растворенном в N-метилпирролидоне (3.00 мас.%) в соотношении 80 : 10 : 10 соответственно для образования суспензии. Гомогенизацию суспензии проводили в ультразвуковой ванне CD-4810 (CODYSON, Китай) при частоте 28 кГц в течение 30 минут.

Полученную суспензию наносили на алюминиевую фольгу при помощи аппликатора (КТQ-200, Китай). Заготовки с нанесённой суспензией сушили в вакуумном термощкафу (АКТАН ВТШ-К52-250, Россия) в течение 12 ч при температуре 110°C, затем

осуществляли прокатку заготовок электродов на вальцах ВП-6 (ООО Фирма «ЮМО», Россия). Плотность нанесения активного материала задавалась зазором аппликатора и составляла 2.5–3 мг·см<sup>-2</sup>. После проката вырезались круглые заготовки электродов диаметром 20 мм, которые в дальнейшем использовались при сборке ячейки.

### *Электрохимические и дифракционные измерения*

Электрохимические и дифракционные исследования полученных образцов проводились в ячейке собственной конструкции, вдохновленной ячейкой EQ-STC-BEW (MTI Corporation, США) [14]. Конструкция и схематический рисунок пользовательской сборки показаны на рис. 1.

Сборка осуществляется последовательным соединением или установлением элементов сверху вниз согласно рис. 1. Нижняя и верхняя часть ячейки, прижимная шайба, прижимной болт и токоотвод для катода изготовлены из титана марки ВТ1-0. Держатель, изоляторы и уплотнительные кольца изготовлены из фторопласта марки Ф-4. Токоотвод для анода и прижимная пружина изготовлены из меди марки М1 и латуни соответственно. Токовыводы от нижней и верхней частей ячейки изготовлены из стали марки Ст3. В качестве рентгенопрозрачного материала может быть использован любой материал толщиной не менее 0.1 мм и не более 5 мм: бериллиевое стекло, каптон, полиэтилен или непосредственно сам электродный материал, нанесенный на алюминиевую подложку. Регистрация дифрактограмм возможна в диапазоне углов 2 $\theta$  от 25°.

Итак, наиболее значимыми отличиями применённой ячейки от аналогов являются:

- 1) титан вместо нержавеющей стали в качестве конструкционного материала – фрагменты конструкции можно применять в качестве токовыводов, контактирующих и с электродом, и с электролитом, не опасаясь электрохимического

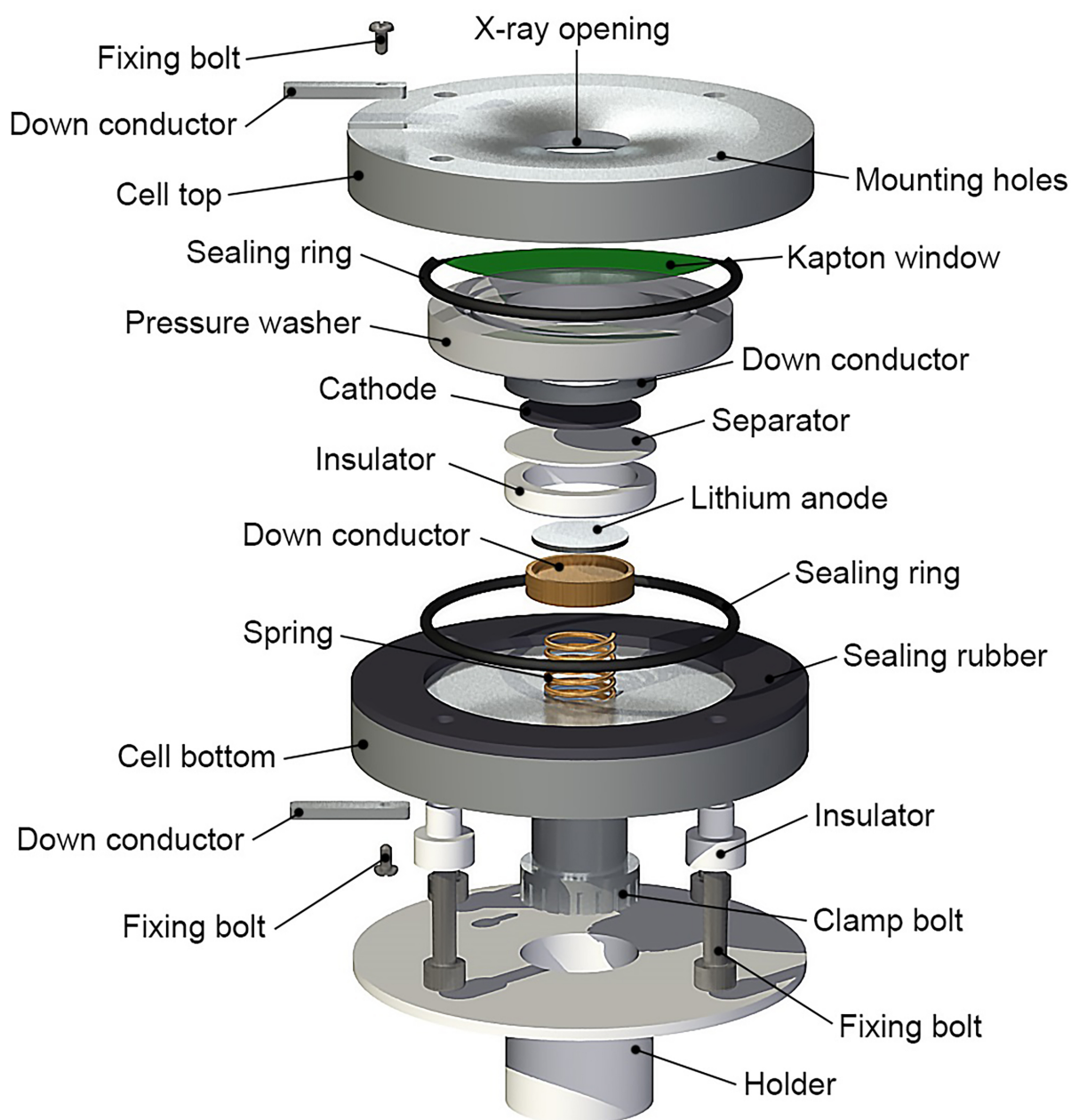


Рис. 1. Схематическое изображение конструкции электрохимической ячейки для проведения дифракционных исследований *in situ* или *operando*. Габаритные размеры ячейки 76x48. Диаметр отверстия для рентгеновского излучения 10 мм. Диаметр катода 20 мм, диаметр анода 16 мм, диаметр сепаратора 25 мм (цвет online)

Fig. 1. Schematic representation of the design of the electrochemical cell for *in situ* or *operando* diffraction studies. The overall dimensions of the cell are 76x48. The X-ray opening diameter is 10 mm. The cathode diameter is 20 mm, the anode diameter is 16 mm and the separator diameter is 25 mm (color online)

растворения металла при потенциалах выше 4 В vs. Li<sup>+</sup>/Li;

- 2) вокруг «окна» для дифракционных измерений с наружной стороны верхней части ячейки имеется фаска с малым углом скоса (12°5'), которая позволя-

ет проводить дифракционные измерения с заготовками электродов меньшего диаметра;

- 3) точная шлифовка и подгонка друг к другу деталей позволяет при необходимости отказаться от применения каптоно-



вого или иного слоя при герметизации ячейки – ячейка хорошо герметизируется уплотнением контакта алюминиевой фольги с конструкционным титаном, благодаря чему снижаются требования к мощности рентгеновского излучения и увеличивается интенсивность дифракционных максимумов исследуемого материала.

Катод представлял собой композит, в основе которого электрохимически активный материал  $\text{LiCoVO}_4$ , а анод – металлический литий. Между катодом и анодом помещался сепаратор, который был пропитан 0.1 мл электролита, представляющим собой 1М раствор гексафторфосфата лития  $\text{LiPF}_6$  в смеси диметилкарбоната и этиленкарбоната (с объемным соотношением 1:1). Финальный этап сборки ячейки, связанный с пропиткой сепаратора электролитом и установкой литиевого анода, проводили в перчаточном боксе с сухой инертной атмосферой (Ar).

Гальваностатическое циклирование проводилось с использованием УЗР 0.03-10 (ООО «АК Бустер», Россия). Ток задавался на основании результатов предварительных испытаний, чтобы время заряда и разряда составляло 10 часов. Ток заряда составлял 40 мкА, а ток разряда – 20 мкА (0.05С и 0.025С соответственно). Измерения проводились при комнатной температуре ( $20 \pm 2$ )°С в диапазоне потенциалов от 3 до 4.5 В.

Рентгенодифракционный анализ выполнялся на многофункциональном рентгеновском дифрактометре ДРОН-8Т (АО «ИЦ «Буревестник», Россия). Съёмка дифрактограмм осуществлялась с применением  $\text{CuK}\alpha$  излучения, параболического зеркала (АХО Dresden GmbH, Германия) и системы быстрой регистрации Mythen 2R1D с 640 каналами с дискретностью  $00144^\circ$  (Dectris, Швейцария) и запускалась одновременно с началом гальваностатического циклирования. Сканирование по углу  $2\theta$  осуществлялось в диапазоне углов от  $25$  до  $70^\circ$  с шагом  $0.5\text{--}1^\circ$  и временем экспозиции от 10

до 30 с; диапазон углов, шаг и время экспозиции варьировались для оптимального компромисса между скоростью регистрации и качеством сведений, получаемых обработкой дифрактограммы. Обработка дифрактограмм осуществлялась аналогично процедуре, описанной нами в работе [13]. Качественный фазовый состав сверялся с базой данных PDF 2 версии 2021 года (ICDD, США).

Визуализация полученных результатов в форме контурных диаграмм проводилась с использованием библиотеки Matplotlib на языке программирования Python. Используемый набор сценариев размещён в общедоступном репозитории GitHub ([https://github.com/rybakov-ks/xrd\\_operando](https://github.com/rybakov-ks/xrd_operando)).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве подтверждения высокого качества рентгенодифракционных данных и надежности структурных параметров, которые могут быть извлечены из них, перед циклированием был выполнен полнопрофильный анализ по методу Ритвельда дифрактограммы порошка материала, на основе которого изготавливался электрод. Параметр элементарной ячейки составил  $8.2781 \text{ \AA}$ .

На рис. 2 представлен контурный график рентгенограммы *operando* для ванадата(V) кобальта(II)-лития, полученный во время первого цикла заряда/разряда с соответствующим профилем напряжения слева. Показаны только диапазоны углов  $2\theta$  с рефлексами, относящимися к фазе  $\text{LiCoVO}_4$  (PDF #00-038-1396), по которым осуществлялось определение параметра элементарной ячейки (пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ). Более 6 брэгговских пиков  $\text{LiCoVO}_4$  с фазовым сдвигом менее  $\sim 0.1 \text{ \AA}$  в интервале  $d$  показывают хорошее отношение сигнал/шум и ограниченное перекрытие с пиками Ti (PDF # 00-044-1294) и Al (PDF # 00-004-0787), что достаточно для фазового анализа исследуемого материала. На полной дифрактограмме присутствуют пики конструктивных элементов ячейки, а именно титана, что, по всей види-

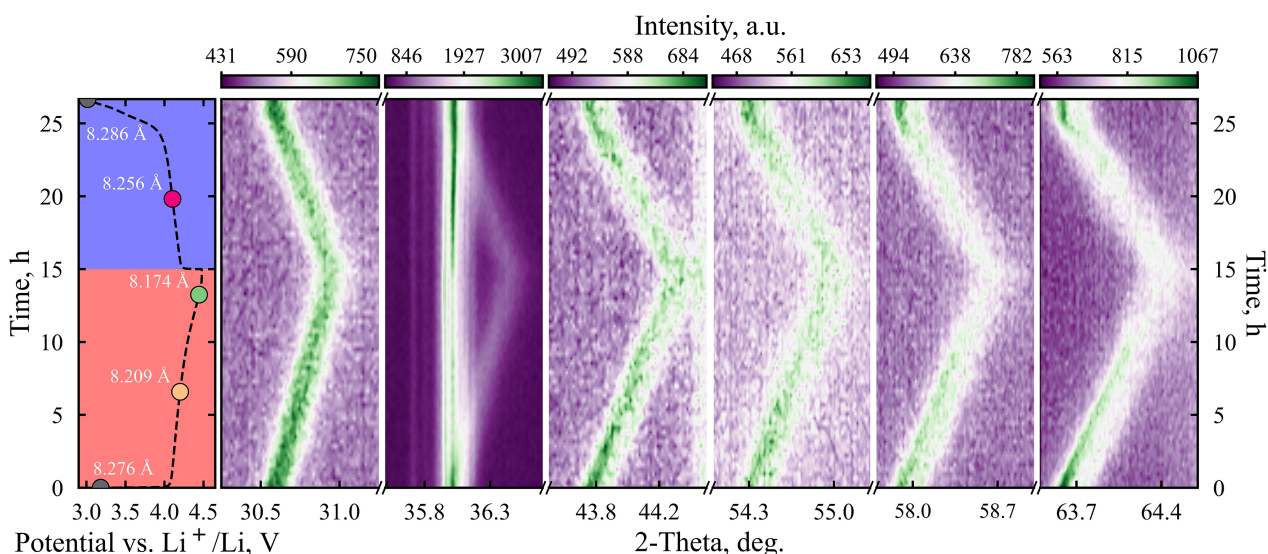


Рис. 2. Контурный график первого цикла заряда-разряда рентгенограммы *operando* катодного материала  $\text{LiCoVO}_4$  вместе с соответствующим профилем напряжения и с данными по эволюции параметра элементарной ячейки слева (красная область соответствует заряду электрода, а синяя – разряду) (цвет online)

Fig. 2. The contour plot of the first charge-discharge cycle of the X-ray diffraction pattern of the *operando*  $\text{LiCoVO}_4$  cathode material along with the corresponding voltage profile and with the data on the evolution of the unit cell parameter on the left (the red region corresponding to the electrode charge and the blue region corresponding to the discharge) (color online)

мости, указывает на несовершенство юстировки ячейки вдоль направления рентгеновского луча. Примеси  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (PDF # 00-042-1467) и  $\text{LiCoO}_2$  (PDF # 00-044-0145), обнаруженные нами в работе [13], идентифицировать не удалось, так как каптон, алюминий и титан приводят к поглощению рентгеновского излучения и, как следствие, снижению интенсивностей рефлексов, поэтому подобные пики становятся неразличимы с фоном. Кривая напряжения ячейки *operando* хорошо согласуется с нашими предыдущими измерениями с использованием стеклянной трехэлектродной ячейки.

Как показали эксперименты с рентгеновской дифракцией *operando*, при делитровании все дифракционные пики смещаются к более высоким углам  $2\theta$  и происходит снижение их интенсивностей, поскольку ионы лития непрерывно извлекаются из структуры  $\text{LiCoVO}_4$ , что, по всей видимости, приводит к снижению степени кристалличности материала. Образование неактивной фазы шпинели или новых фаз не наблюдается, что указывает на протекание реакции деинтер-

каляция/интрекаляция по однофазному механизму с образованием ряда твердых растворов с различным содержанием ионов лития. Отсутствие плато замедленного изменения потенциала на зарядно-разрядной кривой в соответствии с правилом фаз Гиббса также свидетельствует о наличии такого механизма [15].

На первой стадии заряда шпинель сразу проявляет активность, поскольку размер элементарной ячейки начинает резко изменяться в течение первых 5 часов заряда. Как только электрод был заряжен до  $\sim 4.2$  В, скорость уменьшения параметра решетки снизилась. Этот результат показывает, что может быть делитировано  $0.5\text{Li}$  из  $\text{LiCoVO}_4$ , что соответствует  $78\text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ . При этом элементарная ячейка претерпела объемные изменения, объем уменьшился примерно на 3.7%. В процессе разряда было возвращено  $0.23\text{Li}$ , что соответствует  $34\text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , при этом объем восстановился практически до исходного состояния с небольшим расширением на 0.4% относительно исходного. Возможно, это явление можно связать с перераспределением

катионов Li, Co и V между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями, аналогично тому, как это происходит в шпинели MgMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [16]. Прямое сравнение дифракционных картин, полученных в исходном состоянии и в конце разряда, показывает, что положения, интенсивности и ширина пиков фазы шпинели статистически неразличимы.

Для второго цикла (рис. 3) также характерно, что рефлексы смещаются к более высоким углам 2θ и происходит снижение их интенсивностей. Во время заряда объём элементарной ячейки уменьшился примерно на 3.5% и при этом было извлечено около 0.28 Li, что в два раза меньше, чем на первом цикле. При разряде было интеркалировано 0.18 Li и объём элементарной ячейки остался уменьшенным на 0.4%. По всей видимости, такая тенденция, приводящая к снижению размеров элементарной ячейки на каждом последующем цикле и сопровождающее этот процесс перераспределение катионов, приводит к потере ёмкости. Это хорошо

коррелирует с наблюдаемыми нами ранее [13] процессами деградации при циклировании.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели применение *operando* рентгеновской дифракции для характеристики работающего электродного материала на основе LiCoVO<sub>4</sub>. Дифракция рентгеновских лучей *operando* предоставляет информацию о средних изменениях кристаллической структуры электрода во время циклирования и приводит к пониманию изменений структуры и ее стабильности, которые имеют важное значение для производства аккумуляторов.

Новые результаты по структурному поведению LiCoVO<sub>4</sub> во время заряда-разряда показали, что деинтеркаляция и интеркаляция лития происходит по однофазному механизму через образование ряда твердых растворов. При этом на первом цикле происходит обратимое уменьшение объёма элемен-

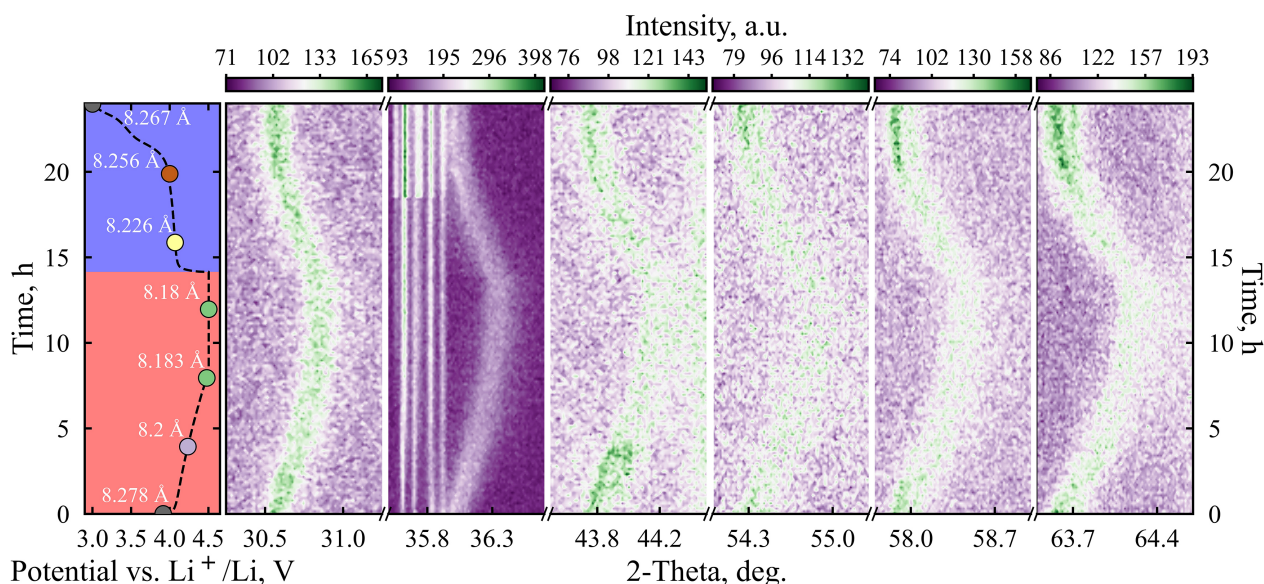


Рис. 3. Контурный график второго цикла заряда-разряда рентгенограммы *operando* катодного материала LiCoVO<sub>4</sub> вместе с соответствующим профилем напряжения и с данными по эволюции параметра элементарной ячейки слева (красная область соответствует заряду электрода, а синяя – разряду) (цвет online)

Fig. 3. The contour plot of the second charge-discharge cycle of the X-ray diffraction pattern of the *operando* LiCoVO<sub>4</sub> cathode material along with the corresponding voltage profile and with the data on the evolution of the unit cell parameter on the left (the red region corresponding to the electrode charge and the blue region corresponding to the discharge) (color online)

тарной ячейки примерно на 3.7%, на последующем цикле снижается обратимость объёмных изменений и это коррелирует с деградацией ёмкости. Неравновесные эффекты, о которых свидетельствует гистерезис в структуре и электрохимических свойствах между зарядом и разрядом в зависимости от степени литирования и номера цикла, связываются нами с катионным беспорядком, характерным для инвертированной шпинели с инверсией катионов Li, Co и V в процессе работы электродного материала, а также со структурными ограничениями.

Нами предложен вариант электрохимической ячейки для проведения исследований *in situ* или *operando* с целью одновременного исследования структурного и электрохимического поведения электродного материала. При проектировании особое внимание уделялось простоте сборки ячейки на каждом этапе, универсальности в использовании рентгенопрозрачных окон, а также использованию материалов, обеспечивающих высокую химическую и электрохимическую стабильность при циклировании электродов в диапазоне потенциалов от 0 до 5 В vs Li<sup>+</sup>/Li.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Daniel C. Materials and processing for lithium-ion batteries // JOM. 2008. Vol. 60, № 9. P. 43–48. <https://doi.org/10.1007/s11837-008-0116-x>
2. Liu H., Strobridge F. C., Borkiewicz O. J., Wiaderek K. M., Chapman K. W., Chupas P. J., Grey C. P. Capturing metastable structures during high-rate cycling of LiFePO<sub>4</sub> nanoparticle electrodes // Science. 2014. Vol. 344, № 6191. Article number 1252817. <https://doi.org/10.1126/science.1252817>
3. Yu X., Lyu Y., Gu L., Wu H., Bak S. M., Zhou Y., Yang X. Q. Understanding the rate capability of high-energy-density Li-rich layered Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.15</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.55</sub>O<sub>2</sub> cathode materials // Adv. Energy Mater. 2014. Vol. 4, № 5. Article number 1300950. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300950>
4. Whittingham M. S. Lithium batteries and cathode materials // Chem. Rev. 2004. Vol. 104, № 10. P. 4271–4302. <https://doi.org/10.1021/cr020731c>
5. Zhu W., Liu D., Paoletta A., Gagnon C., Gariépy V., Vijn A., Zaghib K. Application of *operando* X-ray diffraction and Raman spectroscopies in elucidating the behavior of cathode in lithium-ion batteries // Front. Energy Res. 2018. Vol. 6. P. 66. Article number 66. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2018.00066>
6. Ren Y., Zuo X. Synchrotron X-ray and neutron diffraction, total scattering, and small-angle scattering techniques for rechargeable battery research // Small Methods. 2018. Vol. 2, № 8. Article number 1800064. <https://doi.org/10.1002/smt.201800064>
7. Liu D., Shadik Z., Lin R., Qian K., Li H., Li K., Wang S., Yu O., Liu M., Ganapathy S., Qin X., Yang Q., Wagemaker M., Kang F., Yang X., Li B. Review of recent development of *in situ/operando* characterization techniques for lithium battery research // Adv. Mater. 2019. Vol. 31, № 28. Article number 1806620. <https://doi.org/10.1002/adma.201806620>
8. Xia M., Liu T., Peng N., Zheng R., Cheng X., Zhu H., Yu H., Shui M., Shu J. Lab-scale *in situ* x-ray diffraction technique for different battery systems: Designs, applications, and perspectives // Small Methods. 2019. Vol. 3, № 7. Article number 1900119. <https://doi.org/10.1002/smt.201900119>
9. Harks P., Mulder F. M., Notten P. H. L. *In situ* methods for Li-ion battery research: A review of recent developments // J. Power Sources. 2015. Vol. 288. P. 92–105. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.084>
10. Zhu H., Huang Y., Zhu H., Wang L., Lan S., Xia X., Liu Q. *In situ* probing multiple-scale structures of energy materials for Li-ion batteries // Small Methods. 2020. Vol. 4, № 6. Article number 1900223. <https://doi.org/10.1002/smt.201900223>
11. Cañas N. A., Einsiedel P., Freitag O. T., Heim C., Steinhauer M., Park D. W., Friedrich K. A. *Operando* X-ray diffraction during battery cycling at elevated temperatures: A quantitative analysis of lithium-graphite intercalation compounds // Carbon. 2017. Vol. 116. P. 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.02.002>
12. Sasaki T., Villevieille C., Takeuchi Y., Novák P. Understanding Inhomogeneous Reactions in Li-Ion Batteries: *Operando* Synchrotron X-Ray Diffraction on Two-Layer Electrodes // Adv. Sci. 2015. Vol. 2, № 7. Article number 1500083. <https://doi.org/10.1002/advs.201500083>
13. Рыбаков К. С., Ушаков А. В. Высоковольтный катодный материал литий-ионного аккумулятора на основе LiCoVO<sub>4</sub>: разработка и исследование // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 2. С. 90–104. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-90-104>
14. Split Test Cell with Beryllium (Be) Window for *In-situ* XRD&XAS of Battery Electrode – EQ-STC-BEW. URL: <https://www.mtixtl.com/EQ-STC-BEW.aspx> (дата обращения: 23.10.2022).
15. Van der Ven A., Bhattacharya J., Belak A. A. Understanding Li diffusion in Li-intercalation compounds // Acc. Chem. Res. 2013. Vol. 46, № 5. P. 1216–1225. <https://doi.org/10.1021/ar200329r>

16. Bayliss R. D., Key B., Gautam G. S., Cane-  
pa P., Kwon B. J., Lapidus S. H., Dogan F., Adil A. A.,  
Lipton A. S., Baker P. J., Ceder G., Vaughey J. T.,

Cabana J. Probing Mg migration in spinel oxides //  
*Chem. Mater.* 2019. Vol. 32, № 2. P. 663–670. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02450>

## REFERENCES

1. Daniel C. Materials and processing for lithium-  
ion batteries. *JOM*, 2008, vol. 60, no. 9, pp. 43–48.  
<https://doi.org/10.1007/s11837-008-0116-x>

2. Liu H., Strobridge F. C., Borkiewicz O. J.,  
Wiaderek K. M., Chapman K. W., Chupas P. J.,  
Grey C. P. Capturing metastable structures during high-  
rate cycling of LiFePO<sub>4</sub> nanoparticle electrodes. *Sci-  
ence*, 2014, vol. 344, no. 6191, article no. 1252817.  
<https://doi.org/10.1126/science.1252817>

3. Yu X., Lyu Y., Gu L., Wu H., Bak S. M.,  
Zhou Y., Yang X. Q. Understanding the rate  
capability of high-energy-density Li-rich layered  
Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.15</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.55</sub>O<sub>2</sub> cathode materials. *Adv. En-  
ergy Mater.*, 2014, vol. 4, no. 5, article no. 1300950.  
<https://doi.org/10.1002/aenm.201300950>

4. Whittingham M. S. Lithium batteries and cath-  
ode materials. *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, no. 10,  
pp. 4271–4302. <https://doi.org/10.1021/cr020731c>

5. Zhu W., Liu D., Paoletta A., Gagnon C., Gar-  
iépy V., Vijn A., Zaghbi K. Application of *operando*  
X-ray diffraction and Raman spectroscopies in eluci-  
dating the behavior of cathode in lithium-ion batteries.  
*Front. Energy Res.*, 2018, vol. 6, pp. 66, article no. 66.  
<https://doi.org/10.3389/fenrg.2018.00066>

6. Ren Y., Zuo X. Synchrotron X-ray and neu-  
tron diffraction, total scattering, and small-angle scatter-  
ing techniques for rechargeable battery research. *Small  
Methods*, 2018, vol. 2, no. 8, article no. 1800064.  
<https://doi.org/10.1002/smt.201800064>

7. Liu D., Shadik Z., Lin R., Qian K., Li H.,  
Li K., Wang S., Yu O., Liu M., Ganapathy S., Qin X.,  
Yang Q., Wagemaker M., Kang F., Yang X., Li B. Re-  
view of recent development of *in situ/operando* charac-  
terization techniques for lithium battery research. *Adv.  
Mater.*, 2019, vol. 31, no. 28, article no. 1806620.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201806620>

8. Xia M., Liu T., Peng N., Zheng R., Cheng X.,  
Zhu H., Yu H., Shui M., Shu J. Lab-scale *in situ* x-  
ray diffraction technique for different battery systems:  
designs, applications, and perspectives. *Small Methods*,  
2019, vol. 3, no. 7, article no. 1900119. <https://doi.org/10.1002/smt.201900119>

9. Harks P., Mulder F. M., Notten P. H. L. *In situ*  
methods for Li-ion battery research: A review of recent  
developments. *J. Power Sources*, 2015, vol. 288, pp. 92–  
105. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.084>

10. Zhu H., Huang Y., Zhu H., Wang L., Lan S.,  
Xia X., Liu Q. *In situ* probing multiple-scale structures  
of energy materials for Li-ion batteries. *Small Methods*,  
2020, vol. 4, no. 6, article no. 1900223. <https://doi.org/10.1002/smt.201900223>

11. Cañas N. A., Einsiedel P., Freitag O. T.,  
Heim C., Steinhauer M., Park D. W., Friedrich K. A.  
*Operando* X-ray diffraction during battery cycling  
at elevated temperatures: A quantitative analysis of  
lithium-graphite intercalation compounds. *Carbon*, 2017,  
vol. 116, pp. 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.02.002>

12. Sasaki T., Villevieille C., Takeuchi Y.,  
Novák P. Understanding Inhomogeneous Reactions in  
Li-Ion Batteries: *Operando* Synchrotron X-Ray Diffraction  
on Two-Layer Electrodes. *Adv. Sci.*, 2015, vol. 2,  
no. 7, article no. 1500083. <https://doi.org/10.1002/adv.201500083>

13. Rybakov K. S., Ushakov A. V. High-voltage  
cathode material based on LiCoVO<sub>4</sub> for lithium-ion bat-  
tery: Development and research. *Electrochemical Ener-  
getics*, 2019, vol. 19, no. 2, pp. 90–104 (in Russian).  
<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-90-104>

14. *Split Test Cell with Beryllium (Be) Win-  
dow for In-situ XRD&XAS of Battery Electrode –  
EQ-STC-BEW*. Available at: [https://www.mtixtl.com/EQ-  
STC-BEW.aspx](https://www.mtixtl.com/EQ-STC-BEW.aspx) (accessed 23 October 2022).

15. Van der Ven A., Bhattacharya J., Bel-  
lak A. A. Understanding Li diffusion in Li-intercalation  
compounds. *Acc. Chem. Res.*, 2013, vol. 46, no. 5,  
pp. 1216–1225. <https://doi.org/10.1021/ar200329r>

16. Bayliss R. D., Key B., Gautam G. S., Cane-  
pa P., Kwon B. J., Lapidus S. H., Dogan F., Adil A. A.,  
Lipton A. S., Baker P. J., Ceder G., Vaughey J. T.,  
Cabana J. Probing Mg migration in spinel oxides. *Chem.  
Mater.*, 2019, vol. 32, no. 2, pp. 663–670. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02450>

Поступила в редакцию 08.11.2022; одобрена после рецензирования 15.11.2022; принята к публикации 12.12.2022  
The article was submitted 08.11.2022; approved after reviewing 15.11.2022; accepted for publication 12.12.2022

Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 4. С. 170–180

*Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 4, pp. 170–180

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-4-170-180>, EDN: АВНММЕ

Научная статья

УДК 546.56

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ

Л. А. Максимова, Е. В. Третьяченко, А. В. Гороховский, М. А. Викулова,  
А. М. Байняшев, В. Г. Гоффман<sup>✉</sup>

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

**Максимова Лилия Алексеевна**, аспирант, [liliamacsimova@mail.ru](mailto:liliamacsimova@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4351-5739>

**Третьяченко Елена Васильевна**, кандидат химических наук, доцент, [trev07@rambler.ru](mailto:trev07@rambler.ru), <https://orcid.org/0000-0001-9095-0920>

**Гороховский Александр Владиленович**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой, [algo54@mail.ru](mailto:algo54@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4210-3169>

**Викулова Мария Александровна**, кандидат химических наук, доцент, [vikulovama@yandex.ru](mailto:vikulovama@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0092-6922>

**Байняшев Алексей Михайлович**, аспирант, [ambal281191@gmail.com](mailto:ambal281191@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0003-1562-1187>

**Гоффман Владимир Георгиевич**, доктор химических наук, профессор, [vgoff@mail.ru](mailto:vgoff@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-2119-7688>

**Аннотация.** Синтезированы и исследованы новые материалы, полученные в системе полититанат калия (ПТК)-MnSO<sub>4</sub> путём модифицирования ПТК в водных растворах сульфата марганца различной концентрации с последующей термической обработкой и отжигом при 1080°C. Определён фазовый состав полученных материалов. Исследованы их электрохимические и электрофизические свойства в интервале температур от 250 до 700°C. Максимальные объёмная и межзёрненная проводимости полученных материалов наблюдаются при 250°C ( $9 \cdot 10^{-4}$  и  $6 \cdot 10^{-4}$  См/см соответственно) у образцов, содержащих 25 мас.% MnO. Величина энергии активации проводимости объёма зёрен и межзёрненных границ при этом составляет 0.37 и 0.45 эВ соответственно. Показано, что диэлектрическая проницаемость на частоте 1 кГц изменяется от  $10^3$  до  $5 \cdot 10^5$  в зависимости от температуры и содержания оксида марганца.

**Ключевые слова:** полититанат калия, модифицирование, марганец, импеданс, проводимость, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери

**Для цитирования:** Максимова Л. А., Третьяченко Е. В., Гороховский А. В., Викулова М. А., Байняшев А. М., Гоффман В. Г. Электрофизические свойства керамических материалов на основе марганецсодержащих полититанатов калия // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 4. С. 170–180. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-4-170-180>, EDN: АВНММЕ

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

Article

### Electrophysical properties of ceramic materials based on manganese-containing potassium polytitanates

L. A. Maksimova, E. V. Tretyachenko, A. V. Gorokhovskiy, M. A. Vikulova,  
A. M. Bainyashev, V. G. Goffman<sup>✉</sup>

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

**Liliia A. Maksimova**, [liliamacsimova@mail.ru](mailto:liliamacsimova@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4351-5739>

**Elena V. Tretyachenko**, [trev07@rambler.ru](mailto:trev07@rambler.ru), <https://orcid.org/0000-0001-9095-0920>

Alexander V. Gorokhovskiy, algo54@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4210-3169>

Mariya A. Vikulova, vikulovama@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0092-6922>

Alexey M. Bainyashov, ambal281191@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1562-1187>

Vladimir G. Goffman, vggoff@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2119-7688>

**Abstract.** The new materials obtained in the potassium polytitanate (PPT)–MnSO<sub>4</sub> system by modifying PPT in aqueous solutions of manganese sulfate of various concentrations, followed by thermal treatment and annealing at 1080°C, were synthesized and studied. The phase composition of the obtained materials was determined. Their electrochemical and electrophysical properties in the temperature range from 250 to 700°C were studied. The maximum volumetric and intergranular conductivities of the obtained materials were observed at 250°C ( $9 \cdot 10^{-4}$  and  $6 \cdot 10^{-4}$  S/cm, respectively) in the samples containing 25 wt.% MnO. The value of the activation energy of the conductivity in the volume of grains and grain boundaries was 0.37 and 0.45 eV, respectively. It was shown that the permittivity at the frequency of 1 kHz varies from  $10^3$  to  $5 \cdot 10^5$  depending on the temperature and manganese oxide content.

**Keywords:** potassium polytitanate, modifying, impedance, conductivity, permittivity, dielectric losses

**For citation:** Maksimova L. A., Tretyachenko E. V., Gorokhovskiy A. V., Vikulova M. A., Bainyashov A. M., Goffman V. G. Electrophysical properties of ceramic materials based on manganese-containing potassium polytitanates. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 4, pp. 170–180 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-4-170-180>, EDN: ABHMMЕ

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

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большой интерес представляют направления, связанные с созданием новых керамических материалов, которые находят применение в различных областях электронной промышленности [1–3]. Керамические материалы обычно состоят из нескольких фаз, каждая из которых может влиять на свойства получаемых продуктов. Так, например, электрофизические свойства керамики самым тесным образом связаны с составом и структурой кристаллических фаз, которые, в свою очередь, могут быть допированы различными химическими элементами.

В настоящей работе для создания керамических материалов с определёнными заданными свойствами в качестве прекурсора использовался полититанат калия (ПТК) [4]. Структура ПТК сформирована слоями титанокислородных октаэдров [TiO<sub>6/2</sub>], между которыми находятся подвижные ионы калия и гидроксония, отличается большой (до 1.1 нм) величиной межслойного пространства и высокой удельной поверхностью, что позволяет проводить их модификацию различными способами (интеркаляция, декорирование) с целью получения но-

вых материалов. Регулирование pH таких дисперсий водных растворов солей переходных металлов, используемых для модифицирования, позволяет влиять на структуру и химический состав полученных интермедиатов/прекурсоров. Их дальнейшая термическая обработка приводит к получению керамических материалов, состоящих из твёрдых растворов голландитоподобного типа (K<sub>x</sub>M<sub>y</sub>Ti<sub>8-y</sub>O<sub>16</sub>) и некоторого количества вторичных кристаллических фаз.

Так, ранее нами было установлено [5], что обработка полититаната калия в растворах, содержащих ионы переходных металлов, при различных значениях pH позволяет формировать нанокompозитные материалы различного типа: за счёт декорирования поверхности ПТК оксидно-гидроксидными комплексами модифицирующих металлов (pH > pH<sub>критич</sub>) или за счёт интеркаляции ионов Me<sup>n+</sup> в межслойное пространство (pH < pH<sub>критич</sub>). В зависимости от условий модифицирования полититанаты калия могут приобретать диэлектрические, полупроводниковые и суперионные свойства (свойства твёрдых электролитов) [5, 6]. Также термическая обработка модифицированных полититанатов калия при

различных температурах дает возможность получать керамические материалы разной структуры и фазового состава с различными электрофизическими свойствами [7, 8]. Это позволяет рассматривать ПТК, модифицированный в водных растворах солей переходных металлов, как перспективный материал для создания новых керамических материалов для приборостроения и электроники, обладающих заданными электрофизическими и электрохимическими свойствами.

Цель настоящей работы состоит в исследовании влияния концентрации водного раствора сульфата марганца, использованного для модифицирования порошков полтитаната калия, на структуру, электрохимические и электрофизические свойства материалов, полученных при термической обработке модифицированных полтитанатов калия (материалов-прекурсоров).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве базового модифицируемого порошка использовали полтитанат калия, синтезированный по методике [4] при обработке порошка  $TiO_2$  в расплаве  $KOH$  и  $KNO_3$ , взятых в весовых соотношениях 3:3:4. Модифицирование ПТК проводили путём обработки порошка полтитаната калия в водном растворе сульфата марганца (II) с различными концентрациями (из расчёта 0.0005, 0.001 и 0.002 моль  $MnSO_4$  на 1 г ПТК) при контролируемом, за счет введения раствора  $KOH$ , значении величины водородного показателя суспензии ( $pH = 10.0 \pm 0.2$ ) и ее непрерывном перемешивании в течение 5 часов. Далее полученный порошок подвергался двукратной промывке с последующей фильтрацией. Затем полученные продукты высушивали при температуре 40–50°C в сушильном шкафу SNOOL 67/350 (ООО «Снол-Терм», Россия) и перетирали в агатовой ступке до порошкообразного состояния.

После проведения подготовительных операций полученный продукт подвергался отжигу для получения керамических по-

рошков. Для этого порошки модифицированного ПТК (ПТК/Mn) просушивали при 100°C для удаления адсорбционной воды, затем использовали для приготовления таблеток толщиной  $1.0 \pm 0.1$  мм путём прессования в прессформе диаметром 12 мм на гидравлическом прессе. В качестве связующего материала был использован поливиниловый спирт (2% от общей массы навески). Далее полученные таблетки подвергали термической обработке при температуре 1080°C со скоростью нагрева 190°C/ч. Во избежание деформации, а также появления трещин на таблетках термическая обработка проводилась в несколько стадий: 1-я стадия – нагрев в течение 2 ч до 400°C и выдержка в течение одного часа, 2-я стадия – нагрев в течение 3.2 ч до 1000°C и выдержка 2 ч, 3-я стадия – нагрев в течение 25 мин до 1080°C и выдержка 3 ч.

Фазовый состав полученных продуктов был исследован на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (THERMO FISHER SCIENTIFIC, USA) с использованием  $CuK_{\alpha 1}$  излучения ( $\lambda = 0.154056$  нм) в диапазоне углов  $2\theta = 5\text{--}60^\circ$  с шагом  $0.05^\circ$ .

Термическое поведение полтитанатов калия, модифицированных соединениями марганца (II), изучали с помощью синхронного термического анализатора NETZSCH SDT 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Германия).

Исследование электрохимических и электрофизических свойств проводили методом импедансной спектроскопии с использованием импедансметра Novocontrol Alpha-AN (Novocontrol Technologies, Германия) в диапазоне частот от 0.01 Гц до 1 МГц в диапазоне температур от 250 до 700°C. Предварительно на компактируемые образцы керамических материалов наносили с двух сторон электроды в виде серебряно-палладиевой пасты, которую вжигали при термической обработке в печи при температуре 850°C в течение 4 ч. Измерения импеданса образцов композитов осуществляли по двухэлектродной схеме с амплитудой измерительного сигнала от 0.5 до 1.0 В, учитывая сравнительно низкую проводимость



исследуемого материала. По измеренным значениям импеданса  $Z'$  и  $Z''$  строили годографы импеданса в координатах Коула-Коула. Далее вычисляли частотные зависимости реальной составляющей проводимости, диэлектрической проницаемости, тангенса диэлектрических потерь. Для этого экспериментальные значения  $Z'$  и  $Z''$  пересчитывали по следующим соотношениям [9]:

$$Z^* = Z' + iZ'',$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = -i \frac{1}{\varepsilon_0 \omega s} \frac{l}{Z^{*-1}},$$

$$\sigma^* = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) = \frac{l}{s} Z^{*-1},$$

$$\operatorname{tg} \delta = -\frac{Z''}{Z'} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'},$$

где  $\omega = 2\pi f$ ,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума ( $\varepsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12}$  Ф/м);  $s$  и  $l$  – площадь электрода и толщина таблетки (конденсатора) соответственно. Вид эквивалентной схемы строили на основании предположений о механизме переноса заряда в системе и, далее, первоначальные характеристики элементов схемы оптимизировали с помощью программы ZView (Scribner Associates, Inc.w) [10].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлены результаты определения химического состава образцов модифицированного ПТК, полученного при

обработке растворами с различным содержанием  $Mn^{2+}$ . Массовое содержание марганца в полученных продуктах в пересчёте на оксид варьировалось в пределах 6.5–25.0 мас. %.

Отмечено, что содержание калия в пересчёте на оксид в полученных материалах уменьшается с увеличением содержания марганца, что предположительно связано с вымыванием ионов калия в раствор и встраиванием на их место ионов марганца.

Результаты исследования образцов полученных керамических материалов на основе модифицированных полтитанатов калия (рис. 1) показали, что образцы имеют сложный фазовый состав. Основными кристаллическими компонентами являются голландитоподобный твердый раствор  $KMnTi_3O_8$  а также оксидные фазы  $TiO_2$  (рутил и анатаз),  $Mn_2O_3$  и  $Mn_3O_4$ . Видно, что с увеличением количества модифицирующей добавки возрастает содержание голландитоподобного твердого раствора и оксидов марганца и снижается содержание рутила. Кроме того, увеличение количества модифицирующей добавки способствует появлению значительного количества титаната марганца  $MnTiO_3$ . Следует также отметить увеличение размеров кристаллов (снижение полуширины рефлексов) с ростом содержания  $MnO$  в составе прекурсора.

Годографы импеданса керамических материалов ПТК/Мп представляют собой дуги разного радиуса в зависимости от температуры. При увеличении температуры

Химический состав модифицированных форм ПТК, полученных при обработке растворами с различным содержанием  $Mn^{2+}$

**Table 1**

The chemical composition of the modified forms of PPT obtained by treatment with solutions with various  $Mn^{2+}$  content

Образец	Содержание оксидов в продукте, мас. %		
	$K_2O$	$TiO_2$	$MnO$
ПТК/Мп (1 г/0.0005 моль)	11.3	82.2	6.5
ПТК/Мп (1 г/0.001 моль)	6.9	80.4	12.7
ПТК/Мп (1 г/0.002 моль)	3.7	71.3	25.0

радиусы дуг уменьшаются, что свидетельствует об увеличении проводимости. Если бы центр дуг лежал на оси  $Z'$ , то процесс можно было бы представить в виде эквивалентной схемы, состоящей из последовательной цепи, включающей объёмное сопротивление ( $R_0$ ) и далее параллельно соединённых между собой резистора и ёмкости. Однако центры дуг лежат ниже оси  $Z'$  (рис. 2), поэтому ёмкостные элементы следует заменить на элементы постоянной фазы СРЕ [11]. Соответствующая эквивалентная схема представлена на рис. 2, г.

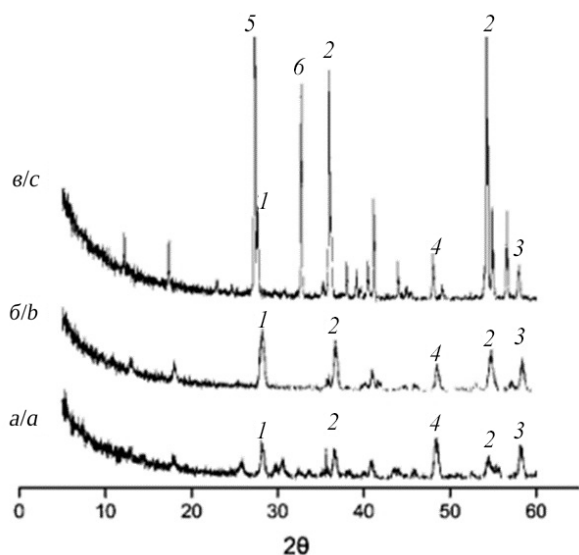


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма керамических материалов, полученных на основе ПТК/Мп с различным содержанием марганца (в пересчёте на оксид): а – 6.5%, б – 12.7% в – 25.0%; 1 –  $\text{KMnTi}_3\text{O}_8$ , 2 –  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 3 –  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , 4 –  $\text{TiO}_2$  (анатаз), 5 –  $\text{TiO}_2$  (рутил), 6 –  $\text{MnTiO}_3$

Fig. 1. The X-ray diffraction pattern of the ceramic materials obtained on the basis of PPT/Mn with various Mn content (in terms of oxide): a – 6.5%, b – 12.7% c – 25.0%; 1 –  $\text{KMnTi}_3\text{O}_8$ , 2 –  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 3 –  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , 4 –  $\text{TiO}_2$  (anatase), 5 –  $\text{TiO}_2$  (rutile), 6 –  $\text{MnTiO}_3$

Объёмное сопротивление определяли экстраполяцией дуг годографов на бесконечно высокую частоту [12]. При увеличении содержания оксида марганца в получаемых материалах на годографах появлялись зарождения высокочастотных дуг (рис. 2, б и 2, в), которые, возможно, пересекут ось действительных сопротивлений в нулевой

точке. Этот результат требует дополнительных измерений на более высоких частотах, более точных вычислений и будет исследован авторами в дальнейшем. Точки пересечения среднечастотной дуги с осью  $Z'$  и форму годографов рассчитывали с помощью программы ZView. Проводимость определяли по соотношению

$$\sigma = 1/R \cdot l/S,$$

где  $R$  – сопротивление, Ом,  $l$  – толщина таблетки, см,  $S$  – её площадь,  $\text{см}^2$ . Сопротивление  $R_2$  можно отнести к сопротивлению межфазных границ. На основе полученных значений  $R_0$  и  $R_2$  рассчитывали значения проводимостей объёма зёрен, межзёренных границ и строили графики зависимостей  $\ln(\sigma T)$  от  $1000/T$  [13, 14] (рис. 3). Далее по значению тангенса угла наклона вычисляли энергию активации.

Температурные зависимости проводимости зёрен и межзёренных границ керамических материалов, построенные в координатах Аррениуса, линейны во всём исследованном температурном диапазоне, что говорит об одном механизме транспорта ионов, участвующих в проводимости в исследованном диапазоне температур. Из анализа полученных зависимостей следует, что энергия активации проводимости уменьшается, а проводимость увеличивается в зависимости от увеличения содержания допирующего элемента. Также следует заметить, что для модифицированных образцов, в которых содержание марганца (в пересчёте на оксид) увеличивается с 6.5 до 12.7% проводимость увеличивается с  $10^{-7}$  до  $10^{-4}$  См/см в то время как для состава ПТК/Мп с увеличением модифицирующей добавки с 12.7% до 25.0%, проводимость увеличивается с  $10^{-3}$  до  $10^{-2}$  См/см. В обоих случаях величина модифицирующей добавки увеличивается примерно в 2 раза, а величины проводимости в первом случае увеличиваются на три порядка, во втором случае – всего на порядок. По-видимому, обнаруживается эффект насыщения носителей заряда, появляющихся

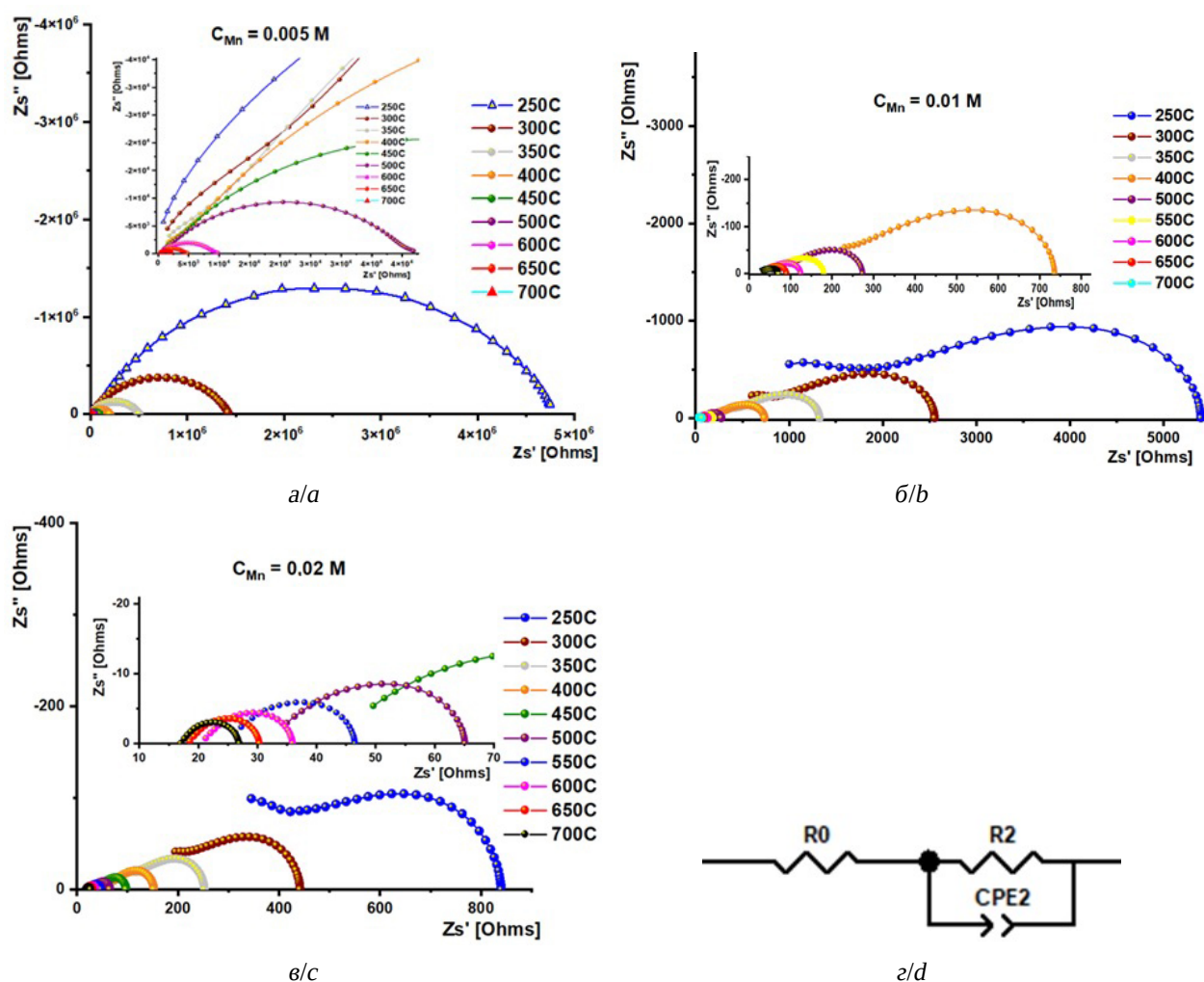


Рис. 2. Годографы импеданса керамических материалов на основе ПТК/Мп при температурах от 250 до 700°C с различным содержанием марганца (в пересчёте на оксид): а – 6.5% (0.005M), б – 12.7% (0.01M), в – 25.0% (0.02M) (в разных масштабах), г – эквивалентная схема (цвет online)

Fig. 2. Hodographs of the impedance of the ceramic materials based on PPT/Mn at temperature from 250 to 700°C with various Mn content (in terms of oxide): а – 6.5% (0.005M), б – 12.7% (0.01M), в – 25.0% (0.02M) (in different scales), г – equivalent circuit (color online)

за счёт введения примеси марганца. Энергия активации для объёма зёрен изменяется от 0.37 до 0.55 эВ (рис. 3, а), для межзёренных границ – от 0.45 до 0.79 эВ (рис. 3, б). Из графиков видно, что межзёренные границы обладают меньшей проводимостью и более высокими потенциальными барьерами при соответствующих концентрациях марганца. Следует заметить, что изменение концентрации для объёма зёрен от 6.5 до 12.7% изменяет  $E_g$  на 0.14 эВ, а с 12.7 до 25% – на 0.04 эВ. Можно предположить, что при небольших концентрациях марганца

встраивается в объём зёрен и как следствие даёт большое увеличение  $E_g$ . При дальнейшем увеличении концентрации марганца также в два раза  $E_g$  увеличивается всего на 0.04 эВ (рис. 3, а). Для межзёренного пространства ситуация складывается обратная. При увеличении концентрации марганца от 6.5 до 12.7%  $E_{gb}$  изменяется на 0.03 эВ, при дальнейшем увеличении концентрации в два раза от 12.7 до 25%  $E_{gb}$  изменяется на 0.31 эВ.

Частотные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные в диапа-

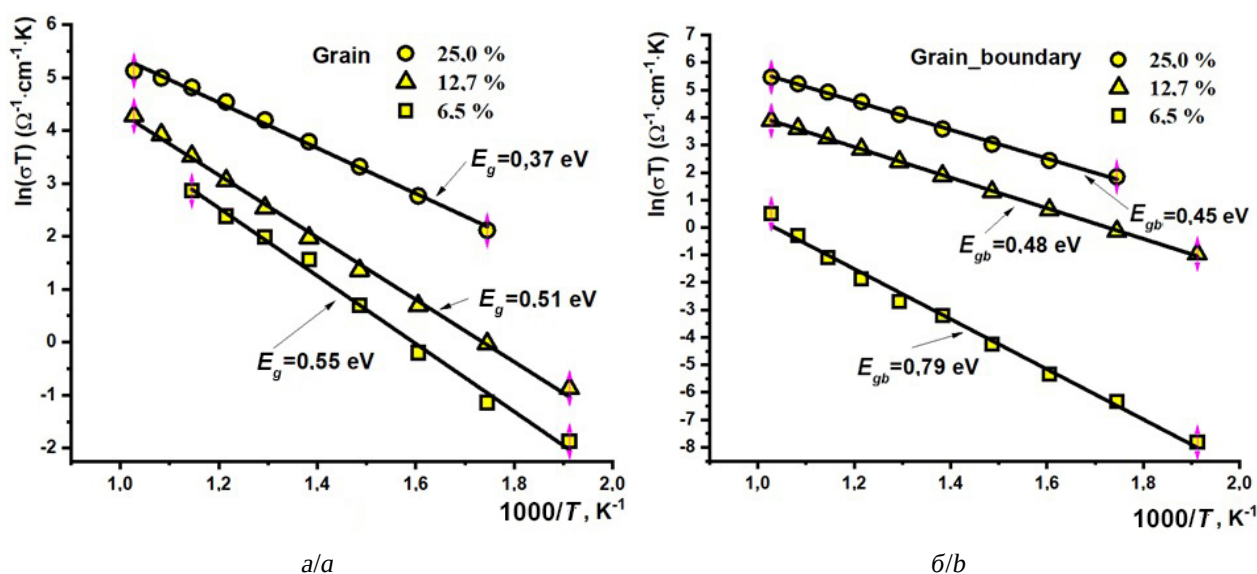


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости зёрен (а) и межзёренных границ (б), построенные в координатах Аррениуса, для керамических материалов ПТК/Мп с различным содержанием модифицирующей добавки (цвет online)

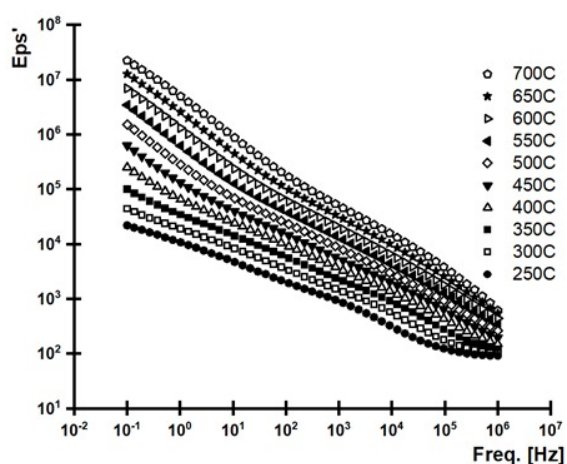
Fig. 3. Temperature dependences of the conductivity of (a) grains and (b) intergrain boundaries plotted in Arrhenius coordinates for PPT/Mn ceramic materials with various content of the modifying additive (color online)

зоне частот от 0.1 Гц до 1 МГц, при температурах 250–700°C представлены на рис. 4. Для керамического материала с концентрацией оксида марганца 6.5% наблюдаются практически линейные зависимости диэлектрической проницаемости от частоты в логарифмических координатах (рис. 4, а). Можно отметить, что для этого образца диэлектрическая проницаемость возрастает по мере снижения  $f$  во всём исследованном частотном диапазоне. Процессов насыщения и выхода на полочку не наблюдается. Диэлектрическая проницаемость на частоте 0.1 Гц изменяется от  $5 \cdot 10^4$  до  $5 \cdot 10^7$  в зависимости от температуры. На частоте 1 МГц диэлектрическая проницаемость составляет  $10^2$ – $10^3$ .

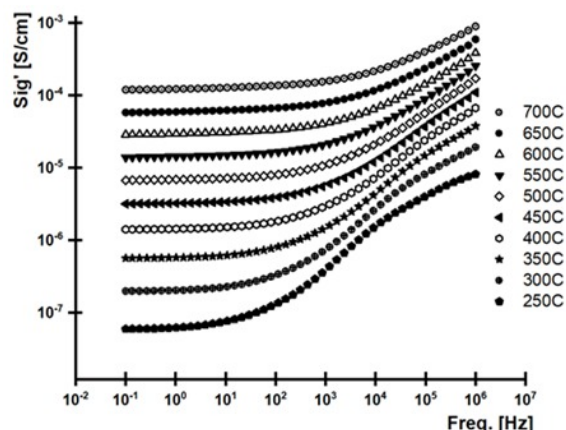
Для средней концентрации (12.7%, рис. 4, б) характер зависимости меняется, на частотах от 100 кГц и ниже, при температурах 250...500°C, наблюдаются полочки с  $\epsilon$ , равным приблизительно  $10^5$ . Такое поведение может быть связано с постоянным количеством релаксационных центров, не зависящих от частоты. Однако при температурах выше от 550 до 700°C наблюдается

увеличение  $\epsilon$  до  $9 \cdot 10^5$ , что очевидно связано с активационным температурным эффектом новых центров релаксации. При изменении концентрации оксида марганца от 12.7 до 25.0% (рис. 4, в) частотные зависимости  $\epsilon$  изменяются незначительно. Показано, что диэлектрическая проницаемость на частоте 1 кГц для всех образцов изменяется от  $10^3$  до  $10^5$  в зависимости от температуры.

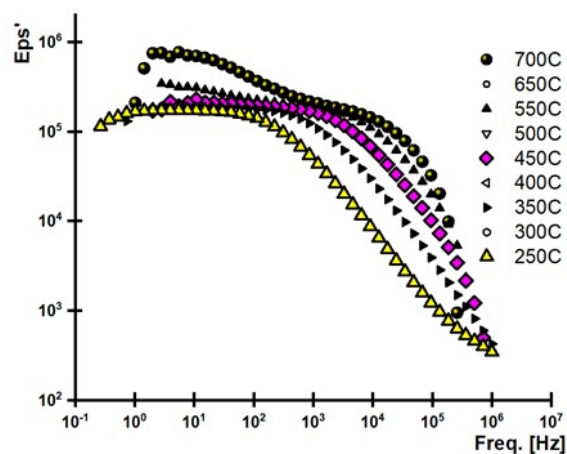
Частотные зависимости проводимости (рис. 5), полученные в диапазоне от 0.1 Гц до 1 МГц при разных температурах представлены в виде двух линейных участков: высокочастотного описывающего объёмные процессы и низкочастотного связанного с межзёренным или электродным импедансом. При повышении температуры линейные низкочастотные участки удлиняются, что свидетельствует о приоритете электронной проводимости в более широком частотном интервале. Следует заметить, что проводимость, как и диэлектрическая проницаемость, слабо изменяется при увеличении концентрации оксида марганца от 12.5 до 25.0%. По-видимому, релаксирующие образования и продукты электропере-



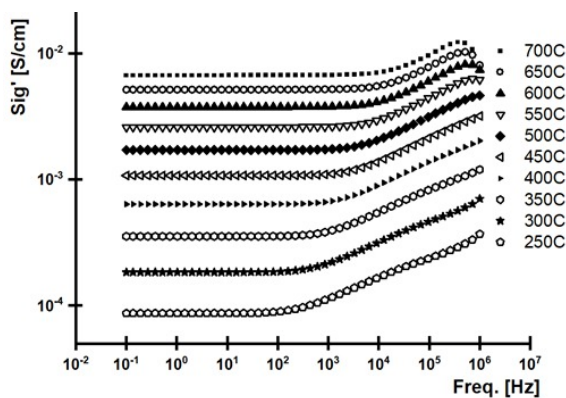
a/a



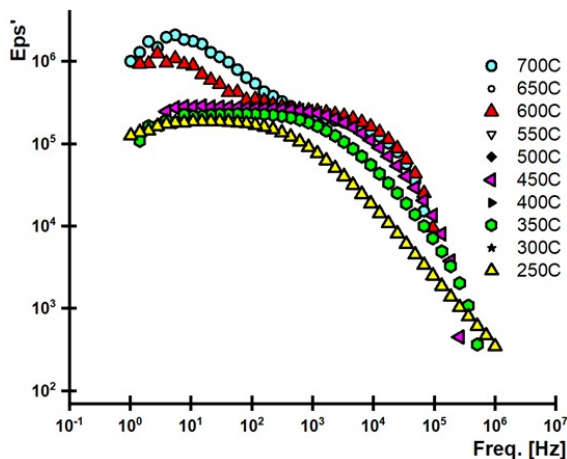
a/a



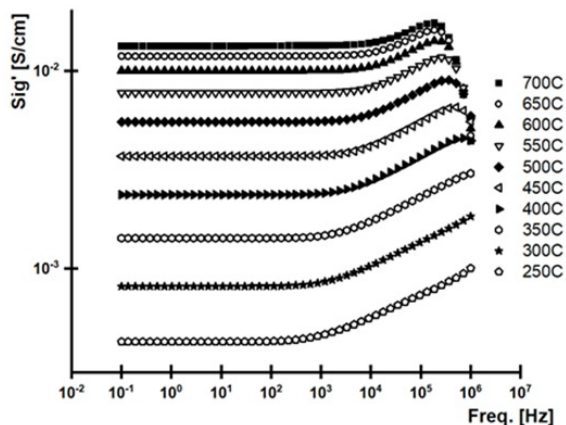
b/b



b/b



v/c



v/c

Рис. 4. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости керамических материалов на основе ПТК/Mn с различным содержанием марганца (в пересчёте на оксид): а – 6.5%, б – 12.7%, в – 25.0%

Fig. 4. Frequency dependences of the dielectric constant of the ceramic materials based on PPT/Mn with various Mn content (in terms of oxide): a – 6.5%, b – 12.7%, c – 25.0%

Рис. 5. Частотные зависимости реальной составляющей проводимости керамических материалов на основе ПТК/Mn с различным содержанием марганца (в пересчёте на оксид): а – 6.5%, б – 12.7%, в – 25.0%

Fig. 5. Frequency dependences of the real component of the conductivity of the ceramic materials based on PPT/Mn with various Mn content (in terms of oxide): a – 6.5%, b – 12.7%, c – 25.0%

носа связаны или имеют одинаковую природу. Из структурных исследований следует, что при концентрации марганца 25.0% в композите появляется фаза титаната магния  $MnTiO_3$ , анализируя которую (рис. 5, б и 5, в), можно сделать вывод, что она слабо влияет на проводимость системы. Видимо, избыток оксида марганца (в интервале концентраций от 12.5 до 25.0%) приходится на межзёрненные границы, в которых преимущественно присутствует  $MnTiO_3$ , который, по-видимому, обладает дырочной проводимостью. В работе Мауга с соавт. [15] показано, что Mn может находиться как в состоянии  $2^+$ , так и в  $3^+$  в зависимости от температуры, что свидетельствует об увеличении нестехиометрии кислорода при высоких температурах и как следствие в композите происходит увеличение дырочной проводимости.

Тангенс диэлектрических потерь в случае с композитом ПТК/Mn обладает достаточно высокими значениями (рис. 6), которые варьируются от 0.1 до  $10^4$  в зависимости от частоты и от температуры. Так при частоте 1 кГц и для интервала температур 300–700°C для концентрации 6.5% оксида марганца (рис. 6, а) тангенс изменя-

ется от 10 до 100. Однако при температуре 250°C принимает значение 1. Приблизительно сходная картина возникает и при концентрации 25% оксида Mn (рис. 6, б). Сравнительно низкие значения присущи обеим концентрациям систем ПТК/Mn при температуре 250°C. Этот эффект аномального изменения  $\tan \delta$  можно связать с присутствием  $MnTiO_3$  в системе ПТК/Mn. Так, в работе Choudhury с соавт. [16] указывается на возможность скачкообразного механизма проводимости в подобных композитах. При концентрации MnO 6.5% (рис. 6, а), частоте 1 МГц и температуре 250°C  $\tan \delta$  имеет минимальное значение, равное 0.1. Природа скачка  $\tan \delta$  в системе ПТК/Mn требует дальнейшего изучения.

Синтезируемый композит ПТК/Mn обладающий высокой электронно-дырочной проводимостью, предположительно может быть применён как анодный материал в накопителях энергии, эксплуатируемых при средних и высоких температурах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе синтезированы и исследованы новые керамические матери-

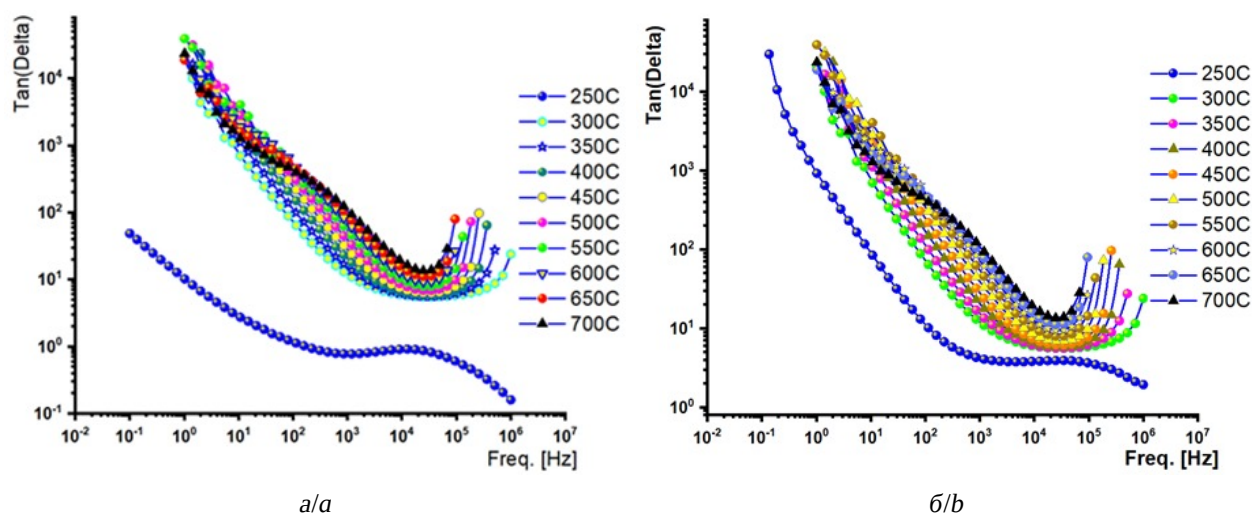


Рис. 6. Частотные зависимости реальной составляющей тангенса диэлектрических потерь керамических материалов на основе ПТК/Mn с различным содержанием марганца (в пересчёте на оксид): а – 6.5%, б – 25.0% (цвет online)

Fig. 6. Frequency dependences of the real component of the dielectric loss tangent of the ceramic materials based on PPT/Mn with various Mn content (in terms of oxide): а – 6.5%, б – 25.0% (color online)

алы на основе полтитаната калия, модифицированного водными растворами сульфата марганца (II). Определены основные электрохимические и электрофизические характеристики полученных образцов керамики. Установлено, что фазовый состав исследованного композита ПТК/Мп состоит из голландитоподобного твердого раствора  $\text{KMnTi}_3\text{O}_8$  и оксидных фаз  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  (рутила и анатаза). При увеличении концентрации оксида Мп до 25% появляется дополнительная фаза титаната марганца  $\text{MnTiO}_3$ . Определены энергии активации проводимости зёрен и межзёренных границ,

которые зависят от концентрации оксида марганца и изменяются в диапазонах 0.51–0.37 эВ и 0.79–0.45 эВ соответственно. Показано влияние модифицирующей добавки оксида Мп на зависимости объёмной проводимости и проводимости границ зёрен. Вычислены значения диэлектрической проницаемости на частоте 0.1 Гц, которые изменяются от  $5 \cdot 10^4$  до  $5 \cdot 10^7$  в зависимости от температуры. Обнаружен эффект скачкообразного изменения тангенса диэлектрических потерь, который требует дальнейшего исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmid H. Some symmetry aspects of ferroics and single phase multiferroics // *J. Phys. Condens. Matter*. 2008. Vol. 20. P. 434201–434224. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/43/434201>
2. Khomskii D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects // *Physics*. 2009. Vol. 2. P. 20. <https://doi.org/10.1103/Physics.2.20>
3. Shung K. K., Cannata J. M., Zhou Q. F. Piezoelectric materials for high frequency medical imaging applications: A review // *J. Electroceram.* 2007. Vol. 19. P. 141–147. <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9044-3>
4. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied  $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  molar ratios // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91, № 9. P. 3058–3065. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x>
5. Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Gorshkov N. V., Fedorov F. S., Tretyachenko E. V., Sevryugin A. V. Data on electrical properties of nickel modified potassium polytitanates compacted powders // *Data in Brief*. 2015. Vol. 4. P. 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2015.05.010>
6. Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Компан М. Е., Горшков Н. В., Слепцов В. В., Ковнев А. В., Ковынева Н. Н. Импедансная спектроскопия полтитаната калия, модифицированного сульфатом кобальта (II). Область высоких температур // *Электрохимическая энергетика*. 2015. Т. 15, № 2. С. 64–70.
7. Gorokhovskii A. V., Goffman V. G., Gorshkov N. V., Tretyachenko E. V., Telegina O. S., Sevryugin A. V. Electrophysical properties of ceramic articles based on potassium polytitanate nanopowder modified by iron compounds // *Glass and Ceramics*. 2015. Vol. 72, № 1–2. P. 54–56. <https://doi.org/10.1007/s10717-015-9722-6>
8. Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Kompan M. M., Tretyachenko E. V., Telegina O. S., Kovnev A. V., Fedorov F. S. Electrical properties of the potassium polytitanate compacts // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 615. P. S526–S529. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.121>
9. Ковнев А. В., Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Горшков Н. В., Компан М. Е., Телегина О. С., Баранов А. М. Импедансная спектроскопия полтитаната калия, модифицированного солями кобальта // *Электрохимическая энергетика*. 2014. Т. 14, № 3. С. 149–157.
10. Scribner Associates, Inc. URL: <https://www.scribner.com> (дата доступа: 12.10.2022).
11. Zidi N., Chaouchi A., Rguiti M., Lorgouilloux Y., Courtois C. Dielectric, ferroelectric, piezoelectric properties, and impedance spectroscopy of  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3 - x\%(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  lead-free ceramics // *Ferroelectrics*. 2019. Vol. 551, № 1. P. 152–177. <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1658043>
12. Гоффман В. Г., Михайлова А. М., Топоров Д. В., Телегина О. С. Диффузионные процессы в серебропроводящем твердом электролите в концепции модели Графова – Укше адсорбционной релаксации двойного слоя // *Электрохимия*. 2007. Т. 43, № 6. С. 657–664.
13. Иванов-Шуц А. К., Мурун И. В. Ионика твердого тела. СПб. : Изд-во СПбГУ, 2000. 616 с.
14. Ihlefeld J. F., Clem P. G., Doyle B. L., Kotula P. G., Fenton K. R., Apblett C. A. Fast lithium-ion conducting thin-film electrolytes integrated directly on flexible substrates for high-power solid-state batteries // *Advanced Materials*. 2011. Vol. 23, № 47. P. 5663–5667. <https://doi.org/10.1002/adma.201102980>

15. Maurya R. K., Sharma P., Patel A., Bindu R. Direct evidence of the existence of  $Mn^{3+}$  ions in  $MnTiO_3$  // *EPL (Europhysics Letters)*. 2017. Vol. 119, № 3. Article number 37001. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/119/37001>

16. Choudhury R. N. P., Pati B., Das P. R., Dash R. R., Paul A. Development of electronic and electrical materials from indian ilmenite // *Journal of Electronic Materials*. 2013. Vol. 42, № 4. P. 769–782. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-2465-z>

## REFERENCES

1. Schmid H. Some symmetry aspects of ferroics and single phase multiferroics. *J. Phys. Condens. Matter.*, 2008, vol. 20, pp. 434201–434224. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/43/434201>

2. Khomskii D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics*, 2009, vol. 2, pp. 20. <https://doi.org/10.1103/Physics.2.20>

3. Shung K. K., Cannata J. M., Zhou Q. F. Piezoelectric materials for high frequency medical imaging applications: A review. *J. Electroceram.*, 2007, vol. 19, pp. 141–147. <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9044-3>

4. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied  $TiO_2/K_2O$  molar ratios. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, vol. 91, no. 9, pp. 3058–3065. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x>

5. Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Gorshkov N. V., Fedorov F. S., Tretychenko E. V., Sevryugin A. V. Data on electrical properties of nickel modified potassium polytitanates compacted powders. *Data in Brief*, 2015, vol. 4, pp. 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2015.05.010>

6. Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Kompan M. E., Gorshkov N. V., Sleptsov V. V., Kovnev A. V., Kovyneva N. N. Impedance spectroscopy of potassium polytitanate modified with cobalt(II) sulfate. The area of high temperatures. *Electrochemical Energetics*, 2015, vol. 15, no. 2, pp. 64–70 (in Russian).

7. Gorokhovskii A. V., Goffman V. G., Gorshkov N. V., Tretyachenko E. V., Telegina O. S., Sevryugin A. V. Electrophysical properties of ceramic articles based on potassium polytitanate nanopowder modified by iron compounds. *Glass and Ceramics*, 2015, vol. 72, no. 1–2, pp. 54–56. <https://doi.org/10.1007/s10717-015-9722-6>

8. Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Kompan M. M., Tretyachenko E. V., Telegina O. S., Kovnev A. V., Fedorov F. S. Electrical properties of the potassium polytitanate compacts. *Journal of Alloys and*

*Compounds*, 2014, vol. 615, pp. S526–S529. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.121>

9. Kovnev A. V., Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Gorshkov N. V., Kompan M. E., Telegina O. S., Baranov A. M. Impedance spectroscopy of potassium polytitanate modified with cobalt salts. *Electrochemical Energetics*, 2014, vol. 14, no. 3, pp. 149–157 (in Russian).

10. *Scribner Associates, Inc.* Available at: <https://www.scribner.com> (accessed 12 October 2022).

11. Zidi N., Chaouchi A., Rguiti M., Lorgouilloux Y., Courtois C. Dielectric, ferroelectric, piezoelectric properties, and impedance spectroscopy of  $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3 - x\%(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$  lead-free ceramics. *Ferroelectrics*, 2019, vol. 551, no. 1, pp. 152–177. <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1658043>

12. Goffman V. G., Mikhailova A. M., Toporov D. V., Telegina O. S. Diffusion processes in a silver-conducting solid electrolyte in the concept of the Grafov–Ukshe model of adsorption relaxation of a double layer. *Electrochemistry*, 2007, vol. 43, no. 6, pp. 657–664 (in Russian).

13. Ivanov-Shits A. K., Murin I. V. *Ionics of the solid body*. Saint Petersburg, Izd-vo SPbGU, 2000. 616 p. (in Russian).

14. Ihlefeld J. F., Clem P. G., Doyle B. L., Kotula P. G., Fenton K. R., Aplett C. A. Fast lithium-ion conducting thin-film electrolytes integrated directly on flexible substrates for high-power solid-state batteries. *Advanced Materials*, 2011, vol. 23, no. 47, pp. 5663–5667. <https://doi.org/10.1002/adma.201102980>

15. Maurya R. K., Sharma P., Patel A., Bindu R. Direct evidence of the existence of  $Mn^{3+}$  ions in  $MnTiO_3$ . *EPL (Europhysics Letters)*, 2017, vol. 119, no. 3, article no. 37001. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/119/37001>

16. Choudhury R. N. P., Pati B., Das P. R., Dash R. R., Paul A. Development of electronic and electrical materials from indian ilmenite. *Journal of Electronic Materials*, 2013, vol. 42, no. 4, pp. 769–782. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-2465-z>

Поступила в редакцию 14.11.2022; одобрена после рецензирования 24.11.2022; принята к публикации 12.12.2022  
The article was submitted 14.11.2022; approved after reviewing 24.11.2022; accepted for publication 12.12.2022



Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 4. С. 181–193

*Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 4, pp. 181–193

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-4-181-193>, EDN: LBGSL S

Научная статья

УДК 544.643.076.2:(546.34+546.22)

## ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА УДЕЛЬНУЮ ЭНЕРГИЮ И ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ЦИКЛИРОВАНИЯ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Е. В. Карасева<sup>✉</sup>, Е. В. Кузьмина, Н. В. Шакирова, В. С. Колосницын

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

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

**Елена Владимировна Кузьмина**, кандидат химических наук, заведующий лабораторией новых материалов для электрохимической энергетики, [kuzmina@anrb.ru](mailto:kuzmina@anrb.ru), <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>

**Надежда Васильевна Шакирова**, кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории электрохимии, [shakirova.elchem@gmail.com](mailto:shakirova.elchem@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0003-2003-7639>

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

**Аннотация.** Изучено влияние структуры и величины удельной поверхности углеродных материалов, входящих в состав положительных электродов, на закономерности циклирования литий-серных ячеек – глубину электрохимического восстановления серы и полисульфидов лития, изменение емкости и кулоновской эффективности циклирования. Исследования показали, что глубина электрохимических превращений серы и полисульфидов лития определяется не только величиной удельной поверхности углеродного материала, входящего в состав положительных электродов, но и структурой и морфологией поверхности частиц углеродных материалов.

**Ключевые слова:** литий-серные аккумуляторы, углеродные материалы, удельная поверхность, углеродные сажи, углеродные нанотрубки, углеродные волокна, графит, графен

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 122031400252-2 «Электродные материалы и электролитные системы для перспективных накопителей энергии». Исследования частично были проведены при финансовой поддержке РФФИ, проект №16-29-06190 «Разработка и исследования новых материалов на основе графена и его функционализированных производных для литий-серных аккумуляторов с высокой удельной энергией и мощностью». Работа выполнена на оборудовании Центр коллективного пользования «Химия».

**Для цитирования:** Карасева Е. В., Кузьмина Е. В., Шакирова Н. В., Колосницын В. С. Влияние свойств углеродных материалов на удельную энергию и длительность циклирования литий-серных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 4. С. 181–193. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-4-181-193>, EDN: LBGSL S

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

Article

### Effect of properties of carbon materials on specific energy and cycling of lithium-sulfur batteries

Е. В. Karaseva<sup>✉</sup>, Е. В. Kuzmina, N. V. Shakirova, V. S. Kolosnitsyn

*Ufa Institute of Chemistry UFRS RAS  
69 Prospekt Oktyabrya, Ufa city 450054, Russia*

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

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

Nadezhda V. Shakirova, shakirova.elchem@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2003-7639>

Vladimir S. Kolosnitsyn, kolos@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

**Abstract.** The effect of the structure and the specific surface area of carbon materials, contained in positive electrodes, on the peculiarities of cycling of lithium-sulfur cells (the depth of electrochemical reduction of sulfur and lithium polysulfides, the changes in capacity and Coulomb efficiency of cycling) was studied. The studies showed that the depth of electrochemical transformations of sulfur and lithium polysulfides depended not only on the specific surface area of the carbon material contained in positive electrodes, but also on the structure and the surface morphology of the carbon material particles.

**Keywords:** lithium-sulfur batteries, carbon materials, specific surface area, carbon blacks, carbon nanotubes, carbon fibers, graphite, graphene

**Acknowledgments.** The work was carried out within the framework of the state task on topic No.122031400252-2 “Electrode materials and electrolyte systems for advanced energy storage devices”. The research was partly supported by the Russian Foundation for Basic Research, project No. 16-29-06190 “Development and study of new materials based on graphene and its functionalized derivatives for lithium-sulfur batteries with high specific energy and power”. The work was performed on the equipment of the Center for Collective Use “Chemistry”.

**For citation:** Karaseva E. V., Kuzmina E. V., Shakirova N. V., Kolosnitsyn V. S. Effect of properties of carbon materials on specific energy and cycling of lithium-sulfur batteries. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 4, pp. 181–193 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-4-181-193>, EDN: LBGSL

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

## ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическая система литий-сера давно и заслуженно привлекает внимание множества исследователей как основа создания нового поколения энергоёмких накопителей энергии [1–5]. Хотя первый патент на литий-серный аккумулятор был получен в 1962 году, активные исследования, направленные на разработку литий-серных аккумуляторов (ЛСА), начались лишь в начале 2000-х годов. За прошедшие годы был выполнен большой объём исследований, однако коммерчески приемлемые литий-серные аккумуляторы до сих пор не созданы из-за нерешённости ряда проблем – низкой практической удельной энергии (250–350 Вт·ч/кг вместо ожидаемой 400–600 Вт·ч/кг), быстрого снижения ёмкости в процессе циклирования и высокой скорости саморазряда [6].

Сложность создания аккумуляторов на основе электрохимической системы литий-сера обусловлена физическими и химическими свойствами элементарной серы (активного материала положительного электрода в заряженном состоянии) и сульфи-

да лития (активного материала положительного электрода в разряженном состоянии). И сера, и сульфид лития в твёрдом состоянии являются диэлектриками и не обладают электрохимической активностью. Но сера и сульфид лития (в виде полисульфидов лития) растворимы в апротонных электролитных системах [7, 8]. Растворенные в электролитных растворах сера и полисульфиды лития способны сорбироваться на поверхности электрон-проводящих материалов и в сорбционном состоянии вступать в электрохимические реакции. Глубина и скорость электрохимических превращений серы и полисульфидов лития определяются свойствами электрон-проводящих материалов, такими как электропроводность, величина удельной поверхности, пористость и распределение пор по размерам, сорбционная способность по отношению к сере и полисульфидам лития, каталитическая активность по отношению к реакциям электрохимических превращений серы и полисульфидов лития и др.

В качестве электрон-проводящих компонентов положительных электродов ли-

тий-серных аккумуляторов предложено использовать различные углеродные материалы – углеродные сажи, волокна, нанотрубки, наносферы, графены и др. [9]. Поскольку электрохимические превращения серы и полисульфидов лития протекают на поверхности углеродных материалов, то углеродный материал становится ключевым компонентом положительных электродов литий-серных аккумуляторов. Именно свойства углеродных материалов, входящих в состав положительных электродов, во многом и определяют энергетические и эксплуатационные характеристики ЛСА [10].

Анализ научных и патентных публикаций, количество которых в последние несколько лет увеличивается почти экспоненциально, показывает, что пока нет чёткого понимания того, какой совокупностью свойств должны обладать углеродные материалы для обеспечения литий-серным аккумуляторам высоких энергетических и эксплуатационных характеристик. Возникают вопросы: каковы должны быть удельная поверхность, пористость, размер, геометрия и объём пор, структура порового пространства, химическая и физическая природа поверхности углеродных материалов.

Следует отметить, что несмотря на многочисленность исследований свойств положительных электродов ЛСА на основе различных углеродных материалов, полученные результаты трудно сравнить, поскольку существенно различаются экспериментальные условия – состав электродов и электролитов, поверхностная ёмкость электродов, условия циклирования. Важность проведения исследований в сопоставительных условиях отмечена в работе [11].

Сопоставительные исследования свойств серных электродов с различными видами углеродов были выполнены в работах [12, 13]. Было изучено циклирование серных электродов на основе четырех типов саж, имеющих разные удельные площади поверхности, а именно Printex-A, Super C65, Printex XE-2 и Ketjenblack EC-600JD, и установлено, что удельная ёмкость и ад-

сорбционная способность по отношению к полисульфидам лития чётко коррелируют с площадью поверхности используемого углерода. Высокие удельные ёмкости ( $> 1000 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$  (серы) при C/5) достигаются при использовании углеродов с большой площадью поверхности. Катод, использующий Ketjenblack EC-600JD в качестве материала проводящей матрицы, вполне может конкурировать с углеродами, имеющими сложную архитектуру или добавки.

Целью настоящего исследования было установить, какими свойствами или совокупностью свойств должны обладать углеродные материалы для создания положительных электродов, обеспечивающих литий-серным аккумуляторам высокие значения удельной энергии, мощности и длительный срок эксплуатации.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве углеродной компоненты серных электродов были изучены углеродные сажи, углеродные волокна, графит, многослойный графен и углеродные нанотрубки.

### • Углеродные сажи

1. Ketjenblack® EC-600JD (Akzo Nobel Polymer Chemicals LLC).
2. PRINTEX® XE2 (Degussa AG).
3. Активированная сажа БАУ-МФ (ГОСТ 6217-74).
4. Monarch® 1300 (Cabot Corp.).
5. Monarch® 1400 (Cabot Corp.).
6. Super P® Li (TIMCAL Graphite & Carbon).

### • Углеродные волокна, графит и графен

1. Nano fiber ENF 100AA-GFE (carbon nanofibers, Electrovac AG).
2. Pyrograf III™ (carbon fiber HT grade, highly graphitic carbon nanofiber, Pyrograf Products, Inc.).
3. Графит Timrex® SLP50 (TIMCAL Graphite & Carbon).
4. Многослойный графен GLNP-0350 (GraphenLab).

• **Углеродные нанотрубки**

1. MWCNT Graphistrength® U100 (Arkema).
2. MWCNT Graphistrength® C100 (Arkema).
3. MWCNT BAYTUBES® C150P (Bayer AG).
4. MWCNT BAYTUBES® C150HP (Bayer AG).
5. MWCNT BAYTUBES® C70P (Bayer AG).
6. MWCNT LUCAN™ CP1001M (LG Chem.).

КР-спектры углеродных материалов были получены с помощью конфокального рамановского микроспектрометра Horiba Jobin Yvon XploRa Plus (HORIBA, Япония) в диапазоне волновых чисел  $500\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ , длина волны лазерного излучения составляла 532 нм.

Серные электроды, использованные в работе, имели следующий состав: S (99.5%, Acros) – 70% вес., углеродный материал – 10% вес. и полиэтиленоксид ( $MW\ 4 \times 10^6$ , Aldrich) – 20% вес. Поверхностная емкость серных электродов составляла около  $2\text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^2$ , что эквивалентно содержанию серы  $1.194\text{ мг}/\text{см}^2$ .

Все электрохимические исследования проводили в герметичных двухэлектродных дисковых ячейках типа Swagelok® cell, изготовленных из нержавеющей стали. Вспомогательные электроды были изготовлены из литиевой фольги толщиной 100 мкм (99.9%, China Energy Cell, PRC), сепаратором служил один слой сепарационного материала Celgard® 3501. В качестве электролита использовали 1M раствор  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  (anhydrous, 99.99%, Sigma-Aldrich) в сульфолане в количестве  $4\text{ мкл}/\text{мА}\cdot\text{ч}$  (S), который вводили в поровое пространство серного электрода и сепаратора с помощью микрошприца объемом 50 мкл. Сульфолан (99%, Aldrich) очищали и осушали двойной вакуумной перегонкой. Содержание воды в электролитном растворе, определенное методом кулонометрического титрования в среде реактива Фишера с помощью ав-

томатического титратора Titroline® 7500 KF trace (SI Analytics, Германия), составляло  $\leq 50\text{ ppm}$ . Давление поджима электродного модуля в литий-серных ячейках составляло  $0.3\text{ кг}/\text{см}^2$ .

Все операции по приготовлению электролитных растворов и сборке литий-серных ячеек были проведены в перчаточном боксе в атмосфере сухого воздуха (точка росы  $-45^\circ\text{C}$ ).

Циклирование литий-серных ячеек осуществляли при температуре  $+30^\circ\text{C}$  в гальваностатическом режиме в диапазоне потенциалов 1.5–2.8 В с помощью батарейного тестера BioLogic VCS-810 (Biologic, Франция). Плотность тока заряда составляла  $0.1\text{ мА}/\text{см}^2$ , а разряда –  $0.2\text{ мА}/\text{см}^2$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Токопроводящие углеродные материалы могут существовать в различных формах – графита, углеродных саж, углеродных волокон, углеродных нанотрубок. Свойства углеродных материалов определяются как их строением, так и способом изготовления. Наиболее важными свойствами токопроводящих углеродных материалов для положительных электродов литий-серных аккумуляторов являются удельная поверхность, пористость, размеры пор, электропроводность. Для оценки применимости в качестве углеродной компоненты положительных электродов ЛСА нами были изучены промышленно-доступные углеродные материалы различного строения – углеродные сажи, углеродные волокна и углеродные нанотрубки. Некоторые свойства изученных углеродных материалов суммированы в таблице. Наиболее широко по своим свойствам различаются углеродные сажи – так, их удельная поверхность варьируется от  $1306\text{ м}^2/\text{г}$  (Ketjenblack® EC-600JD) до  $62\text{ м}^2/\text{г}$  (Super P® Li). Углеродные нанотрубки различных производителей незначительно различаются по величине удельной поверхности и объёму пор. Удельная поверхность углеродных нанотрубок существенно меньше удельной поверхности уг-

## Свойства углеродных материалов

Table 1

## The properties of carbon materials

Углеродный материал	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г (BET)	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний радиус пор, Å
Углеродные сажи			
Ketjenblack® EC-600JD	1306	1.66	32
Printex® XE2	920	1.63	36
Активированная сажа БАУ-МФ	850	1.60	–
Monarch® 1300	535	0.78	34
Monarch® 1400	528	0.63	29
Super P® Li	62	–	–
Углеродные волокна и графиты			
Многослойный графен GLNP-0350	200	–	–
Nano Fibers ENF-100AA-GFE	90	0.21	47
Carbon Fibers Pyrograf™ III	10.6	0.035	66
Графит Timrex® SLP50	6	–	–
Углеродные нанотрубки (CNT)			
MWCNT LUCAN™ CP1001M	265	–	–
MWCNT Graphistrength® U100	260	0.94	76
MWCNT Graphistrength® C100	226	–	–
MWCNT BAYTUBES® C150HP	200	0.88	90
MWCNT BAYTUBES® C150P	200	0.88	90
MWCNT BAYTUBES® C70P	136	0.31	49

леродных саж и изменяется в диапазоне 136–265 м<sup>2</sup>/г. Наименьшими удельной поверхностью и объемом пор обладают углеродные волокна и графиты.

Электрохимическое восстановление серы и окисление сульфида лития осуществляется в 2 стадии [14], о чем свидетельствует наличие двух площадок на разрядно-зарядных кривых литий-серных ячеек (рис. 1).

При разряде ЛСА на поверхности углеродных частиц происходит электрохимическое восстановление серы до тетрасульфида лития (высоковольтная площадка на разрядной кривой), который затем восстанавливается до дисульфида и/или сульфида лития (низковольтная площадка на разрядной кривой) (схема).

Скорость электрохимического восстановления серы и длинноцепных полисуль-

фидов лития ( $n < 4$ ) много выше скорости электрохимического восстановления тетрасульфида лития и других более короткоцепных полисульфидов лития [16]. Для обеспечения высоких габаритных плотностей тока при разряде ЛСА в составе серного электрода должны использоваться углеродные материалы с высокоразвитой поверхностью.

Применимость углеродных материалов в качестве компонентов положительного электрода литий-серных аккумуляторов оценивали по форме разрядных кривых и величине полученной ёмкости (глубине восстановления серы) при первом разряде.

Электрохимические исследования показали, что форма разрядных кривых литий-серных ячеек зависит не только от величины удельной поверхности углеродных материалов, входящих в состав положительных

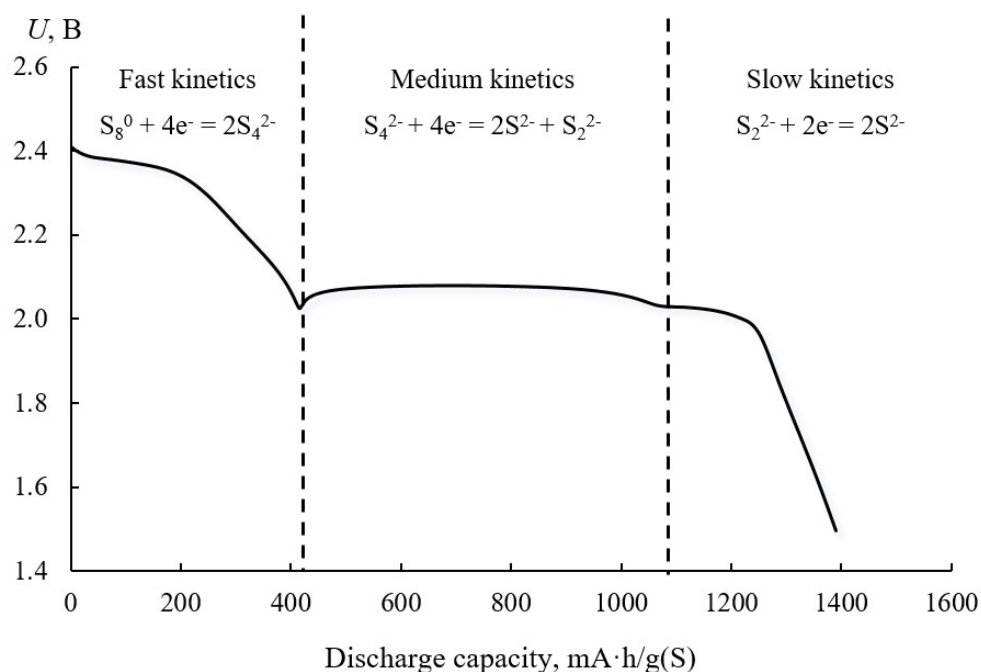
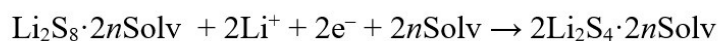


Рис. 1. Разрядная кривая литий-серной ячейки [15]

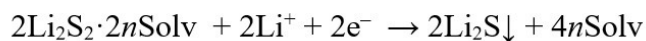
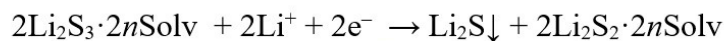
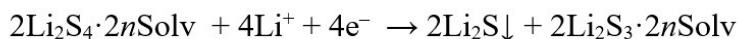
Fig. 1. The discharge curve of a lithium-sulfur cell [15]

### Схема

*Первая стадия разряда (высоковольтное плато)*



*Вторая стадия разряда (низковольтное плато)*



электродов, но и структуры и морфологии поверхности углеродных частиц (рис. 2).

На разрядных кривых 1-го цикла литий-серных ячеек с серными электродами, содержащими углеродные сажи (рис. 2, а), наблюдаются по две площадки, однако фор-

ма разрядных кривых существенно различается – по мере уменьшения удельной площади поверхности сажи длина и разрядное напряжение низковольтных площадок уменьшаются. Исключение составляет активированная сажа БАУ-МФ, удельная поверхность

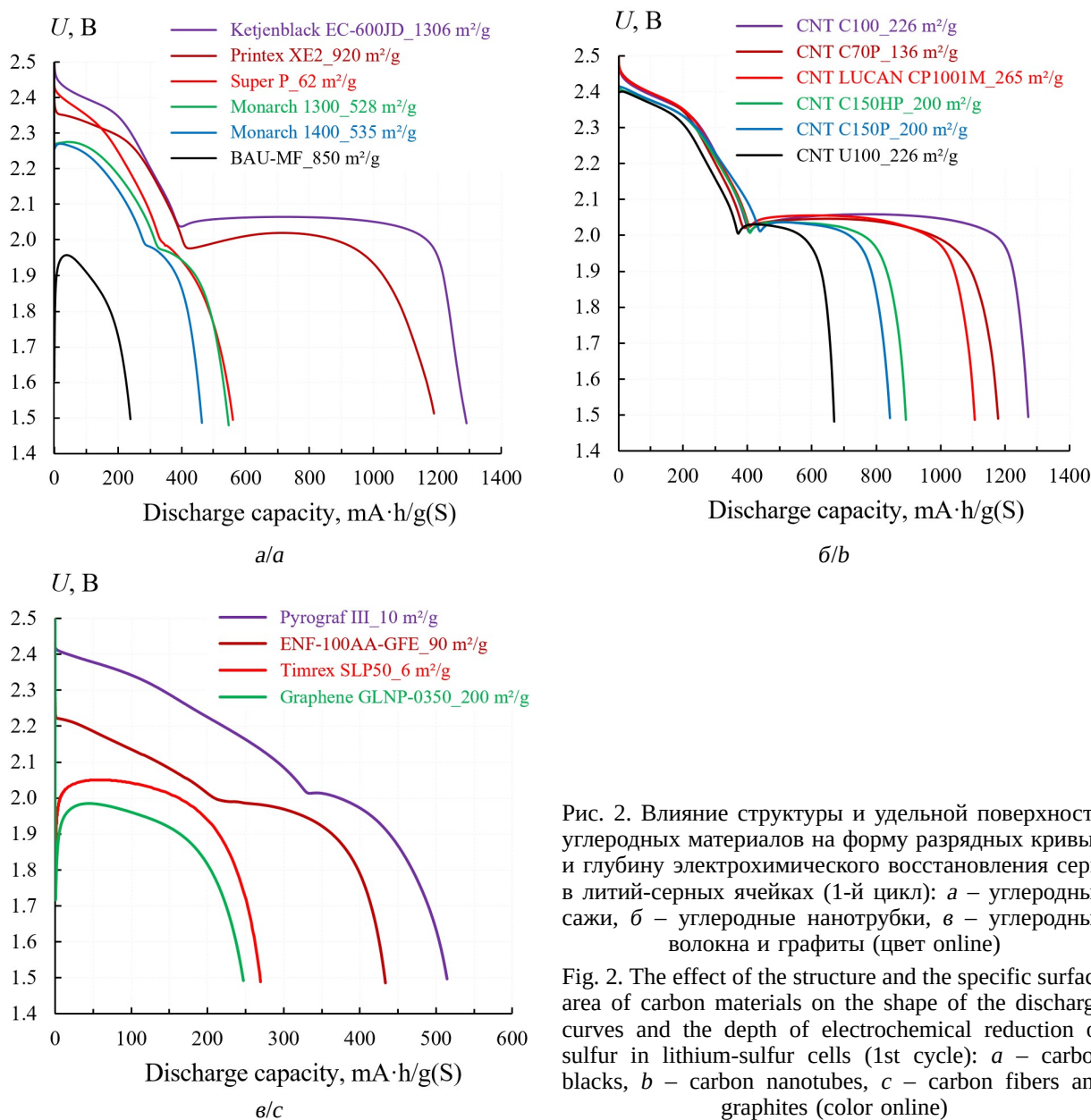


Рис. 2. Влияние структуры и удельной поверхности углеродных материалов на форму разрядных кривых и глубину электрохимического восстановления серы в литий-серных ячейках (1-й цикл): а – углеродные сажи, б – углеродные нанотрубки, в – углеродные волокна и графиты (цвет online)

Fig. 2. The effect of the structure and the specific surface area of carbon materials on the shape of the discharge curves and the depth of electrochemical reduction of sulfur in lithium-sulfur cells (1st cycle): a – carbon blacks, b – carbon nanotubes, c – carbon fibers and graphites (color online)

которой составляет 850 м<sup>2</sup>, а электрохимическое восстановление серы осуществляется с большим перенапряжением в одну стадию и лишь на 14% от теории (239 мА·ч/г(S)). Наилучшими свойствами обладают серные электроды на основе Ketjenblack<sup>®</sup> EC-600 (1292 мА·ч/г(S), 77% от теории) и Printex<sup>®</sup> EX2 (1190 мА·ч/г(S), 71% от теории).

На разрядных кривых 1-го цикла литий-серных ячеек с серными электродами на основе углеродных нанотрубок также наблюдаются две площадки (рис. 2, б), однако

корреляции между удельной площадью поверхности и длинами высоковольтных и низковольтных площадок не наблюдается. Различия значений удельной разрядной емкости литий-серных ячеек с серными электродами на основе углеродных нанотрубок (670–1272 мА·ч/г(S)), произведенных различными компаниями, но обладающих близкими значениями удельной поверхности – 136–265 м<sup>2</sup>/г, могут быть объяснены различиями в морфологии и химического состава поверхности углеродных нанотрубок.

Электрохимическое восстановление серы в литий-серных ячейках с положительными электродами на основе графита TIMREX® SLP50 с удельной площадью поверхности 6 м<sup>2</sup>/г – 270 мА·ч/г(S) – и многослойного графена GLNP-0350 с удельной площадью поверхности 200 м<sup>2</sup>/г – 246 мА·ч/г(S) – осуществляется в одну стадию (рис. 2, в), но более глубоко и с меньшим перенапряжением, чем с электродами на основе активированной сажи БАУ-МФ с удельной площадью поверхности 850 м<sup>2</sup>/г (239 мА·ч/г(S)). Низкое разрядное напряжение (значительно ниже ожидаемого значения в 2.4 В) может указывать на значительные за-

труднения протекания реакции электрохимического восстановления серы. В случае серных электродов, содержащих углеродные нановолокна ENF-100AA-GFE и Pyrograf™ III, происходит электрохимическое восстановление и серы, и полисульфидов лития.

Из полученных данных следует, что, хотя величина площади удельной поверхности и оказывает влияние на разрядную емкость литий-серных ячеек (рис. 3), этот параметр не является единственным параметром, определяющим глубину электрохимического восстановления серы. В ряде случаев углеродные материалы почти с 10-кратной разницей в величинах удельной поверхности –

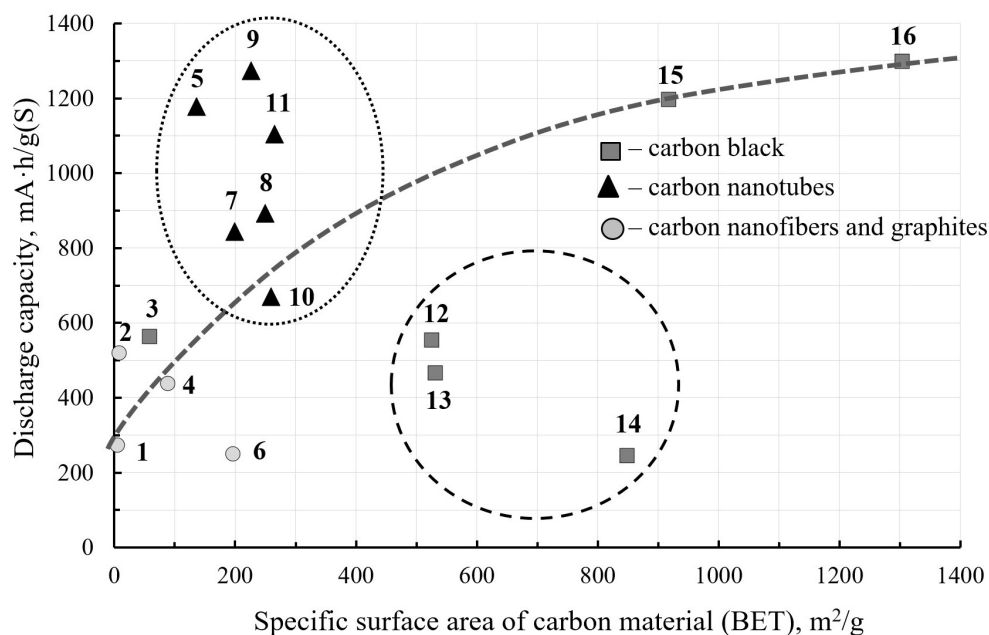


Рис. 3. Влияние удельной поверхности углеродных материалов в составе положительных электродов на глубину восстановления серы в литий-серных ячейках (1-й цикл): 1 – графит TIMREX® SLP50; 2 – углеродные волокна Pyrograf™ III; 3 – углеродная сажа Super® Li P; 4 – углеродные нановолокна ENF-100AA-GFE; 5 – MWCNT Baytubes® C70P; 6 – многослойный графен GLNP-0350; 7 – MWCNT Baytubes® C150P; 8 – MWCNT Baytubes® C150HP; 9 – MWCNT Graphistrength® C100; 10 – MWCNT Graphistrength® U100; 11 – MWCNT LUCAN™ CP1001M; 12 – Monarch® 1300; 13 – Monarch® 1400; 14 – активированная сажа БАУ-МФ; 15 – углеродная сажа PRINTEX® XE2; 16 – углеродная сажа Ketjenblack® EC-600JD

Fig. 3. The effect of the specific surface area of carbon materials, contained in the positive electrodes, on the depth of sulfur reduction in lithium-sulfur cells (1st cycle):: 1 – graphite TIMREX® SLP50; 2 – carbon fibers Pyrograf™ III; 3 – carbon black Super® Li P; 4 – carbon nanofibers ENF-100AA-GFE; 5 – MWCNT Baytubes® C70P; 6 – multilayer graphene GLNP-0350; 7 – MWCNT Baytubes® C150P; 8 – MWCNT Baytubes® C150HP; 9 – MWCNT Graphistrength® C100; 10 – MWCNT Graphistrength® U100; 11 – MWCNT LUCAN™ CP1001M; 12 – carbon black Monarch® 1300; 13 – carbon black Monarch® 1400; 14 – activated carbon black BAU-MF; 15 – carbon black PRINTEX® XE2; 16 – carbon black Ketjenblack® EC-600JD



1306 м<sup>2</sup>/г (Ketjenblack® EC-600) и 136 м<sup>2</sup>/г (MWCNT BAYTUBES® C70P) – обеспечивают практически одинаковую глубину восстановления серы – 77% и 70% соответственно.

Природа углеродных материалов оказывает влияние и на скорость изменения емкости литий-серных ячеек в процессе циклирования (рис. 4). Влияние свойств углеродных материалов на скорость снижения емкости литий-серных ячеек в процессе циклирования наиболее удобно проследить по нормированным относительно начального значения зависимостям снижения емкости от количества зарядно-разрядных циклов.

Из полученных нами данных видно, что скорость уменьшения емкости литий-серных ячеек с серными электродами на основе углеродных нанотрубок примерно одинаковая, за исключением углеродных нанотрубок Graphistrength® U100 (рис. 4, б). Емкость литий-серных ячеек с положительными электродами на основе углеродных нанотрубок Graphistrength® U100 до 70-го цикла увеличивается, а затем начинает уменьшаться.

Емкость литий-серных ячеек с серными электродами на основе графита TIMREX® SLP50 и многослойного графена GLNP-0350 после 2-го цикла уменьшается примерно в 2.5 раза и далее на протяжении всего циклирования практически не изменяется (рис. 4, в).

Для углеродных нановолокон ENF-100AA-GFE до 50-го цикла емкость снижается быстрее, чем для углеродных нановолокон Pyrograf™ III, а далее наблюдается противоположная зависимость (рис. 4, в).

Анализ полученных нами результатов показывает, что величина поверхности углеродных материалов серных электродов не является главным фактором, обеспечивающим эффективную и длительную работу литий-серных ячеек. Структура и свойства поверхности углеродных материалов также существенным образом влияют на характеристики литий-серных ячеек.

Эффективным методом изучения свойств углеродных поверхностей является спектроскопия комбинационного рассеяния.

Методом КР спектроскопии можно оценить тип гибридизации поверхностных атомов углерода и соотношение атомов углерода с различным типом гибридизации. Обычно по интенсивности D полос судят о количестве  $sp^3$  гибридизованных атомов углерода, а по интенсивности G полос –  $sp^2$  гибридизованных. Соотношение интенсивности D и G полос в КР-спектрах является удобным критерием для оценки соотношения количества атомов углерода, находящихся в различных состояниях гибридизации и степени разупорядочения углеродных поверхностей. Кроме того, о степени разупорядоченности (дефектности) углеродных поверхностей можно судить и по ширине D и G полос в спектрах комбинационного рассеяния.

Исследования показали (рис. 5), что глубина электрохимического восстановления серы на графеновой поверхности, практически не содержащей по данным КР спектроскопии  $sp^3$  гибридизованных атомов углерода, не превышает 18 %, в то время как на поверхности углеродных нанотрубок или углеродной сажи, содержащих гибридизованные атомы углерода, достигает 60–75 %.

Сопоставление полученных нами КР-спектров различных типов углеродных материалов с разрядными кривыми серных электродов на основе этих материалов показало, что глубокое восстановление серы происходит на поверхности углеродных материалов, для которых в КР спектрах наблюдаются широкие D и G полосы и соотношение интенсивности которых составляет не менее 0.5–0.8.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования показали, что глубина электрохимических превращений серы и полисульфидов лития определяется не только величиной удельной поверхности углеродного материала, входящего в состав серных электродов, но и степенью дефектности поверхности частиц углеродных материалов. Удобным критерием для оценки применимости углеродных материалов в составе поло-

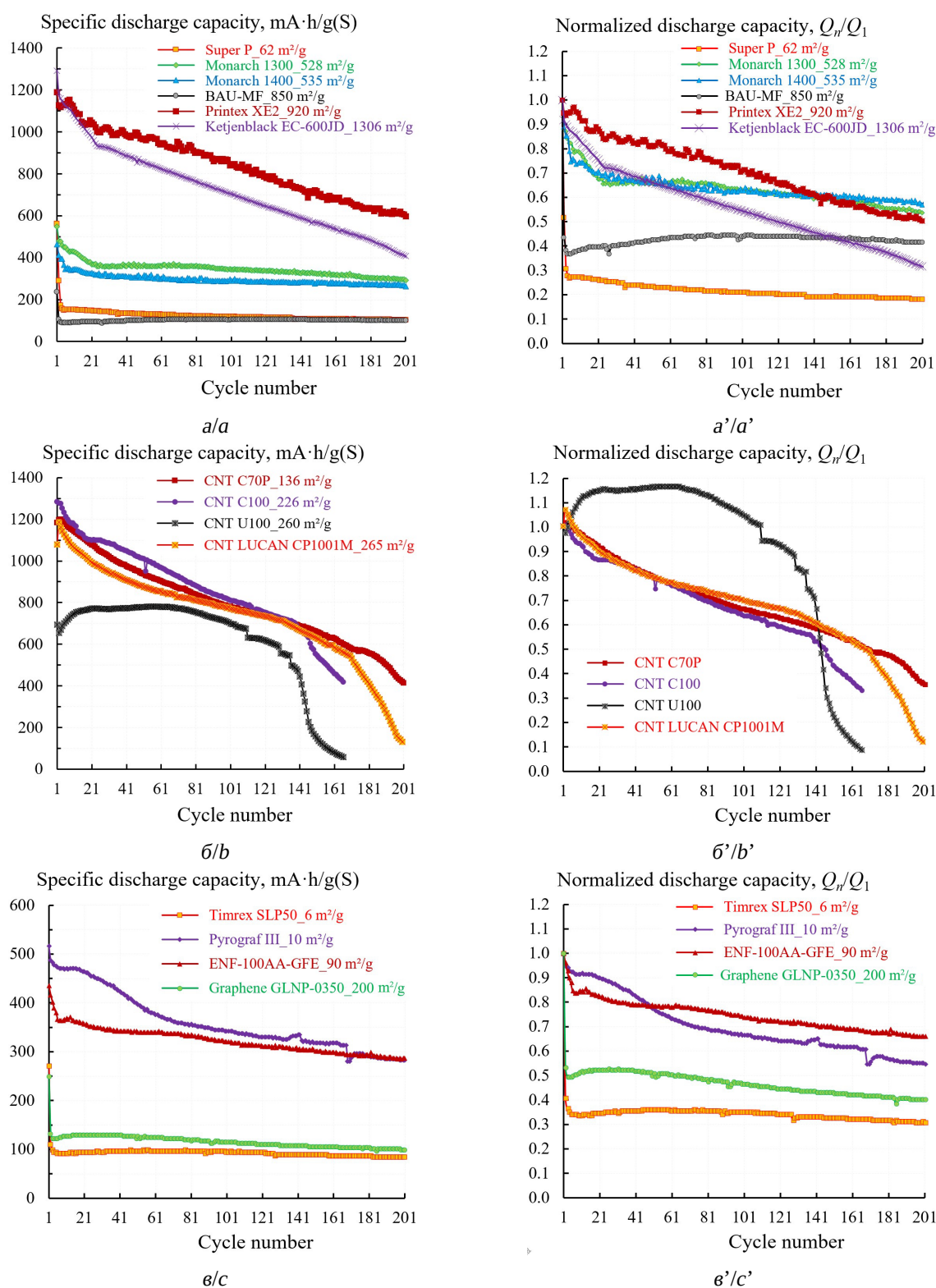


Рис. 4. Влияние удельной поверхности углеродных материалов (ВЕТ) в составе положительных электродов на изменение удельной ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) и нормированной ( $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$ ) разрядной емкости литий-серных ячеек в процессе циклирования:  $a$ ,  $a'$  – углеродные сажи,  $b$ ,  $b'$  – углеродные нанотрубки,  $c$ ,  $c'$  – углеродные волокна и графиты (цвет online)

Fig. 4. The effect of the specific surface area of carbon materials (BET), contained in the positive electrodes, on the change in the specific ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) and normalized ( $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$ ) discharge capacity of lithium-sulfur cells during cycling:  $a$ ,  $a'$  – carbon blacks,  $b$ ,  $b'$  – carbon nanotubes,  $c$ ,  $c'$  – carbon fibers and graphites (color online)

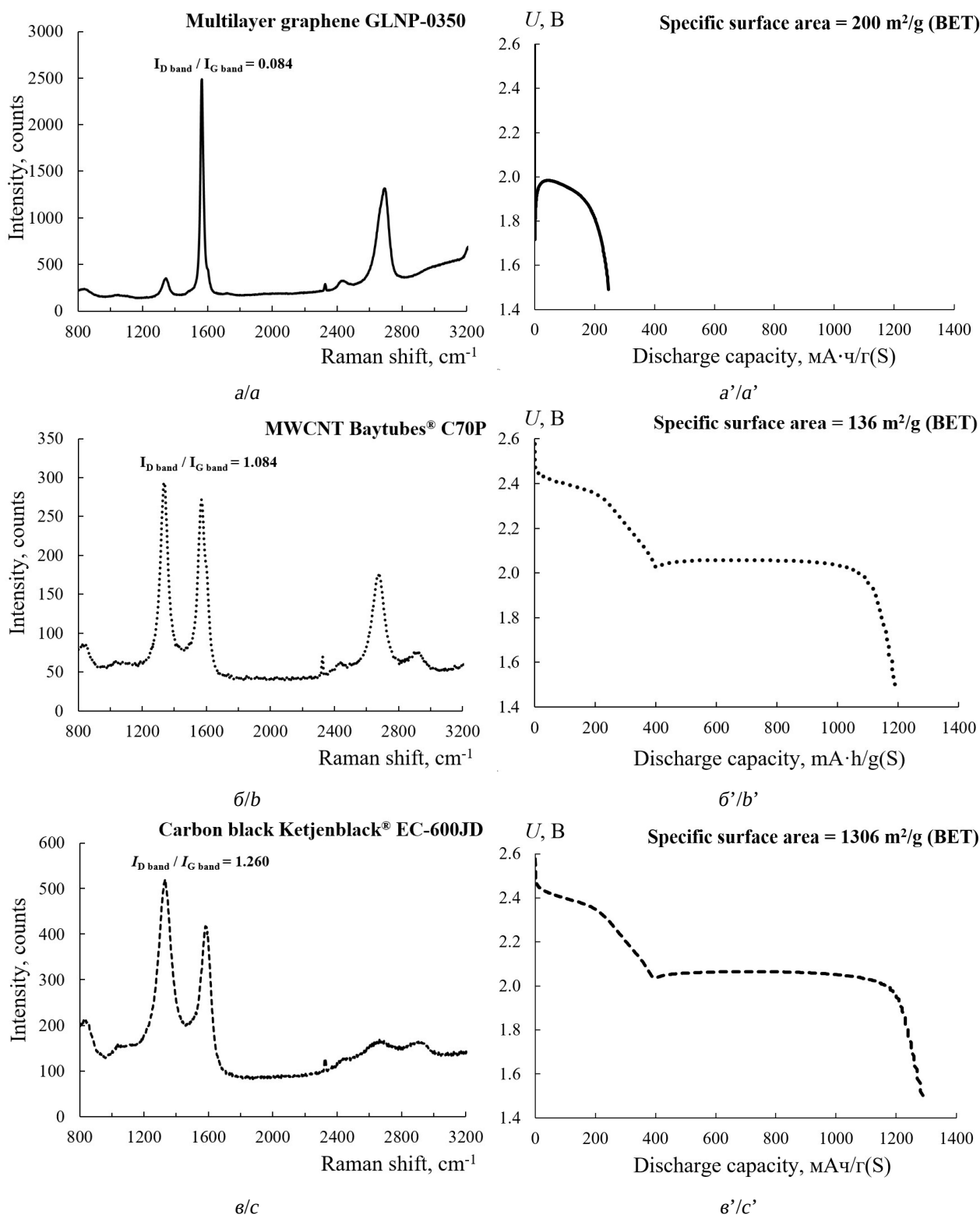


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния (а, б, в) и разрядные кривые (а', б', в') (1-й цикл) литий-серных ячеек с положительными электродами на основе углеродных материалов различного типа: многослойный графен GLNP-0350 (а, а'), MWCNT Baytubes® C70P (б, б'), углеродная сажа Ketjenblack® EC-600JD (в, в')

Fig. 5. Raman scattering spectra (a, b, c) and the discharge curves (a', b', c') (1st cycle) of lithium-sulfur cells with positive electrodes based on various carbon materials: multilayer graphene GLNP-0350 (a, a'), MWCNT Baytubes® C70P (b, b'), carbon black Ketjenblack® EC-600JD (c, c')

жителей электродов литий-серных аккумуляторов является ширина и соотношение

интенсивностей D и G полос, наблюдаемых в КР спектрах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deng W., Phung J., Li G., Wang X. Realizing high-performance lithium-sulfur batteries via rational design and engineering strategies // *Nano Energy*. 2021. Vol. 82. Article number 105761. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105761>
2. Lopez C. V., Maladeniya C. P., Smith R. C. Lithium-Sulfur Batteries: Advances and Trends // *Electrochem.* 2020. Vol. 1. P. 226–259. <https://doi.org/10.3390/electrochem1030016>
3. Dörfler S., Walus S., Locke J., Fotouhi A., Auger D. J., Shateri N., Abendroth T., Härtel P., Althues H., Kaskel S. Recent Progress and Emerging Application Areas for Lithium-Sulfur Battery Technology // *Energy Technol.* 2021. Vol. 9. Article number 2000694. <https://doi.org/10.1002/ente.202000694>
4. Chung S.-H., Manthiram A. Current Status and Future Prospects of Metal-Sulfur Batteries // *Adv. Mater.* 2019. Vol. 31. Article number 1901125. <https://doi.org/10.1002/adma.201901125>
5. Ely T. O., Kamzabek D., Chakraborty D., Doherty M. F. Lithium-Sulfur Batteries: State of the Art and Future Directions // *ACS Appl. Energy Mater.* 2018. Vol. 1, № 5. P. 1783–1814. <https://doi.org/10.1021/acsaem.7b00153>
6. Leonet O., Doñoro Á., Fernández-Barquín A., Kvasha A., Urdampilleta I., Blázquez J. A. Understanding of Crucial Factors for Improving the Energy Density of Lithium-Sulfur Pouch Cells // *Front. Chem.* 2022. Vol. 10. Article number 888750. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.888750>
7. Hannauer J., Scheers J., Fullenwarth J., Fraisse B., Stievano L., Johansson P. The Quest for Polysulfides in Lithium-Sulfur Battery Electrolytes: An Operando Confocal Raman Spectroscopy Study // *ChemPhysChem.* 2015. Vol. 16, № 13. P. 2755–2759. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500448>
8. Harks P. P. R. M. L., Robledo C. B., Verhallen T. W., Notten P. H. L., Mulder F. M. The Significance of Elemental Sulfur Dissolution in Liquid Electrolyte Lithium Sulfur Batteries // *Adv. Energy Mater.* 2016. Vol. 7, № 3. Article number 1601635. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601635>
9. Rezan D.-C. Li-S Batteries: The Challenges, Chemistry, Materials, and Future Perspectives. 1<sup>st</sup> ed. World Scientific Publishing Europe Ltd, 2017. 372 p.
10. Borchardt L., Oschatz M., Kaskel S. Carbon Materials for Lithium Sulfur Batteries – Ten Critical Questions // *Chem. Eur. J.* 2016. Vol. 22. P. 7324–7351. <https://doi.org/10.1002/chem.201600040>
11. Zheng J., Lv D., Gu M., Wang C., Zhang J.-G., Liu J., Xiao J. How to Obtain Reproducible Results for Lithium Sulfur Batteries? // *J. Electrochem. Soc.* 2013. Vol. 160, № 11. P. A2288–A2292. <https://doi.org/10.1149/2.106311jes>
12. Jozwiuk A., Sommer H., Janek J., Brezesinski T. Fair performance comparison of different carbon blacks in lithium-sulfur batteries with practical mass loadings – Simple design competes with complex cathode architecture // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 296. P. 454–461. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.070>
13. Jeong B. O., Kwon S. W., Kim T. J., Lee E. H., Jeong S. H., Jung Y. Effect of Carbon Black Materials on the Electrochemical Properties of Sulfur-Based Composite Cathode for Lithium-Sulfur Cells // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* 2013. Vol. 13. P. 7870–7874. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.8111>
14. Kumaresan K., Mikhaylik Yu., White R. E. A Mathematical Model for a Lithium-Sulfur Cell // *J. Electrochem. Soc.* 2008. Vol. 155, № 8. P. A576–A582. <https://doi.org/10.1149/1.2937304>
15. Wild M., O'Neill L., Zhang T., Purkayastha R., Minton G., Marinescu M., Offer G. J. Lithium Sulfur Batteries, A Mechanistic Review // *Energy Environ. Sci.* 2015. Vol. 8. P. 3477–3494. <https://doi.org/10.1039/C5EE01388G>
16. Kolosnitsyn V. S., Kuzmina E. V., Karaseva E. V. On the reasons for low sulphur utilization in the lithium-sulphur batteries // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 274. P. 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.029>

#### REFERENCES

1. Deng W., Phung J., Li G., Wang X. Realizing high-performance lithium-sulfur batteries via rational design and engineering strategies. *Nano Energy*, 2021, vol. 82, article no. 105761. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105761>
2. Lopez C. V., Maladeniya C. P., Smith R. C. Lithium-Sulfur Batteries: Advances and Trends. *Electrochem.*, 2020, vol. 1, pp. 226–259. <https://doi.org/10.3390/electrochem1030016>
3. Dörfler S., Walus S., Locke J., Fotouhi A., Auger D. J., Shateri N., Abendroth T., Härtel P., Althues H., Kaskel S. Recent Progress and Emerging Application Areas for Lithium-Sulfur Battery Technol-

ogy. *Energy Technol.*, 2021, vol. 9, article no. 2000694. <https://doi.org/10.1002/ente.202000694>

4. Chung S.-H., Manthiram A. Current Status and Future Prospects of Metal–Sulfur Batteries. *Adv. Mater.*, 2019, vol. 31, article no. 1901125. <https://doi.org/10.1002/adma.201901125>

5. Ely T. O., Kamzabek D., Chakraborty D., Doherty M. F. Lithium-Sulfur Batteries: State of the Art and Future Directions. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, vol. 1, no. 5, pp. 1783–1814. <https://doi.org/10.1021/acsaem.7b00153>

6. Leonet O., Doñoro Á., Fernández-Barquín A., Kvasha A., Urdampilleta I., Blázquez J. A. Understanding of Crucial Factors for Improving the Energy Density of Lithium-Sulfur Pouch Cells. *Front. Chem.*, 2022, vol. 10, article no. 888750. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.888750>

7. Hannauer J., Scheers J., Fullenwarth J., Fraisse B., Stievano L., Johansson P. The Quest for Polysulfides in Lithium–Sulfur Battery Electrolytes: An Operando Confocal Raman Spectroscopy Study. *ChemPhysChem*, 2015, vol. 16, no. 13, pp. 2755–2759. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500448>

8. Harks P. P. R. M. L., Robledo C. B., Verhallen T. W., Notten P. H. L., Mulder F. M. The Significance of Elemental Sulfur Dissolution in Liquid Electrolyte Lithium Sulfur Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2016, vol. 7, no. 3, article no. 1601635. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601635>

9. Rezan D.-C. *Li-S Batteries: The Challenges, Chemistry, Materials, and Future Perspectives*. 1<sup>st</sup> ed. World Scientific Publishing Europe Ltd, 2017. 372 p.

10. Borchardt L., Oschatz M., Kaskel S. Carbon Materials for Lithium Sulfur Batteries – Ten Critical

Questions. *Chem. Eur. J.*, 2016, vol. 22, pp. 7324–7351. <https://doi.org/10.1002/chem.201600040>

11. Zheng J., Lv D., Gu M., Wang C., Zhang J.-G., Liu J., Xiao J. How to Obtain Reproducible Results for Lithium Sulfur Batteries? *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, no. 11, pp. A2288–A2292. <https://doi.org/10.1149/2.106311jes>

12. Jozwiuk A., Sommer H., Janek J., Brezesinski T. Fair performance comparison of different carbon blacks in lithium-sulfur batteries with practical mass loadings – Simple design competes with complex cathode architecture. *J. Power Sources*, 2015, vol. 296, pp. 454–461. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.070>

13. Jeong B. O., Kwon S. W., Kim T. J., Lee E. H., Jeong S. H., Jung Y. Effect of Carbon Black Materials on the Electrochemical Properties of Sulfur-Based Composite Cathode for Lithium-Sulfur Cells. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, vol. 13, pp. 7870–7874. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.8111>

14. Kumaresan K., Mikhaylik Yu., White R. E. A Mathematical Model for a Lithium-Sulfur Cell. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, vol. 155, no. 8, pp. A576–A582. <https://doi.org/10.1149/1.2937304>

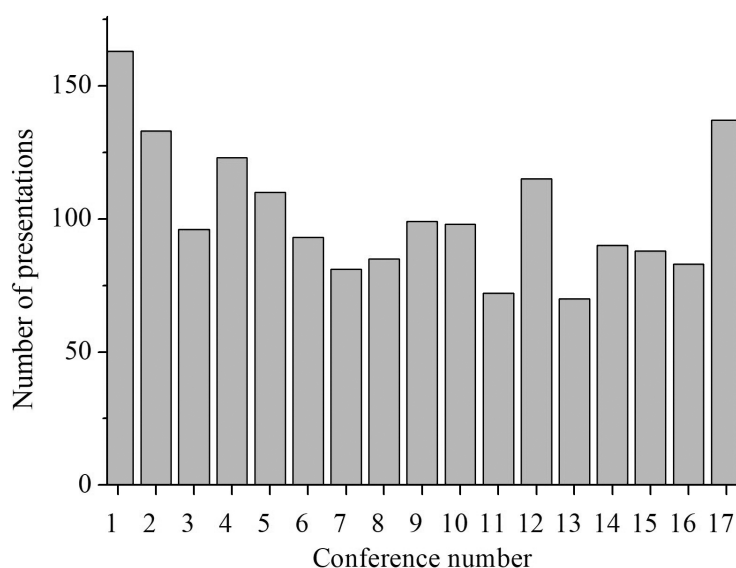
15. Wild M., O'Neill L., Zhang T., Purkayastha R., Minton G., Marinescu M., Offer G. J. Lithium Sulfur Batteries, A Mechanistic Review. *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 8, pp. 3477–3494. <https://doi.org/10.1039/C5EE01388G>

16. Kolosnitsyn V. S., Kuzmina E. V., Karaseva E. V. On the reasons for low sulphur utilization in the lithium-sulphur batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 274, pp. 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.029>

Поступила в редакцию 01.12.2022; одобрена после рецензирования 09.12.2022; принята к публикации 12.12.2022  
The article was submitted 01.12.2022; approved after reviewing 09.12.2022; accepted for publication 12.12.2022

**XVII Международная конференция  
«Актуальные проблемы преобразования энергии  
в литиевых электрохимических системах»,  
г. Москва, Сколково 14–18 ноября 2022 года**

XVII Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» состоялась 14–18 ноября 2022 г. в Москве на базе Сколковского института науки и технологий (Сколтех). Как известно, такие конференции проводятся с 1990 года каждые 2 года. Однако в связи с пандемией XVI конференцию не удалось провести в очном формате в 2020 году, и она прошла на год позже. Были определённые опасения, что проведение очередной конференции всего через год (для восстановления нормального графика) скажется отрицательно на её масштабе, но эти опасения оказались напрасными. И количество участников, и количество заявленных докладов в 2022 году оказались больше, чем в 2021 году (после трёхлетнего перерыва). На рисунке показано распределение количеств докладов, включённых в программы всех конференций.



Количество докладов, включённых в программу всех конференций по проблемам преобразования энергии в литиевых электрохимических системах

Fig. The number of reports included in the program of all conferences on the problems of energy conversion in lithium electrochemical systems

XVII конференция собрала около 150 участников, представляющих 27 организаций из различных городов России и Казахстана. Как и на всех последних конференциях, тематика докладов на XVII конференции выходила за рамки литиевых электрохимических систем, прежде всего в направлении так называемой «пост-литиевой энергетики», где

рассматривались вопросы, связанные с натрий- и калий-ионными аккумуляторами, а также проточными редокс-системами и суперконденсаторами.

Не удивительно, что наибольший интерес представили пленарные и ключевые доклады, имеющие характер обзорных. Тематика этих докладов охватывала широкий спектр проблем, как чисто теоретических, так и прикладных. В открывающей конференции пленарном докладе А. М. Абакумова (Сколковский институт науки и технологий, Москва) был приведен обзор общего состояния технологии металл-ионных аккумуляторов в России с более подробным анализом деятельности Сколковского института. Развитием этого обзора был ключевой доклад С. С. Федотова (тот же Сколковский институт) о новом поколении высокоомощных электродных материалов для натрий-ионных аккумуляторов, в частности на основе ванадофосфатов и фторванадофосфатов.

Общим вопросам планирования и организации работ по развитию отрасли накопителей энергии в России, а также роли компании InEnergy был посвящён доклад Д. М. Иткиса (Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН).

Пленарный доклад В. С. Колосницына (Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН) ожидаемо был связан с современными проблемами литий-серных аккумуляторов, в частности, с проблемами оптимизации количества электролита, перераспределению серы и сульфидов по объёму положительного электрода, саморазрядом за счёт непосредственного взаимодействия лития с полисульфидами, пассивацией поверхности углеродного материала положительного электрода.

Пленарный доклад О. А. Дрожжина (МГУ им. М. В. Ломоносова) и ключевой доклад Т. Л. Куловой (Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН) были посвящены новейшим достижениям в области активных материалов на основе фосфатов для положительных электродов литий-ионных аккумуляторов (доклад О. А. Дрожжина) и активных материалов на основе элементов IV группы периодической системы для отрицательных электродов литий- и натрий-ионных аккумуляторов (доклад Т. Л. Куловой).

В. А. Никитина (Сколковский институт науки и технологий) в своём пленарном докладе обратила внимание на необходимость анализа механизма функционирования электродных материалов металл-ионных аккумуляторов с чётким определением природы лимитирующих стадий на основании довольно простых электрохимических измерений. Такой анализ позволяет практически оптимизировать технологию производства основных материалов, что является ключевым в совершенствовании современных химических источников тока.

Тематически к докладу В. А. Никитиной примыкал пленарный доклад Д. А. Аксёнова (Сколковский институт науки и технологий) об атомистическом компьютерном моделировании активных материалов для металл-ионных аккумуляторов. В докладе рассматривались основные методы атомистического моделирования, в частности, на примере цикла собственных работ, с упором на возможности теории функционала плотности для предсказания локальной атомной структуры, структуры и энергетики дефектов, их влияния на электрохимические свойства материалов.

Активным материалам положительных электродов литий-ионных аккумуляторов был посвящён и ключевой доклад Н. В. Косовой (Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск). В этом докладе рассматривался новый класс материалов, обогащённых литием с разупорядоченной структурой каменной соли, составов  $Li_y(M1M2)_{2-y}O_2$  (где M1 и M2 – переходные металлы, один из которых электрохимически активен), в которых ионы лития и переходного металла беспорядочно занимают одни и те же октаэдрические позиции в кристаллической решётке, чем обеспечивается транспорт ионов лития через промежуточную тетраэдрическую вакансию. Такие материалы могут иметь повышенную удельную ёмкость – до 300 мАч/г при повышенных температурах.

Заключительный день конференции был посвящён вопросам практической реализации производства химических источников тока. Здесь большой интерес вызвал пленарный доклад В. В. Жданова (Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург), посвящённый обзору современного уровня промышленных литий-ионных аккумуляторов.



Участники конференции  
Participants of the conference

XVII конференция собрала довольно много молодых участников, в том числе студентов и аспирантов. Впервые в истории этих конференций был выделен целый рабочий день для устных выступлений молодых учёных, и это начинание следует признать удачным. Опыт устных публичных выступлений очень важен для подготовки настоящего исследователя. На постерной сессии было представлено 69 докладов. Лучшие постерные доклады были отмечены призами оргкомитета конференции.

В рамках XVII конференции было организовано ознакомительное посещение лабораторий Сколковского института науки и технологий, которые продемонстрировали прекрасное аппаратное оснащение.

Предполагается, что следующая, XVIII конференция будет проводиться в Санкт-Петербурге в 2024 году.

А. М. Скундин



## СОДЕРЖАНИЕ ЖУРНАЛА за 2022 г., том 22

## № 1

<i>Родионов В. В., Ничволодин А. Г., Казаринов И. А.</i> Электролиты для перезаряжаемых химических источников тока с магниевым анодом .....	3
<i>Григорьева В. А., Бурашникова М. М.</i> Изучение электрохимических свойств углеродных волокнистых материалов для отрицательного электрода .....	21
<i>Макарова А. Д., Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Третьяченко Е. В., Максимова Л. А., Горшков Н. В., Викулова М. А., Байняшев А. М.</i> Нелинейные эффекты в ячейке с твёрдым электролитом на основе протонированного полититаната калия .....	35
Правила для авторов .....	43
Содержание журнала за 2021 г. ....	51
Авторский указатель тома 21, 2021 г. ....	55

## № 2

<i>Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Макарова А. Д., Третьяченко Е. В., Викулова М. А., Байняшев А. М., Колоколова Е. В., Телюкова Т. С.</i> Импедансная спектроскопия модифицированных титанатов калия. I .....	61
<i>Родионов В. В., Ничволодин А. Г., Казаринов И. А.</i> Химические источники тока с магниевым анодом: электродные материалы и их свойства .....	70
<i>Грызлов Д. Ю., Кулова Т. Л., Скундин А. М.</i> Исследование обратимого электрохимического внедрения лития в бор .....	100
АЛЕКСАНДР МОРДУХАЕВИЧ СКУНДИН (к восьмидесятипятилетию со дня рождения) .....	107

## № 3

<i>Карасева Е. В., Колосницын Д. В., Кузьмина Е. В., Колосницын В. С.</i> Влияние поверхностной ёмкости положительных электродов на длительность циклирования литий-серных аккумуляторов .....	113
--	-----

Корнев П. В., Кулова Т. Л., Кузьмина А. А., Скундин А. М., Кошель Е. С., Климова В. М. Титанат лития, допированный неодимом, как анодный материал для литий- ионных аккумуляторов .....	129
Шпекина В. И., Коротков В. А., Соловьева Н. Д. Влияние ультразвука на кинетику электроосаждения диоксида свинца на стальную основу и свойства покрытия .....	139
ТАТЬЯНА ЛЬВОВНА КУЛОВА (к шестидесятилетию со дня рождения) .....	147
Правила для авторов .....	149

№ 4

Рыбаков К. С., Ушаков А. В. Применение рентгеновской дифракции <i>operando</i> для выяснения фазовых трансформаций катода $\text{LiCoVO}_4$ .....	161
Максимова Л. А., Третьяченко Е. В., Гороховский А. В., Викулова М. А., Байняшев А. М., Гоффман В. Г. Электрофизические свойства керамических материалов на основе марганецсодержащих полититанатов калия .....	170
Карасева Е. В., Кузьмина Е. В., Шакирова Н. В., Колосницын В. С. Влияние свойств углеродных материалов на удельную энергию и длительность циклирования .....	181
XVII Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», г. Москва, Сколково 14–18 ноября 2022 года .....	194
Содержание журнала за 2022 г. ....	197
Авторский указатель тома 22, 2022 г. ....	201

## TABLE OF CONTENTS 2022

## № 1

<i>Rodionov V. V., Nichvolodin A. G., Kazarinov I. A.</i>	
Electrolytes for rechargeable electrochemical cells with a magnesium anode .....	3
<i>Grigor'yeva V. A., Burashnikova M. M.</i>	
The study of the electrochemical properties of carbon fibrous materials for a negative electrode of a hybrid supercondenser with the cid electrolyte .....	21
<i>Makarova A. D., Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Maksimova L. A., Gorshkov N. V., Vikulova M. A., Bainyashev A. M.</i>	
Nonlinear effects in a cell with a solid electrolyte based on the protonated potassium polytitanate .....	35
Guidelines for authors .....	43
Table of contents 2021 .....	53
Author index 2021 .....	56

## № 2

<i>Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Makarova A. D., Tretyachenko E. V., Vikulova M. A., Bainyashev A. M., Kolokolova E. V., Teliukova T. S.</i>	
Impedance spectroscopy of modified potassium titanates. I .....	61
<i>Rodionov V. V., Nichvolodin A. G., Kazarinov I. A.</i>	
The chemical current sources with a magnesium anode: Electrode materials and their properties .....	70
<i>Gryzlov D. Yu., Kulova T. L., Skundin A. M.</i>	
Study of the reversible electrochemical insertion of lithium into boron .....	100
ALEKSANDR MORDUKHAEVICH SKUNDIN 85 <sup>th</sup> Anniversary .....	107

## № 3

<i>Karaseva E. V., Kolosnitsyn D. V., Kuzmina E. V., Kolosnitsyn V. S.</i>	
The effect of surface capacity of positive electrodes on cycle life of lithium-sulfur batteries .....	113
<i>Kornev P. V., Kulova T. L., Kuz'mina A. A., Skundin A. M., Koshel E. S., Klimova V. M.</i>	
Neodymium-doped lithium titanate as anode material for lithium-ion batteries .....	129

<i>Shpekina V. I., Korotkov V. A., Solovyova N. D.</i> The effect of ultrasound on the coating properties and the kinetics of lead dioxide electrodeposition on the steel base .....	139
TAT'YANA L'VOVNA KULOVA 60 <sup>th</sup> Anniversary .....	147
Rules for authors .....	149

№ 4

<i>Rybakov K. S., Ushakov A. V.</i> Application of <i>operando</i> X-ray diffraction to evaluate phase transformations of a LiCoVO <sub>4</sub> cathode .....	161
<i>Maksimova L. A., Tretyachenko E. V., Gorokhovskiy A. V., Vikulova M. A., Bainyashev A. M., Goffman V. G.</i> Electrophysical properties of ceramic materials based on manganese-containing potassium polytitanates .....	170
<i>Karaseva E. V., Kuzmina E. V., Shakirova N. V., Kolosnitsyn V. S.</i> Effect the properties of carbon materials on specific energy and cycling of lithium-sulfur batteries .....	181
XVII International Conference “Actual problems of energy conversion in lithium electrochemical systems”, Moscow, Skolkovo, November 14–18, 2022 .....	194
Table of contents 2022 .....	199
Author index 2022 .....	202

**АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ТОМА 22, 2022 г.**

Байняшев А. М. № 1, с. 35; № 2, с. 61;  
№ 4, с. 170

Бурашникова М. М. № 1, с. 21

Викулова М. А. № 1, с. 35; № 2, с. 61;  
№ 4, с. 170

Гороховский А. В. № 1, с. 35; № 2, с. 61;  
№ 4, с. 170

Горшков Н. В. № 1, с. 35

Гоффман В. Г. № 1, с. 35; № 2, с. 61;  
№ 4, с. 170

Григорьева В. А. № 1, с. 21

Грызлов Д. Ю. № 2, с. 100

Казаринов И. А. № 1, с. 3; № 2, с. 70

Карасева Е. В. № 3, с. 113; № 4, с. 181

Климова В. М. № 3, с. 129

Колоколова Е. В. № 2, с. 61

Колосницын В. С. № 3, с. 113; № 4,  
с. 181

Колосницын Д. В. № 3, с. 113

Корнев П. В. № 3, с. 129

Коротков В. А. № 3, с. 139

Кошель Е. С. № 3, с. 129

Кузьмина А. А. № 3, с. 129

Кузьмина Е. В. № 3, с. 113; № 4, с. 181

Кулова Т. Л. № 2, с. 100; № 3, с. 129

Макарова А. Д. № 1, с. 35; № 2, с. 61

Максимова Л. А. № 1, с. 35; № 4, с. 170

Ничволодин А. Г. № 1, с. 3; № 2, с. 70

Родионов В. В. № 1, с. 3; № 2, с. 70

Рыбаков К. С. № 4, с. 161

Скундин А. М. № 2, с. 100; № 3, с. 129

Соловьева Н. Д. № 3, с. 139

Телюкова Т. С. № 2, с. 61

Третьяченко Е. В. № 1, с. 35; № 2, с. 61;  
№ 4, с. 170

Ушаков А. В. № 4, с. 161

Шакирова Н. В. № 4, с. 181

Шпекина В. И. № 3, с. 139

**AUTHOR INDEX 2022**

Bainyashev A. M. № 1, p. 35; № 2, p. 61;  
№ 4, p. 170

Burashnikova M. M. № 1, p. 21

Goffman V. G. № 1, p. 35; № 2, p. 61;  
№ 4, p. 170

Gorokhovskiy A. V. № 1, p. 35; № 2, p. 61;  
№ 4, p. 170

Gorshkov N. V. № 1, p. 35

Grigor'yeva V. A. № 1, p. 21

Gryzlov D. Yu. № 2, p. 100

Karaseva E. V. № 3, p. 113; № 4, p. 181

Kazarinov I. A. № 1, p. 3; № 2, p. 70

Klimova V. M. № 3, p. 129

Kolokolova E. V. № 2, p. 61

Kolosnitsyn D. V. № 3, p. 113

Kolosnitsyn V. S. № 3, p. 113; № 4, p. 181

Kornev P. V. № 3, p. 129

Korotkov V. A. № 3, p. 139

Koshel E. S. № 3, p. 129

Kulova T. L. № 2, p. 100; № 3, p. 129

Kuz'mina A. A. № 3, p. 129

Kuzmina E. V. № 3, p. 113; № 4, p. 181

Makarova A. D. № 1, p. 35; № 2, p. 61

Maksimova L. A. № 1, p. 35; № 4, p. 170

Nichvolodin A. G. № 1, p. 3; № 2, p. 70

Rodionov V. V. № 1, p. 3; № 2, p. 70

Rybakov K. S. № 4, p. 161

Shakirova N. V. № 4, p. 181

Shpekina V. I. № 3, p. 139

Skundin A. M. № 2, p. 100; № 3, p. 129

Solovyova N. D. № 3, p. 139

Teliukova T. S. № 2, p. 61

Tretyachenko E. V. № 1, p. 35; № 2, p. 61;  
№ 4, p. 170

Ushakov A. V. № 4, p. 161

Vikulova M. A. № 1, p. 35; № 2, p. 61;  
№ 4, p. 170

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

---

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

---

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. Повторно перерегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций в связи с изменением состава учредителей — свидетельство серия ПИ № ФС77-83306 от 03 июня 2022 г.

---

Подписной индекс издания 20844. Подписку на печатные издания можно оформить в Интернет-каталоге ГК «Урал-Пресс» ([ural-press.ru](http://ural-press.ru)). Журнал выходит 4 раза в год. Цена свободная. Электронная версия находится в открытом доступе ([energetica.sgu.ru](http://energetica.sgu.ru))

---

Подписано в печать 12.12.22. Подписано в свет 23.12.22. Формат 60×84/8.  
Усл. печ. л. 5.37 (5.75). Тираж 100. Заказ 144-Т.

---

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

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



2 2 0 0 4