

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Cd|KOH|NiOOH

Zn|NH₄Cl|MnO₂

Li|LiClO₄|MnO₂

Pb|H₂SO₄|PbO₂

H₂|KOH|O₂

ЭХЭ

2019

ТОМ 19 № 2

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

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
ЭНЕРГЕТИКА**

Том 19 № 2 2019

Основан в 2001 г.
Выходит 4 раза в год

**ELEKTROKHMICHESKAYA
ENERGETIKA**

Electrochemical energetics
Volume 19 No. 2 2019

Founded in 2001
4 issues per year

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

Главный редактор

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

Заместитель главного редактора

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

Ответственный секретарь

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

Редакционная коллегия:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

д-р хим. наук *Т. Л. Кулова* (Россия)

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

проф. *Весселин Найденов* (Болгария)

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

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

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

Editor-in-Chief

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

Deputy Editors-in-Chief

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

Executive Secretary

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

Editorial Board:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Professor *Vesselin Naydenov* (Bulgaria)

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

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

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

Andrey B. Yaroslavtsev (Russia)

Адрес учредителя, издателя и редакции:

Россия, 410012, Саратов, Астраханская, 83

Саратовский университет, Институт химии

Редакция журнала «Электрохимическая энергетика»

Тел. +7-8452-516413

<http://energetica.sgu.ru>

Address for Correspondence:

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Saratov State University, Institute of Chemistry

Editorial Office «Electrochemical Energetics»

Tel. +7-8452-516413

<http://energetica.sgu.ru>

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

ISSN 1608-4039

© Саратовский университет, 2019

© Национальный исследовательский университет «МЭИ», 2019

© Национальная ассоциация производителей источников тока «РУСБАТ», 2019

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

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Акмаев А. С., Иванищев А. В., Иванищев И. А., Рыбаков К. С., Махов С. В., Коржаков А. А., Морозов Д. И., Диксит А.</i> Особенности получения и электрохимические свойства материалов катада литий-ионного аккумулятора на основе ортосиликата железа(II)-лития	63	<i>Рыбаков К. С., Ушаков А. В.</i> Высоковольтный катодный материал литий-ионного аккумулятора на основе LiCoVO ₄ : разработка и исследование	90
<i>Акмаев А. С., Иванищев А. В., Иванищев И. А., Рыбаков К. С., Махов С. В., Коржаков А. А., Морозов Д. И., Диксит А.</i> Синтез и электрохимические свойства литий-аккумулирующего электродного материала на основе Li ₂ MnSiO ₄	72	<i>Данилова В. О., Бурашникова М. М., Храмкова Т. С., Гриценко С. Д., Самсонова К. А., Жданок С. А., Казаринов И. А.</i> Структурные и электрохимические характеристики пористых свинцовых электродов с добавкой наноструктурированного углерода	105
<i>Фоменко Н. С., Григорьев А. С., Динислов А. С.</i> Особенности моделирования свинцово- кислотного аккумулятора	81	ХРОНИКА АРЛЕН ЛЕОНИДОВИЧ ЛЬВОВ (к девяностолетию со дня рождения)	116

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

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

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

CONTENTS

<i>Akmaev A. S., Ivanishchev A. V., Ivanishcheva I. A., Rybakov K. S., Makhov S. V., Korzhakov A. A., Morozov D. I., Dixit A.</i> Peculiarities of Obtaining and Electrochemical Properties of Lithium-Ion Battery Cathode Materials Based on Iron(II)-Lithium Orthosilicate	64	<i>Rybakov K. S., Ushakov A. V.</i> High-voltage Cathode Material Based on LiCoVO ₄ for Lithium-Ion Battery: Development and Research	90
<i>Akmaev A. S., Ivanishchev A. V., Ivanishcheva I. A., Rybakov K. S., Makhov S. V., Korzhakov A. A., Morozov D. I., Dixit A.</i> Synthesis and Electrochemical Properties of Lithium-Accumulating Electrode Material Based on Li ₂ MnSiO ₄	73	<i>Danilova V. O., Burashnikova M. M., Khramkov T. S., Gritsenko S. D., Samsonova K. A., Zhdanok S. A.</i> Structural and Electrochemical Characteristics of Porous Lead Electrodes with Additive Nanostructured Carbon	105
<i>Fomenko N. S., Grigoryev A. S., Dinisilov A. S.</i> Features of Lead-Acid Battery Modelling	81	<hr/> CHRONICLE <hr/>	
		ARLEN LEONIDOVICH L'VOV (90 th Anniversary)	116

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

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

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

УДК 541.136

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ КАТОДА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ ОРТОСИЛИКАТА ЖЕЛЕЗА(II)-ЛИТИЯ

А. С. Акмаев^{1,2}, А. В. Иванищев^{1✉}, И. А. Иванищева¹, К. С. Рыбаков¹, С. В. Махов¹, А. А. Коржаков¹, Д. И. Морозов¹, А. Диксит³

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

²Центр энергетических наук и технологий, Сколковский институт науки и технологий,
Инновационный Центр Сколково
143026, Россия, Москва, Нобеля, 3

³Департамент физики и центр солнечной энергетики, Индийский институт технологий Джодхпур
342037, Индия, Карвар, India, NH65 Nagaur Road

✉ E-mail: ivanischevav@inbox.ru

Поступила в редакцию: 21.01.2019 / Принята: 25.02.2019 / Опубликовано онлайн: 24.06.2019

Рассмотрены различные стратегии синтеза перспективных электродных материалов литий-ионного аккумулятора (ЛИА) на основе ортосиликата железа(II)-лития ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) с использованием широко распространенных, экологически безопасных и недорогих исходных веществ. Полученные материалы представляют собой многокомпонентные электроактивные композиты, включающие помимо основного литий-аккумулирующего компонента также вспомогательные структурообразующие и электропроводящие компоненты на основе продуктов пиролитического разложения органических соединений. Исследованы структурные и морфологические особенности полученных материалов ЛИА с использованием методов рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, лазерной дифракционной granulometрии. Электрохимические свойства материалов исследовались методом постоянноточковой хронопотенциометрии (гальваностатический заряд-разряд). Была определена зависимость электрохимических свойств от условий синтеза. Обратимая циклируемая электрохимическая ёмкость электродов на основе $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ достигала 220 мА·ч/г на начальных циклах заряда-разряда.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, катодные материалы, ортосиликат железа(II)-лития, структура, морфология, granulометрический состав, электрохимические характеристики.

Peculiarities of Obtaining and Electrochemical Properties of Lithium-Ion Battery Cathode Materials Based on Iron(II)-Lithium Orthosilicate

Aleksei S. Akmaev^{1,2}, <http://orcid.org/0000-0002-9512-0595>, alexeyakmaev@gmail.com
Aleksandr V. Ivanishchev^{1✉}, <http://orcid.org/0000-0001-9116-4809>, ivanischevav@inbox.ru
Irina A. Ivanishcheva¹, <http://orcid.org/0000-0001-7782-2369>, chemistryrus@mail.ru
Kirill S. Rybakov¹, <http://orcid.org/0000-0003-4821-2910>, rybakov-ks@ya.ru
Semen V. Makhov¹, <http://orcid.org/0000-0002-0938-9660>, semen_mahov@mail.ru
Aleksei A. Korzhakov¹, <http://orcid.org/0000-0001-9361-8165>, korzhakov.lesha@yandex.ru
Dmitrii I. Morozov¹, <http://orcid.org/0000-0002-8846-893X>, morozovdi1995@mail.ru
Ambesh Dixit³, <https://orcid.org/0000-0003-2285-0754>, ambesh@iitj.ac.in

¹Saratov State University

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

²Center for Energy Science and Technology, Skolkovo Institute of Science and Technology,
Skolkovo Innovation Center

3 Nobel St., Moscow 143026, Russia

³Department of Physics & Center for Solar Energy, Indian Institute of Technology Jodhpur
NH65 Nagaur Road, Karwar 342037, India

Received: 21.01.2019 / Accepted: 25.02.2019 / Published online: 24.06.2019

Various strategies for the synthesis of promising electrode materials for lithium-ion battery (LIB) based on iron(II)-lithium orthosilicate ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) using widely distributed, environmentally friendly and inexpensive starting materials are considered. The materials obtained are multicomponent electroactive composites that include, in addition to the main lithium accumulating component, also auxiliary structure-forming and electrically conductive components based on the products of the pyrolytic decomposition of organic compounds. The structural and morphological features of the obtained LIB's materials were studied using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, laser particle size distribution analyzer. The electrochemical properties of materials were studied by the method of constant current chronopotentiometry (galvanostatic charge-discharge). The dependence of electrochemical properties on synthesis conditions was determined. The reversible cyclic electrochemical capacity of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ electrodes reached 220 mAh/g in the initial charge-discharge cycles.

Keywords: lithium-ion battery, cathode materials, iron (II)-lithium orthosilicate, structure, morphology, particle size distribution, electrochemical characteristics.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-63-71>

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются наиболее энергоёмкими среди перезаряжаемых химических источников энергии и приобретают все большее значение в сегменте крупногабаритных автономных источников электроснабжения, используемых в электромобилях и системах распределенной энергетики [1]. На сегодняшний день основными катодными материалами, применяемыми в литий-ионных аккумуляторах, являются LiCoO_2 , LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , а также их различные производные. В то же время каждый из этих материалов не лишен определенных недостатков, влияющих на безопасность при работе в составе аккумулятора, срок службы, стоимость, состоящих в негативном воздействии на окружающую среду в процессе их производства и утилизации [2]. В связи с этим актуальной проблемой является поиск альтернативных катодных материалов, которым не будут присущи упомянутые недостатки. Одним из таких перспективных катодных материалов является силикат железа-лития ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$), который впервые был исследован в работе [3] в 2005 году. Данная структура была описана как орторомбическая с параметрами кристаллической решетки: $a = 6.2661(5)$ $b = 5.3295(5)$ $c = 5.0148(4)$; пространственная группа: $\text{Pmn}2_1$. Полученные результаты согласуются с данными работы Tarte и Cahay [4], в которой была показана изоструктурность силикатов и Li_3PO_4 . Очевидным недостатком ортосиликата железа-лития является

его довольно низкая электронная проводимость ($10^{-14} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$). Теоретическая ёмкость данного материала при извлечении двух ионов лития могла бы составить около 333 мА·ч/г [5,6]. Однако этому мешает то, что железо не склонно проявлять степень окисления +4, поэтому подвижным оказывается лишь один ион лития, а максимально реализуемая ёмкость может составить половину от теоретической, т. е. около 165 мА·ч/г. Среди преимуществ $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ следует отметить нетоксичность, потенциально низкую стоимость и высокий уровень безопасности при работе.

В силу очевидных преимуществ ортосиликата железа-лития он привлекает интерес множества научных групп по всему миру. Разнообразие методов синтеза, применяемых исследователями для его получения, довольно велико. Однако получение фазово чистого продукта оказалось непростой задачей. Так, в литературе встречаются упоминания о попытках синтеза материала с использованием золь-гель метода. К примеру, в работе [7] удалось получить фазово чистый $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ с частицами округлой формы, однако, по их словам, процесс был сложным и трудоёмким. Метод синтеза с микроволновой активацией применили в работе [8] для получения высокодисперсного материала, при этом процесс протекал довольно непродолжительное время. Но, как известно, воспроизводимость характеристик продуктов, полученных данным методом, довольно

низка в силу бурного протекания процесса и сложности поддержания условий.

Учитывая особенности всех перечисленных выше методов синтеза ортосиликата железа-лития, мы остановили свой выбор на твердофазном методе как варианте компромисса простоты реализации и управляемости синтетическим процессом. В качестве положительного примера использования именно такого подхода мы выбрали опыт авторов [3], которые указывают на возможность синтеза ортосиликата железа-лития путем термического отжига предварительно гомогенизированной смеси исходных веществ. Электрохимические испытания такого материала при несколько повышенной температуре (60°C) показали возможность обратимого извлечения одного иона Li^+ и достижения удельной ёмкости 165 мА·ч/г под током менее 0.1С и при потенциале около 3 В.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза исследуемого электродного материала $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ применялись следующие прекурсоры: гидроксид лития моногидрат ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, содержание основного компонента $w > 0.99$, ОАО «Завод редких металлов», Россия), силикагель (SiO_2 аморфный, содержание основного компонента $w > 0.99$, «Реахим», Россия), оксалат железа(II) дигидрат ($\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержание основного компонента $w > 0.99$, «Реахим», Россия), оксид железа(III) (Fe_2O_3 , содержание основного компонента $w > 0.99$, «Реахим», Россия).

Прекурсоры, содержащие SiO_2 , отличаются невысокой реакционной способностью, и для интенсификации синтетического процесса требуется активация реакционной смеси. Механохимическая активация смеси исходных веществ, взятых в стехиометрическом соотношении в соответствии с реакцией синтеза $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, проводилась в стальных барабанах, заполненных стальными мелющими телами в среде ацетона с использованием планетарной мельницы-активатора АГО-2 в течение 20 минут. Отделен-

ная от мелющих тел предварительно высушенная при комнатной температуре смесь подвергалась термообработке, которая осуществлялась в трубчатой печи в атмосфере аргона. Скорость нагрева до требуемой температуры составляла 10°C/мин, охлаждение после выдержки заданной длительности – неконтролируемое, вместе с печью при выключенном нагреве.

В нашей предыдущей работе [9] была описана методика синтеза $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, в ходе разработки которой были последовательно испытаны различные прекурсоры. В качестве литий-содержащих исходных веществ применялись его соли: Li_2CO_3 , LiOH , Li_2SiO_3 (данное соединение являлось источником как лития, так и кремния). Наряду с оксидом железа с невысокой реакционной способностью применялся более активный оксалат железа FeC_2O_4 . Использовались различные комбинации прекурсоров для получения оптимальной реакционной способности исходной смеси.

В результате проведенной работы по оптимизации условий синтетического процесса мы остановились на следующих основных его параметрах. Набор прекурсоров был следующим: моногидрат гидроксида лития, оксид железа(III), силикагель, а также добавка ацетиленовой сажи для повышения электропроводности конечного продукта. Оптимальное содержание электропроводящей углеродной добавки составило 8 мас.%. Термическая обработка осуществлялась в инертной атмосфере аргона при температуре 750°C/730°C, нагрев 10°C/мин, выдержка в течение 20/24 часов, охлаждение после выдержки – неконтролируемое, вместе с печью при выключенном нагреве. Основные условия синтеза различных образцов сведены в таблицу.

Рентгеновская дифрактометрия образцов $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ проводилась с использованием дифрактометра STOE STADI P (STOE, Чехия) в монохроматическом рентгеновском излучении $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$). Сканирующая электронная микроскопия материалов была выполнена с использованием микро-

скопа JEOL JEM 2100F (JEOL, Япония). Гранулометрический анализ материалов проводился на лазерном дифракционном анализаторе размеров частиц SHIMADZU SALD-2201 (SHIMADZU, Япония); перед анализом образцы проходили ультразвуковую обработку в среде ацетона длительностью, необходимой для установления стабильной картины распределения частиц по размерам.

Условия синтеза образцов $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$

Synthesis conditions of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ samples

Номер образца	Температура термообработки, °С	Длительность термообработки, ч
Образец 1	750	24
Образец 2	750	20
Образец 3	730	24
Образец 4	730	20

Электродный композит готовили путем смешения активного материала, сажи и поливинилиденфторида (ПВДФ) в соотношении 80 : 10 : 10 мас.% соответственно. Полимерное связующее вводили в смесь в виде раствора в N-метилпирролидоне. Гомогенизацию компонентов выполняли с использованием ультразвуковой обработки в течение 10 мин. Полученную жидкую смесь наносили на алюминиевую фольгу с использованием универсального аппликатора «Dr.Blade» (Sailing International, Китай), высушивали в атмосферном сушильном шкафу при 100°C в течение двух часов, прокатывали на металлических вальцах с регулируемым зазором, после чего вырезали электроды в форме диска диаметром 16 мм.

Электроды тестировались в трехэлектродных электрохимических ячейках с электродом сравнения и противэлектродом из металлического лития. Сборка ячеек проводилась в атмосфере сухого аргона в перчаточном боксе. В качестве электролита использовали 1M раствор LiClO_4 в смеси пропиленкарбонат (ПК) : диметоксиэтан (ДМЭ) = 7 : 3 по объему.

Электрохимические измерения выполнялись с использованием многоканального потенциостата/гальваностата Elins/P-

20X8 (Элинс, Россия), зарядно-разрядных модулей Neware/BTS10V10mA (Neware Technology Limited, Китай) и Бустер/УЗР 0.03–10 (Бустер, Россия). Все электродные потенциалы измерялись относительно металлического литиевого электрода сравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структурных и морфологических характеристик композитного электродного материала $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$

Дифференциальная гранулометрическая кривая распределения $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, полученная с использованием лазерного дифракционного анализатора размеров частиц, имеет на своем ходе несимметричный уширенный пик в диапазоне 0.3–8 мкм (рис. 1). Слабо выраженные перегибы на левой части пика являются результатом суперпозиции нескольких пиков с максимумами при 0.7, 2 и 4 мкм. Одной из возможных причин полидисперсности материала является его неоднородная агломерированность.

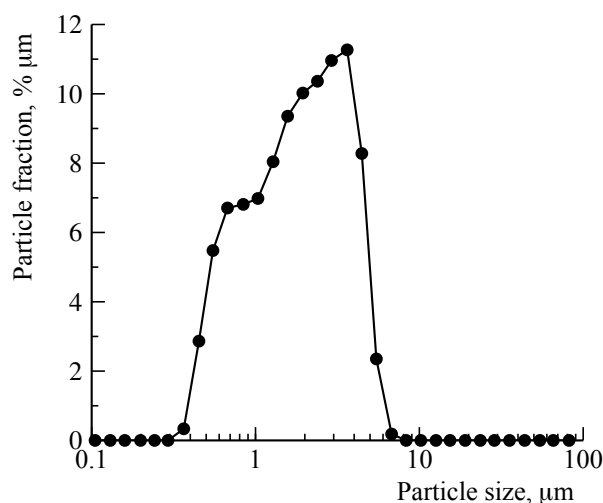


Рис. 1. Дифференциальная функция распределения частиц электродного материала $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ по размерам, полученная с использованием метода лазерного дифракционного анализатора размеров частиц

Fig. 1. Differential function of particles size distribution for $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ electrode material, obtained using laser beam diffraction particle size analyzer

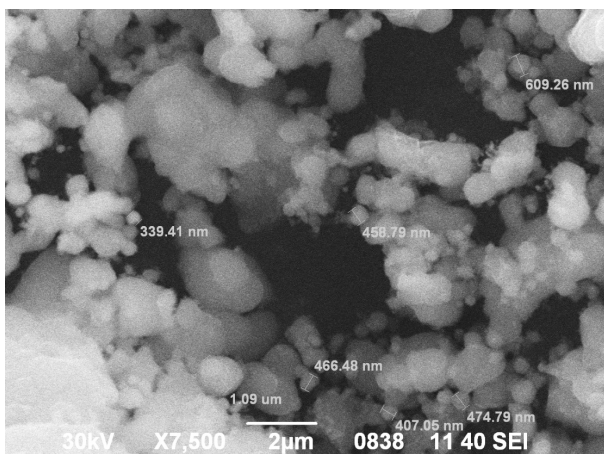


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия образца $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$

Fig. 2. Scanning electron microscopy for the $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ sample

Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ (рис. 2) подтверждают выводы о полидисперсности и агломерированности материала: в нем присутствуют довольно мелкие частицы размером несколько десятых мкм, средние 1–2 мкм, а также довольно крупные – около 5–7 мкм. Агломераты имеют довольно плотную структуру, устойчивую к непродолжительному воздействию ультразвуковой обработки.

Результаты рентгеновской дифрактометрии $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ представлены на рис. 3. Качественный анализ рентгенограммы показывает присутствие в образце наряду с основным компонентом ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) также небольших количеств кристаллических примесей: как способных к обратимой или частично обратимой интеркаляции лития (LiFeO_2), так и неактивных в отношении нее, например остаточных количеств прекурсоров для синтеза (Li_2SiO_3). Эти обстоятельства являются следствием особенностей синтетического процесса. В частности, прекурсоры углеродной электропроводящей матрицы, чье присутствие является необходимым для обеспечения приемлемого уровня электропроводности композита, одновременно частично блокируют контакт частиц исходных веществ, что приводит к их неполному превращению в процессе синте-

за. Повышение фазовой чистоты целевого продукта возможно при условии повышения дисперсности и гомогенности исходной смеси, что требует радикального изменения схемы синтеза, в частности наноструктурирования исходных компонентов.

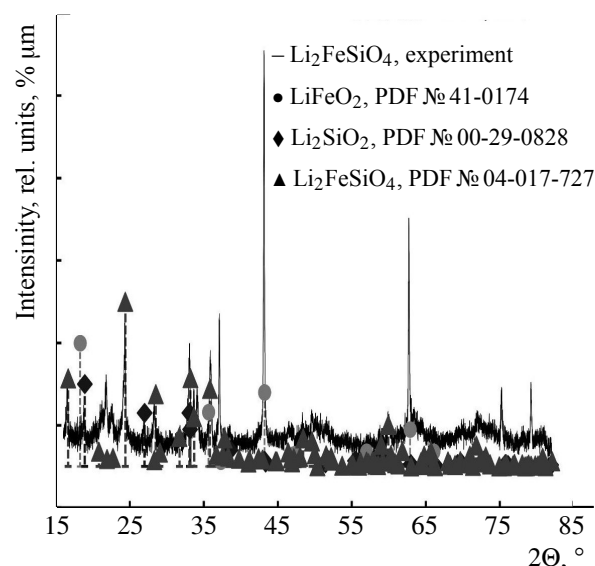


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма образца $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ с данными картотеки PDF для кристаллических соединений, присутствующих в составе образца

Fig 3. XRD pattern for the $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ sample with PDF cards for crystal compounds in the sample composition

Исследование электрохимических характеристик композитного электродного материала $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$

На рис. 4, а–г представлены результаты гальваностатического циклирования образцов, обозначенных в таблице. В результате проведенных экспериментов было установлено, что оптимальным прекурсором для формирования электропроводящего покрытия на образцах на основе ортосиликата железа-лития является ацетиленовая сажа. Оптимальным же содержанием электропроводного компонента является 8 мас.%. Именно это количество использовалось для синтеза электродного материала $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$. Вариации условий синтеза лежали в области температурного режима и длительности термической обработки.

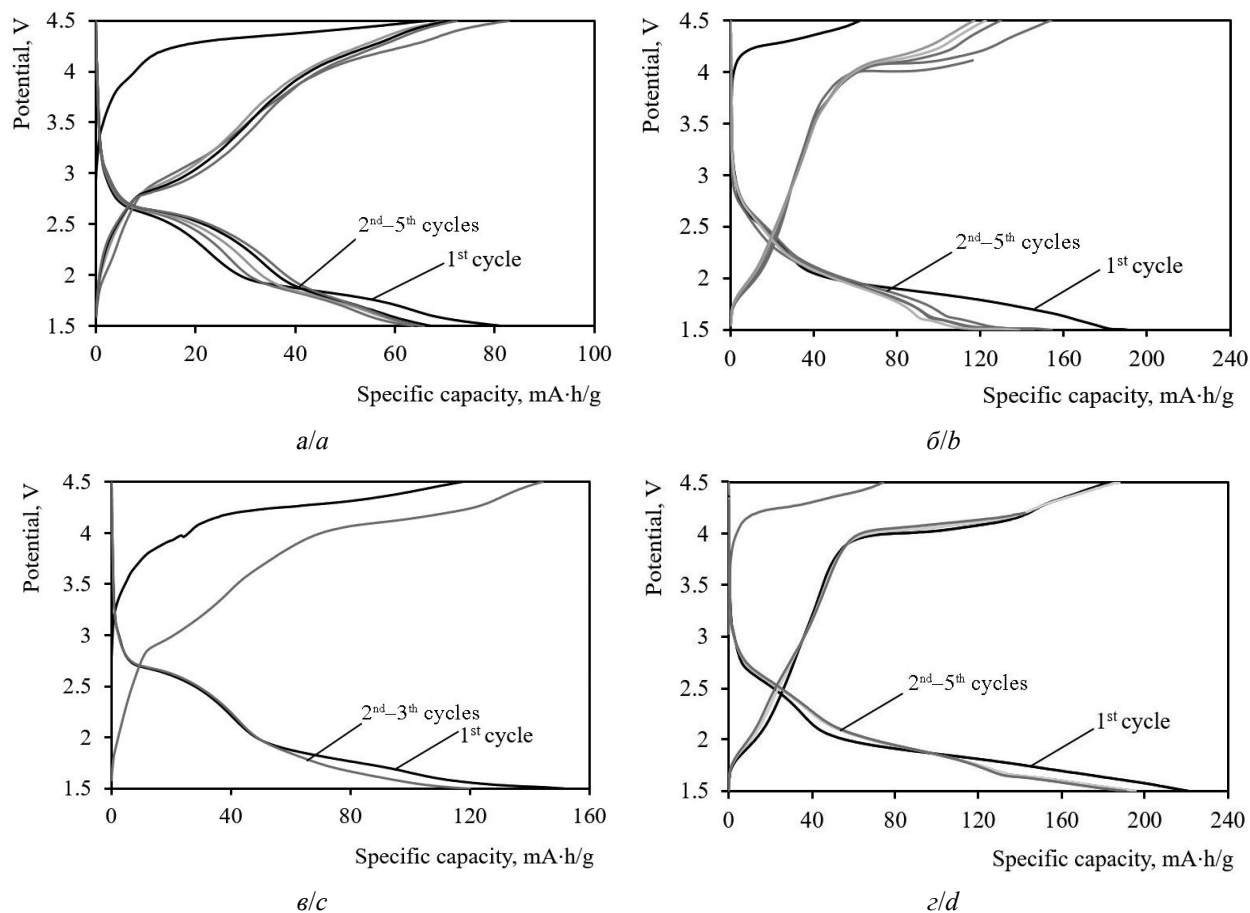


Рис. 4. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ электрода: *a* – образец 1, *б* – образец 2, *в* – образец 3, *г* – образец 4 (скорость циклирования 0.02C)

Fig. 4. Galvanostatic charging-discharging curves for the $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ samples: *a* – sample 1, *b* – sample 2, *c* – sample 3, *d* – sample 4 (cycling rate is 0.02C)

Из представленных на рис. 4, *a* гальваностатических зарядно-разрядных кривых электродов на основе образца 1 (750°C, 24 ч) видно, что максимальное значение удельной ёмкости на начальных циклах – около 80 мА·ч/г, что соответствует примерно половине теоретической ёмкости, исходя из возможности извлечения одного иона лития.

Смягчение условий синтетического процесса – снижение температуры и сокращение длительности термообработки – положительным образом отразились на величине циклируемой ёмкости. Так, для образца 2 (рис. 4, *б*) на первом цикле наблюдается некоторое превышение теоретического уровня ёмкости, возможно, обусловленное вкладом побочных процессов. Для образца 3

(рис. 4, *в*) стабилизация ёмкости вблизи теоретического уровня происходит уже с первого цикла. Для образца 4 (рис. 4, *г*), полученного при 730°C в течение 20 ч, на первом цикле наблюдается ёмкость, существенно превышающая теоретический уровень – около 220 мА·ч/г. В дальнейшем ёмкость продолжает снижаться. Данный факт также может свидетельствовать, что источником этой избыточной ёмкости является примесь интеркалируемых литием кристаллических фаз, отличных от основной фазы $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. Постепенное снижение ёмкости от цикла к циклу может быть обусловлено выводом этих дополнительных фаз из токообразующего процесса по причине их разупорядочения и потери интеркаляционных свойств.

Возможно, теми же причинами обусловлены результаты других исследователей: например, в работе Wang с соавторами [10] при изготовлении 3D-композита с применением углеродных нанотрубок удалось достичь значения ёмкости 214 мА·ч/г на малых скоростях (0.02C). При этом отмечалась проблема достаточно быстрой деградации ёмкости при циклировании. Впрочем, деградация ёмкости может быть присуща и основной кристаллической интеркалируемой литием фазе $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. Данный факт можно объяснить энергетически не вполне выгодным положением железа в тетраэдре структуры $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. В ходе повторяющихся циклов обратимой интеркаляции лития железом, вероятнее всего, стремится занять более выгодную для себя позицию. Этот процесс, вместе с тем, приводит и к частичному разупорядочению структуры материала. Решением данной проблемы может быть продолжение подбора условий синтеза для более точного определения условий фазового перехода, при котором достигается максимальная стабилизация и упорядочение структуры.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-53-45004) и Департамента науки и технологии правительства Индии (проект № INT/RUS/RFBR/320).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе была выполнена оптимизация условий синтеза интеркалируемого литием электродного материала $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ с использованием широко распространенных, экологически безопасных и недорогих исходных веществ. Для повышения реакционной способности исходных реагентов применялся метод механохимической активации и гомогенизации смеси в планетарной шаровой мельнице. Структурные и морфологические особенности композита были исследованы методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, лазерной дифракционной гранулометрии.

Электрохимические свойства материалов тестировались методом постоянного тока хронопотенциометрии (гальваностатический заряд-разряд). Была выявлена взаимосвязь электрохимического поведения материалов и условий синтеза. Для большинства испытанных образцов был достигнут теоретический уровень удельной циклируемой ёмкости.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-53-45004) and Department of Science and Technology of the Government of Republic of India (project No. INT/RUS/RFBR/320).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goodenough J. B., Kim Y. Challenges for rechargeable batteries // J. Power Sources. 2011. Vol. 196. P. 6688–6694.
2. Deng C., Zhang S., Fu B., Yang S., Ma L. Characterization of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode materials synthesized via a citric acid assisted sol-gel method // Mater. Chem. Phys. 2010. Vol. 120. P. 14–17.
3. Nytén A., Abouimrane A., Armand M., Gustafsson T., Thomas J. O. Electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a new Li-battery cathode material // Electrochem. Commun. 2005. Vol. 7. P. 156–160.
4. Tarte P., Cahay R. Synthesis and structure of a new series of $\text{Li}_2\text{X(II)GeO}_4$ and $\text{Li}_2\text{X(II)SiO}_4$ structurally related to Li_3PO_4 // C.R. Acad. Sci. Paris. 1970. Vol. 139. P. 777–780.
5. Zheng Z., Wang Y., Zhang A., Zhang T., Cheng F., Tao Z., Chen J. Porous $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite as the cathode material of lithium-ion batteries // J. Power Sources. 2012. Vol. 198. P. 229–235.
6. Larsson P., Ahuja R., Nytén A., Thomas J. O. An *ab initio* study of the Li-ion battery cathode material $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ // Electrochem. Commun. 2006. Vol. 8. P. 797–800.
7. Qu L., Fang S., Yang L., Hirano S. I. $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cathode material synthesized by template-assisted sol-gel process with Fe_2O_3 microsphere // J. Power Sources. 2012. Vol. 217. P. 243–247.

8. Peng Z. D., Cao Y. B., Hu G. R., Du K., Gao X. G., Xiao Z. W. Microwave synthesis of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode materials for lithium-ion batteries // *Chinese Chem. Lett.* 2009. Vol. 20. P. 1000–1004.

9. Ivanishchev A. V., Churikov A. V., Akmaev A. S., Ushakov A. V., Ivanishcheva I. A., Gamayunova I. M., Sneha M. J., Dixit A. The Synthesis, Structure, and

Electrochemical Properties of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -Based Lithium-Accumulating Electrode Material // *Russ. J. Electrochem.* 2017. Vol. 53. P. 302–311.

10. Wang W., Liang H., Zhang L., Savilov S. V., Ni J., Li L. Carbon nanotube directed three-dimensional porous $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ composite for lithium batteries // *Nano Res.* 2017. Vol. 10. P. 229–237.

REFERENCES

1. Goodenough J. B., Kim Y. Challenges for rechargeable batteries. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 6688–6694.

2. Deng C., Zhang S., Fu B., Yang S., Ma L. Characterization of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode materials synthesized via a citric acid assisted sol-gel method. *Mater. Chem. Phys.*, 2010, vol. 120, pp. 14–17.

3. Nytén A., Abouimrane A., Armand M., Gustafsson T., Thomas J. O. Electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a new Li-battery cathode material. *Electrochem. Commun.*, 2005, vol. 7, pp. 156–160.

4. Tarte P., Cahay R. Synthesis and structure of a new series of $\text{Li}_2\text{X(II)GeO}_4$ and $\text{Li}_2\text{X(II)SiO}_4$ structurally related to Li_3PO_4 . *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1970, vol. 139, pp. 777–780.

5. Zheng Z., Wang Y., Zhang A., Zhang T., Cheng F., Tao Z., Chen J. Porous $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite as the cathode material of lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2012, vol. 198, pp. 229–235.

6. Larsson P., Ahuja R., Nytén A., Thomas J. O. An *ab initio* study of the Li-ion battery cathode

material $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. *Electrochem. Commun.*, 2006, vol. 8, pp. 797–800.

7. Qu L., Fang S., Yang L., Hirano S. I. $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cathode material synthesized by template-assisted sol-gel process with Fe_2O_3 microsphere. *J. Power Sources*, 2012, vol. 217, pp. 243–247.

8. Peng Z. D., Cao Y. B., Hu G. R., Du K., Gao X. G., Xiao Z. W. Microwave synthesis of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode materials for lithium-ion batteries. *Chinese Chem. Lett.*, 2009, vol. 20, pp. 1000–1004.

9. Ivanishchev A. V., Churikov A. V., Akmaev A. S., Ushakov A. V., Ivanishcheva I. A., Gamayunova I. M., Sneha M. J., Dixit A. The Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -Based Lithium-Accumulating Electrode Material. *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, pp. 302–311.

10. Wang W., Liang H., Zhang L., Savilov S. V., Ni J., Li L. Carbon nanotube directed three-dimensional porous $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ composite for lithium batteries. *Nano Res.*, 2017, vol. 10, pp. 229–237.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Акмаев Алексей Сергеевич – аспирант кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: +7(8452)51-64-13, e-mail: alexeyakmaev@gmail.com

Иванищев Александр Викторович – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: +7(8452)51-64-13, e-mail: ivanishchevav@inbox.ru

Иванищева Ирина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: +7(8452)51-64-13, e-mail: ivanishchevav@inbox.ru

Рыбаков Кирилл Сергеевич – магистрант кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: +7(8452)51-64-13, e-mail: rybakov-ks@ya.ru

Махов Семён Викторович – аспирант кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: +7(8452)51-64-13, e-mail: rybakov-ks@ya.ru

Коржаков Алексей Алексеевич – аспирант кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: +7(8452)51-64-13, e-mail: korjakov.lesha@yandex.ru

Морозов Дмитрий Игоревич – магистрант кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: +7(8452)51-64-13, e-mail: morozovdi1995@mail.ru

Амбеш Диксит – associate professor, Департамент физики и центр солнечной энергетики, Индийский институт технологий Джодхпур (Раджастан, Индия), e-mail: ambesh@iitj.ac.in

Библиографическое описание статьи

Акмаев А. С., Иванищев А. В., Иванищева И. А., Рыбаков К. С., Махов С. В., Коржаков А. А., Морозов Д. И., Диксит А. Особенности получения и электрохимические свойства материалов катода литий-ионного аккумулятора на основе ортосиликата железа(II)-лития // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 2. С. 63–71. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-63-71>

For citation

Akmaev A. S., Ivanishchev A. V., Ivanishcheva I. A., Rybakov K. S., Makhov S. V., Korzhakov A. A., Morozov D. I., Dixit A. Peculiarities of Obtaining and Electrochemical Properties of Lithium-Ion Battery Cathode Materials Based on Iron(II)-Lithium Orthosilicate. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 2, pp. 63–71 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-63-71>

УДК 541.136

**СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТИЙ-АККУМУЛИРУЮЩЕГО
ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$**

**А. С. Акмаев^{1,2}, А. В. Иванищев¹✉, И. А. Иванищева¹, К. С. Рыбаков¹, С. В. Махов¹, А. А. Коржаков¹,
Д. И. Морозов¹, А. Диксит³**

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

²Центр энергетических наук и технологий, Сколковский институт науки и технологий,
Инновационный Центр Сколково
143026, Россия, Москва, Нобеля, 3

³Департамент физики и центр солнечной энергетики, Индийский институт технологий
342037, Индия, Карвар, India, NH65 Nagaur Road

✉ E-mail: ivanischevav@inbox.ru

Поступила в редакцию: 28.03.2019 / Принята: 30.04.2019 / Опубликовано онлайн: 24.06.2019

В работе рассмотрен синтез электродного материала на основе $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ с использованием широко распространенных, экологически безопасных и недорогих Li-, Si- и Mn-содержащих прекурсоров. Для улучшения протекания твердофазного синтетического процесса и обеспечения необходимой реакционной способности для получения целевого продукта с высоким содержанием основного литий-аккумулирующего соединения применялась механохимическая активация. Структурные и морфологические особенности композита были исследованы методами рентгеновской дифракции, лазерной дифракционной гранулометрии. Было исследовано влияние условий твердофазного синтеза на электрохимические характеристики катодного материала. Электрохимическая характеристика проводилась методом постоянноточковой хронопотенциометрии (гальваностатический заряд-разряд).

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор (ЛИА), катодные материалы, ортосиликат марганца(II)-лития, структура, гранулометрический состав, электрохимические характеристики.

Synthesis and Electrochemical Properties of Lithium-Accumulating Electrode Material Based on $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$

Aleksei S. Akmaev^{1,2}, <http://orcid.org/0000-0002-9512-0595>, alexeyakmaev@gmail.com
Aleksandr V. Ivanishchev¹✉, <http://orcid.org/0000-0001-9116-4809>, ivanischevav@inbox.ru
Irina A. Ivanishcheva¹, <http://orcid.org/0000-0001-7782-2369>, chemistryrus@mail.ru
Kirill S. Rybakov¹, <http://orcid.org/0000-0003-4821-2910>, rybakov-ks@ya.ru
Semen V. Makhov¹, <http://orcid.org/0000-0002-0938-9660>, semen_mahov@mail.ru
Aleksei A. Korzhakov¹, <http://orcid.org/0000-0001-9361-8165>, korzhakov.lesha@yandex.ru
Dmitrii I. Morozov¹, <http://orcid.org/0000-0002-8846-893X>, morozovdi1995@mail.ru
Ambesh Dixit³, <https://orcid.org/0000-0003-2285-0754>, ambesh@iitj.ac.in

¹Saratov State University

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

²Center for Energy Science and Technology, Skolkovo Institute of Science and Technology,
Skolkovo Innovation Center

3 Nobel St., Moscow 143026, Russia

³Department of Physics & Center for Solar Energy, Indian Institute of Technology
NH65 Nagaur Road, Karwar 342037, Jodhpur District, India

Received: 28.03.2019 / Accepted: 30.04.2019 / Published online: 24.06.2019

Synthesis of electrode material based on $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ using widely used, environmentally safe and inexpensive Li, Si and Mn-containing precursors was considered. Mechanochemical activation was used for improving the flow of the solid-state synthetic process and providing the necessary reactivity to obtain the target

product with a high content of the main lithium-accumulating compound. Structural and morphological features of the composite were investigated by X-ray diffraction, laser diffraction granulometry. The influence of solid-phase synthesis conditions on the electrochemical characteristics of the cathode material was determined. Electrochemical characterization was studied by the method of direct current chronopotentiometry (galvanostatic charge-discharge).

Keywords: lithium-ion battery (LIB), cathode materials, manganese (II)-lithium orthosilicate, structure, particle size distribution, electrochemical characteristics.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-72-80>

ВВЕДЕНИЕ

В современном мире все насущнее становится проблема защиты окружающей среды, в частности от выбросов в атмосферу парниковых газов, существенная доля которых приходится на малых и распределенных энергопотребителей, таких как транспортные средства и домохозяйства. Эффективный ответ на этот вызов современности может быть дан путем перехода малой энергетики на электрохимические накопители и генераторы электроэнергии. Среди энергоаккумулирующих систем лидирующие позиции по-прежнему занимает литий-ионная система.

Первый коммерческий литий-ионный аккумулятор был выпущен в 1990 г. и содержал в себе графитовый анод и катод на основе оксида лития-кобальта (LiCoO_2) [1]. С тех пор был накоплен огромный объем данных по поиску новых и оптимизации существующих электродных материалов ЛИА. Возросла безопасность материалов при работе в составе ЛИА, повысились энергоёмкость и рабочий ресурс. В общем объеме исследовательских работ в отношении электродных материалов ЛИА большая часть приходится на материалы катода. Если анодные материалы имеют теоретический предел – это электродный потенциал и электрохимическая ёмкость металлического лития, то катодные материалы не имеют таких ограничений в наращивании удельных характеристик. Однако все же есть практические ограничения, обусловленные окислительной стойкостью электролита, структурной стабильностью самого материала и т. д. Основной задачей исследователей является расширение границ возможностей катода.

Катодные материалы на основе оксидов лития и переходных металлов, подобные LiCoO_2 , имеют ряд очевидных недостатков, таких как недостаточная структурная стабильность в ходе циклов внедрения/извлечения ионов лития [2] и высокая реакционная способность по отношению к окружающим их материалам [3]. Полианионные соединения лития и переходных металлов, такие как фосфаты, силикаты, сульфаты и другие соединения, имеют преимущество в упомянутых аспектах перед оксидными материалами и были предложены в качестве их альтернативы в конце 1990-х гг. Первый и наиболее известный среди них – LiFePO_4 – был впервые упомянут в работах Падхи и Гуденафа [4, 5].

Ортосиликаты лития и переходных металлов (Li_2MSiO_4 , где М – Fe, Co или Mn) были предложены в качестве возможных материалов катода литий-ионного аккумулятора в то же время, что и фосфаты [6]. В упомянутых ортосиликатах катионы лития и переходных металлов расположены в тетраэдрических позициях в искаженном плотно гексагонально упакованном массиве кислородных анионов. $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ привлек внимание исследователей, когда было показано, что оба иона лития могут быть обратимо извлечены, в результате чего может быть достигнута весьма высокая теоретическая ёмкость $333 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ [7]. Это возможно при реализации обоих (как и $\text{Mn}^{2+/3+}$, так и $\text{Mn}^{3+/4+}$) окислительно-восстановительных переходов. Основным же недостатком данного материала является еще более низкая, чем у фосфатов, электронная проводимость: для ортосиликата лития-марганца она составляет $10^{-16} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [8]. Основным способом преодоления этого недостатка является созда-

ние эффективной электропроводящей среды в межчастичном пространстве электродного материала. Основным компонентом такой среды, как и в случае фосфатов, могут быть углеродистые материалы.

В работах [9], посвященных $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, были практически реализованы ёмкости начальных циклов на уровне 190 мА·ч/г. Авторы [10] добились ёмкости 125 мА·ч/г при токе 2С. Вместе с тем для реализации таких характеристик требуется внесение значительных количеств электропроводящего компонента в материал – на уровне 30–40%. Еще одной серьезной проблемой является быстрая деградация ёмкости при циклировании: в случае Mn-содержащего ортосиликата негативное влияние оказывает также эффект искажения структуры Яна – Теллера [11].

Из всего описанного становится ясно, что материалам на основе силиката марганца-лития присущи как преимущества, так и недостатки. Многие исследователи по всему миру ставят перед собой задачу максимально полной реализации его потенциальных возможностей. В рамках настоящей работы был выполнен синтез электродного материала на основе $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ и последовательно изучены его структурные и электрохимические характеристики.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных веществ для синтеза ортосиликата лития-марганца были использованы следующие прекурсоры: карбонат лития Li_2CO_3 («ч», «НеваРеактив», Россия), ацетат марганца(II) $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ («ч», «ХимРеактивСнаб», Россия), силикагель (SiO_2 аморфный, содержание основного компонента $w > 0.99$, «Реахим», Россия). Дополнительная очистка указанных веществ не производилась.

Электролит для электрохимического тестирования представляет собой 1 М раствор перхлората лития в смеси пропиленкарбоната и 1,2-диметоксиэтана в объемном соотношении 7 : 3 (ОАО «Литий-элемент», Рос-

сия). Массовая доля примесной влаги, указанная производителем, составляет не более 30 ppm. Металлический литий в форме ленты, сажа, используемая в качестве электропроводной добавки, а также PVdF, применяемый в качестве полимерного связующего (ОАО «Литий-элемент», Россия), использовались для приготовления активной массы электрода в форме, предоставленной производителем.

Как правило, силикатные прекурсоры отличаются невысокой реакционной способностью, и для интенсификации синтетического процесса применялась механохимическая активация. Активация реакционной смеси исходных веществ проводилась в стальных барабанах, заполненных стальными мелющими телами, в среде ацетона с использованием планетарной мельницы-активатора АГО-2 в течение 20 минут. Прекурсоры взяты в стехиометрическом соотношении в соответствии с реакцией синтеза $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$. Отделенная от мелющих тел предварительно высушенная при комнатной температуре смесь подвергалась термообработке, которая проводилась в трубчатой печи в атмосфере аргона. Скорость нагрева до требуемой температуры составляла 10°С/мин, охлаждение после выдержки заданной длительности – неконтролируемое, вместе с печью при выключенном нагреве.

Процедуры синтеза различных образцов различались условиями термообработки, краткое описание которых представлено в таблице. Так, образцы 1 и 2 были синтезированы из механохимически активированной смеси карбоната лития, четырехводного ацетата марганца(II) и силикагеля, взятых в стехиометрическом соотношении, при температуре 750°С, время термической обработки составило 10 и 12 часов, соответственно. Образцы 3 и 4 были получены из того же состава предварительно механохимически активированной смеси прекурсоров, которая отжигались в течение 10 и 12 часов при температуре 770°С. В нашей предыдущей работе [12] была описана методика синтеза $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, при разработке кото-

рой было последовательно изучено влияние количества электропроводящей углеродной добавки на электрохимические характеристики конечного продукта. В результате оптимизации содержания электропроводного компонента в материале на основе силиката железа(II)-лития в качестве источника углеродной добавки, как и в случае рассматриваемого материала $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$, была выбрана ацетиленовая сажа, а ее содержание составило 8 мас. %.

Условия синтеза образцов $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$

Synthesis conditions of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ samples

Номер образца	Температура термообработки, °C	Длительность термообработки, ч
Образец 1	750	10
Образец 2	750	12
Образец 3	770	10
Образец 4	770	12

Рентгеновская дифракция образцов $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ проводилась с использованием дифрактометра Huber Guinier Camera G 670 (Huber, Германия) в монохроматическом рентгеновском излучении $\text{CoK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.78892 \text{ \AA}$). Гранулометрический анализ материалов проводился на лазерном дифракционном анализаторе размеров частиц SHIMADZU SALD-2201 (Япония); перед анализом образцы проходили ультразвуковую обработку в среде ацетона длительностью, необходимой для установления стабильной картины распределения частиц по размерам.

Для электрохимических испытаний изготавливались композитные электроды, активная масса которых имела следующий состав: 80% $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ + 10% ацетиленовой сажи + 10% PVdF связующего, взятого в форме раствора в среде N-метилпирролидона. После гомогенизации электродная масса наносилась на Al-фольгу с использованием универсального аппликатора «Dr.Blade» (Sailing International, Китай). Плотность нанесения составляла 2.0–3.0 мг·см⁻². В качестве электролита использовали 1M раствор LiClO_4 в смеси пропиленкарбонат

(ПК) : диметоксиэтан (ДМЭ) = 7 : 3 по объему. Электроды размещались в трехэлектродных электрохимических ячейках с электродом сравнения и противоз электродом из металлического лития. Сборка ячеек проводилась в атмосфере сухого аргона в перчаточном боксе.

Электрохимические измерения выполнялись с использованием многоканального потенциостата/гальваностата Elins/P-20X8 S/N 2-3-131 («Элинс», Россия), зарядно-разрядных модулей Neware/BTS10V10mA (Neware Technology Limited, Китай) и Бустер/УЗР 0.03–10 («Бустер», Россия). Все электродные потенциалы измерялись относительно металлического литиевого электрода сравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структурных и морфологических характеристик композитного электродного материала $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$

Дифференциальная гранулометрическая кривая распределения частиц $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ по размерам, полученная с использованием лазерного дифракционного анализатора размеров частиц, имеет на своем ходе достаточно симметричный уширенный пик в диапазоне 30–80 мкм (рис. 1). Частицы образца достаточно крупные, что является характерным для материалов, полученных твердофазным методом синтеза. Одной из возможных причин полидисперсности материала является его неоднородная агломерированность.

Результаты рентгеновской дифрактометрии $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ представлены на рис. 2. Качественный анализ рентгенограммы показывает присутствие в образце наряду с основным компонентом ($\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$) также небольших количеств кристаллических примесей: оксида марганца (II) (MnO) и силиката лития (Li_2SiO_3).

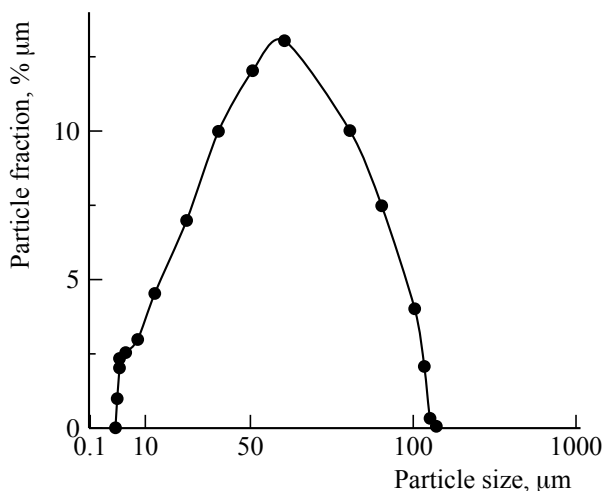


Рис. 1. Дифференциальная функция распределения частиц электродного материала $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ по размерам, полученная с использованием метода лазерного дифракционного анализатора размеров частиц

Fig. 1. Differential function of particle size distribution for $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ electrode material, obtained using laser beam diffraction particle size analyser

Эти обстоятельства являются следствием особенностей синтетического процесса. В нашем случае ацетиленовая сажа, явля-

ющаяся прекурсором углеродной электропроводящей матрицы, чье наличие является необходимым для обеспечения приемлемого уровня электропроводности композита, своим присутствием частично препятствует полноте протекания реакции синтеза целевого продукта. Такое препятствие контакта частиц прекурсоров катодного материала приводит к их неполному превращению при протекании синтетического процесса. Повышение фазовой чистоты целевого продукта возможно при условии повышения дисперсности и гомогенности исходной смеси. Описание наличия именно этих примесей при синтезе силиката марганца-лития встречается в ряде публикаций по данной тематике. Однако даже применение методов, позволяющих получать более мелкодисперсные продукты, не всегда помогает в решении этой проблемы. В частности, в работах Доминко с соавторами [13] описано присутствие примесных фаз MnO и Li_2SiO_3 при синтезе золь-гель методом, а также неудачная попытка избавиться от них при использовании гидро-

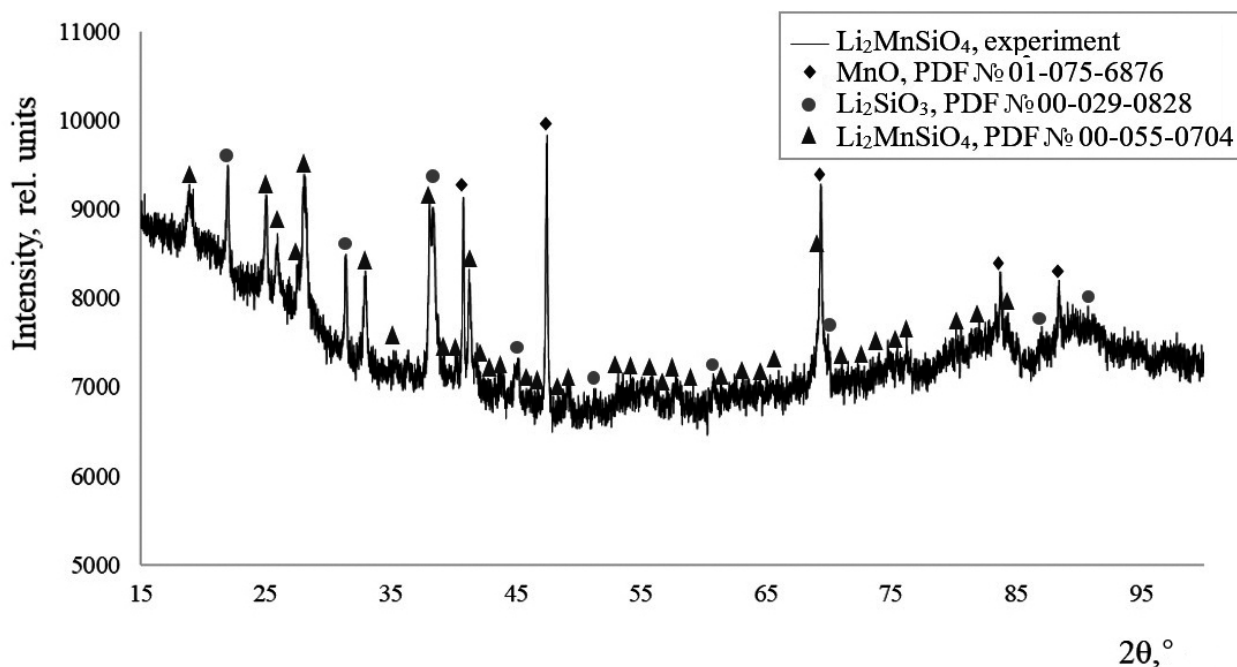


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образца $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ с данными картотеки PDF для кристаллических соединений, присутствующих в составе образца

Fig. 2. XRD pattern for the $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ sample with PDF cards for crystal compounds in the sample composition

термального метода, как известно, позволяющего получить материалы с более высокой степенью дисперсности.

Исследование электрохимических характеристик композитного электродного материала $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$

На рис. 3, а–г представлены результаты гальваностатического циклирования образцов, упомянутых в таблице. Прекурсором для формирования электропроводящего покрытия на образцах на основе ортосиликата марганца-лития служила ацетиленовая сажа, содержание которой составляло 8 мас.%. Именно это количество использовалось для синтеза электродного материала $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$. Вариации условий синтеза лежали в области температурного режима и длительности термической обработки.

Измерения производились в трехэлектродных ячейках, на довольно низких токах – 0.02С. Электрохимические испытания проводились при температуре 25°C. Рабочий диапазон потенциалов составлял 1.5–4.5 В.

Из представленных на рис. 3, а гальваностатических кривых заряда-разряда электродов на основе образца 1 (синтез при 750°C, 10 ч) видно, что значение удельной ёмкости на начальных циклах – около 15 мА·ч/г, что является довольно низким результатом и соответствует примерно десятой части значения теоретической ёмкости данного материала при расчете на один извлекаемый ион лития.

На рис. 3, б представлены данные для образца 2, синтезированного при той же температуре, но при увеличенной выдержке – с 10 до 12 часов: очевидно, этот аспект положительно отразился на величине ёмкости, которая возросла примерно на 22%. Впрочем, данный показатель все еще нельзя считать удовлетворительным.

По результатам гальваностатического циклирования электродов на основе образца 3 (рис. 3, в), отжигаемого в течение 10 часов, но при температуре на 20°C выше таковой для образцов 1 и 2, можно наблюдать явное увеличение разрядной ёмкости.

На начальном разрядном полуцикле ее значение составило 58 мА·ч/г. Впрочем, видна достаточно быстрая деградация электрода уже на последующих нескольких циклах.

Образец 4 был синтезирован при наибольших значениях температуры отжига и времени выдержки среди всех представленных. Температура составила 770°C, время выдержки при ней – 12 часов. Кривые заряда-разряда электрода на основе данного образца представлены на рис. 3, г. Более жесткие условия синтеза явно положительным образом сказались на реализованных электрохимических характеристиках. Таким образом, значение разрядной ёмкости первого цикла является лучшим и составило 60 мА·ч/г, что в 4 раза больше ёмкости, продемонстрированной в результате испытаний электродов на основе образца 1, и соответствует примерно 1/3 теоретической ёмкости при извлечении одного иона лития. При сравнении результатов циклирования с таковыми для образца 3 оказывается, что меньшее на 2 часа время отжига соответствует и меньшей скорости деградации ёмкости. Кроме того, наблюдается и более симметричная форма кривых на первом цикле.

Такое невысокое значение удельной ёмкости находит подтверждение в литературе для случаев, в которых для синтеза электродных материалов на основе силикатов марганца-лития применялся твердофазный метод. К примеру, в работе [14] электроды на основе $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, полученного твердофазным методом, продемонстрировали разрядную ёмкость на уровне 75 мА·ч/г на первом цикле, которая снижается до 46 мА·ч/г уже на втором цикле. Надо учесть, что данное значение достигнуто для композита электропроводящих углеродных добавок около 30 мас.%. Еще более высокие показатели ёмкости в расчете на чистый интеркационный компонент – 160 мА·ч/г, получены для композитов, содержащих менее половины (47 мас.%) активного материала, остальное приходится на электропроводный компонент. Одной из причин деградации ёмкости при циклировании силиката марганца-лития

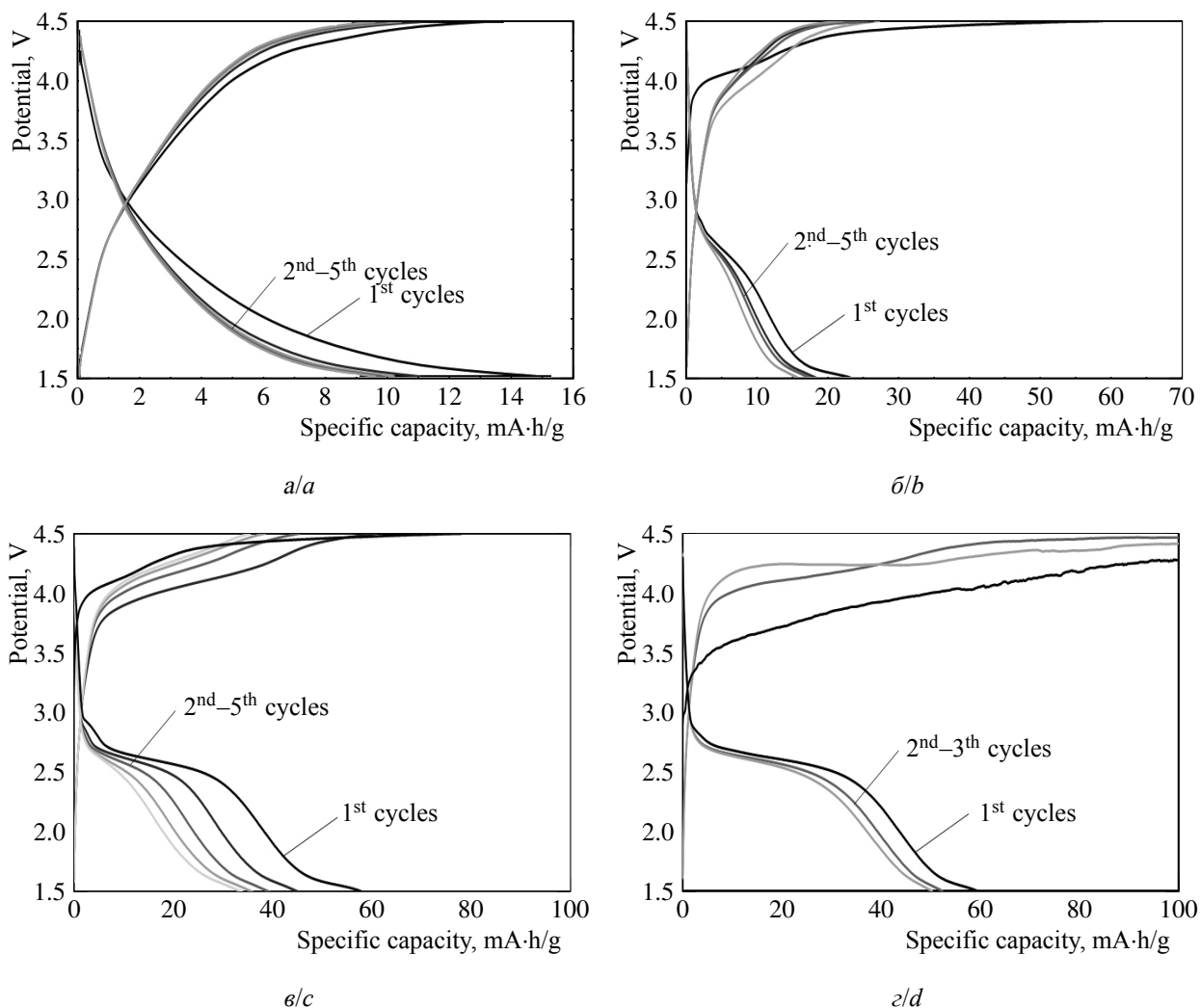


Рис. 3. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ электрода: *a* – образец 1, *b* – образец 2, *в* – образец 3, *г* – образец 4 (скорость циклирования 0.02C)

Fig. 3. Galvanostatic charging-discharging curves for the $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ samples: *a* – sample 1, *b* – sample 2, *c* – sample 3, *d* – sample 4 (cycling rate is 0.02C)

может служить эффект искажения структуры Яна – Теллера, описанный в работе [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе представлено описание синтеза электродного материала на основе $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ с использованием широко распространенных, экологически безопасных и недорогих Li-, Si- и Mn-содержащих прекурсоров. Для активации синтетического процесса и достижения необходимого содержания основного литий-аккумулирующего соединения применялась механохими-

ческая активация. Она проводилась с использованием планетарной мельницы-активатора. Структурные и морфологические особенности композита были исследованы методами рентгеновской дифракции и лазерной дифракционной гранулометрии.

Было исследовано влияние условий синтеза на электрохимические характеристики электродного материала. Тестирование проводилось с использованием метода постоянного тока хронопотенциометрии (гальваностатического заряда-разряда). Полученные результаты находят подтверждение в литературе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-53-45004) и Департамента науки и технологии правительства Индии (проект № INT/RUS/RFBR/320).

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-53-45004) and Department of Science and Technology of the Government of Republic of India (project No. INT/RUS/RFBR/320).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagaura T., Tozawa K. Lithium-Ion Rechargeable Battery // *Progress in Batteries & Solar Cells*. 1990. Vol. 9. P. 209–217.
2. Mizushima K., Jones P. C., Wiseman P. J., Goodenough J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density // *Mater. Res. Bull.* 1980. Vol. 15. P. 783–789.
3. Doughty D., Roth E. P. A General Discussion of Li-Ion Battery Safety // *Electrochem. Soc. Interfaces*. 2012. Vol. 21. P. 37–44.
4. Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144. P. 1188–1194.
5. Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Masquelier C., Okada S., Goodenough J. B. Effect of Structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ Redox Couple in Iron Phosphates // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144. P. 1609–1613.
6. Method for synthesis of carbon-coated redox materials with controlled size : Pat. WO2002027823, Word Patent. Application No. : PCT/CA2001/001349, filing date: 21.09.2001, publ. date: 04.04.2002. URL: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2002027823> (дата обращения: 01.03.2019)
7. Dominko R., Bele M., Gabersček M., Meden A., Remskar M., Jamnik J. Structure and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as potential Li-battery cathode materials // *Electrochem. Commun.* 2006. Vol. 8. P. 217–222.

8. Dominko R. Li_2MSiO_4 (M = Fe and/or Mn) cathode materials // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 184. P. 462–468.
9. Belharouak I., Abouimrane A., Amine K. Structural and Electrochemical Characterization of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ Cathode Material // *J. Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113. P. 20733–20737.
10. Gong Z. L., Li Y. X., He G. N., Li J., Yang Y. Nanostructured $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Electrode Material Synthesized through Hydrothermal-Assisted Sol-Gel Process // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2008. Vol. 11. P. A60–A63.
11. Kokalj A., Dominko R., Mali G., Meden A., Gabersček M., Jamnik J. Beyond One-Electron Reaction in Li Cathode Materials: Designing $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$ // *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 3633–3640.
12. Ivanishchev A. V., Churikov A. V., Akmaev A. S., Ushakov A. V., Ivanishcheva I. A., Gamayunova I. M., Sneha M. J., Dixit A. The Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -Based Lithium-Accumulating Electrode Material // *Russ. J. Electrochem.* 2017. Vol. 53. P. 340–351.
13. Dominko R., Bele M., Gabersček M., Meden A., Remskar M., Jamnik J. Structure and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as potential Li-battery cathode materials // *Electrochem. Commun.* 2006. Vol. 8. P. 217–222.
14. Gummow R. J., He Y. Recent progress in the development of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode materials // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 253. P. 315–331.

REFERENCES

1. Nagaura T., Tozawa K. Lithium-Ion Rechargeable Battery. *Progress in Batteries & Solar Cells*. 1990, vol. 9, pp. 209–217.
2. Mizushima K., Jones P. C., Wiseman P. J., Goodenough J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater. Res. Bull.*, 1980, vol. 15, pp. 783–789.
3. Doughty D., Roth E. P. A General Discussion of Li-Ion Battery Safety. *Electrochem. Soc. Interfaces*, 2012, vol. 21, pp. 37–44.
4. Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B. Phospho-olivines as Positive-

- Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, pp. 1188–1194.
5. Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Masquelier C., Okada S., Goodenough J. B. Effect of Structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ Redox Couple in Iron Phosphates. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, pp. 1609–1613.
6. Armand M., Gauthier M., Maignan J.-F., Ravet N. Method for synthesis of carbon-coated redox materials with controlled size. *World Patent* 2002, WO2002027823 A1. Available at: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2002027823> (accessed 1 March 2019).

7. Dominko R., Bele M., Gaberscek M., Meden A., Remskar M., Jamnik J. Structure and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as potential Li-battery cathode materials. *Electrochem. Commun.*, 2006, vol. 8, pp. 217–222.

8. Dominko R. Li_2MSiO_4 (M = Fe and/or Mn) cathode materials. *J. Power Sources*, 2008, vol. 184, pp. 462–468.

9. Belharouak I., Abouimrane A., Amine K. Structural and Electrochemical Characterization of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ Cathode Material. *J. Phys. Chem. C.*, 2009, vol. 113, pp. 20733–20737.

10. Gong Z. L., Li Y. X., He G. N., Li J., Yang Y. Nanostructured $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Electrode Material Synthesized through Hydrothermal-Assisted Sol-Gel Process. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2008, vol. 11, pp. A60–A63.

11. Kokalj A., Dominko R., Mali G., Meden A., Gaberscek M., Jamnik J. Beyond One-Electron Reaction in Li Cathode Materials: Designing $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$. *Chem. Mater.*, 2007, vol. 19, pp. 3633–3640.

12. Ivanishchev A. V., Churikov A. V., Akmaev A. S., Ushakov A. V., Ivanishcheva I. A., Gamayunova I. M., Sneha M. J., Dixit A. The Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -Based Lithium-Accumulating Electrode Material. *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, pp. 302–311.

13. Dominko R., Bele M., Gabersček M., Meden A., Remškar M., Jamnik J. Structure and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as potential Li-battery cathode materials. *Electrochem. Commun.*, 2006, vol. 8, pp. 217–222.

14. Gummow R. J., He Y. Recent progress in the development of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode materials. *J. Power Sources*, 2014, vol. 253, pp. 315–331.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Акмаев Алексей Сергеевич – аспирант кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: +7(8452)51-64-13, e-mail: alexeyakmaev@gmail.com

Иванищев Александр Викторович – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: +7(8452)51-64-13, e-mail: ivanishchevav@inbox.ru

Иванищева Ирина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: +7(8452)51-64-13, e-mail: ivanishchevav@inbox.ru

Рыбаков Кирилл Сергеевич – магистрант кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: +7(8452)51-64-13, e-mail: rybakov-ks@ya.ru

Махов Семён Викторович – аспирант кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: +7(8452)51-64-13, e-mail: rybakov-ks@ya.ru

Коржаков Алексей Алексеевич – аспирант кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: +7(8452)51-64-13, e-mail: korjakov.lesha@yandex.ru

Морозов Дмитрий Игоревич – магистрант кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: +7(8452)51-64-13, e-mail: morozovdi1995@mail.ru

Амбеш Диксит – associate professor, Департамент физики и центр солнечной энергетики, Индийский институт технологий Джодхпур (Раджастан, Индия), e-mail: ambesh@iitj.ac.in

Библиографическое описание статьи

Акмаев А. С., Иванищев А. В., Иванищева И. А., Рыбаков К. С., Махов С. В., Коржаков А. А., Морозов Д. И., Диксит А. Синтез и электрохимические свойства литий-аккумулирующего электродного материала на основе $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 2. С. 72–80. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-72-80>

For citation

Akmaev A. S., Ivanishchev A. V., Ivanishcheva I. A., Rybakov K. S., Makhov S. V., Korzhakov A. A., Morozov D. I., Dixit A. Glass Carent Lead of Lithium-Fluorocarbon Power Source. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 2, pp. 72–80 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-72-80>

УДК 621.355.29

ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА

Н. С. Фоменко[✉], А. С. Григорьев, А. С. Динисиллов

*Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, 1*

[✉] E-mail: Fomenko_NS@nrcki.ru

Поступила в редакцию: 21.01.2019 / Принята: 5.02.2019 / Опубликовано онлайн: 24.06.2019

В настоящее время во всем мире особо остро стоит вопрос экологии и, в первую очередь, вопрос снижения вредных выбросов и эмиссии парниковых газов, производимых автотранспортом. Самым популярным среди экологических видов транспорта является электромобиль. Для того чтобы использовать электромобиль в качестве повседневного средства передвижения, должна быть создана соответствующая инфраструктура, основной частью которой является зарядная станция. При использовании зарядной станцией электроэнергии, генерируемой при сжигании угля и природного газа, эмиссия вредных газов в атмосферу сохраняется. В связи с этим крайне актуальной стала разработка зарядных станций на возобновляемых источниках энергии. Накопителем энергии в таких станциях служат аккумуляторные батареи. Для оценки параметров и состояния, прогнозирования срока службы аккумуляторной батареи необходима ее математическая модель. В данной статье рассматривается математическая модель свинцово-кислотного аккумулятора, основанная на уравнении Шеферда. Обсуждаются основные особенности ее работы и принцип построения.

Ключевые слова: аккумулятор, свинцово-кислотная батарея, математическая модель, возобновляемые источники энергии, электроразрядная станция.

Features of Lead-Acid Battery Modelling

Nikita S. Fomenko[✉], <http://orcid.org/0000-0002-5436-4518>, Fomenko_NS@nrcki.ru
Aleksandr S. Grigoryev, <http://orcid.org/0000-0001-8328-2565>, Grigoriev_AS@nrcki.ru
Andrei S. Dinisilov, <http://orcid.org/0000-0001-7262-6203>, Dinisilov_AS@nrcki.ru

*National Research Center «Kurchatov Institute»
1 Akademika Kurchatova pl., Moscow 123182, Russia*

Received: 21.01.2019 / Accepted: 5.02.2019 / Published online: 24.06.2019

One of the key steps to improve environmental situation is reducing pollutants released by automobiles. As of now, electric cars are the most commonly used type of eco-friendly vehicles. However, having a limited travel range they require an infrastructure system of charging stations to operate. Moreover, while electric vehicles don't produce negative emissions directly they can still contribute to pollution if their energy is generated using fossil fuels. To further improve environmental benefits of electric cars charging stations on renewable energy sources should be developed. Such stations usually use battery banks for energy storage. An adequate mathematical model is required for battery parameter estimations and state of life predictions. In this article a lead acid battery model based on Sherepherd's equation is reviewed. Method specifics are discussed.

Keywords: battery, lead-acid battery, mathematical model, renewable energy, charging station.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-81-89>

ВВЕДЕНИЕ

Для развития электротранспорта необходимо в первую очередь создать инфра-

структуру зарядных станций. При этом питание станций от электрической сети не решает проблему выброса вредных веществ в атмосферу, поскольку часть электроэнер-

гии по-прежнему генерируется за счет сжигания невозобновляемых природных ресурсов: угля и природного газа [1]. Помимо этого, уровень электрификации некоторых отдаленных и труднодоступных регионов таких стран, как Россия и Австралия, в принципе не позволяет подключение электростанций к электрическим сетям.

В связи с этим особый интерес представляет разработка автономных зарядных станций на базе возобновляемых источников энергии: солнца, ветра, топливных элементов и др.

ПОСТАНОВКИ ЗАДАЧИ

Указанные выше источники имеют одну особенность – вырабатываемая ими мощность относительно мала, у солнечных панелей – непостоянна во времени, а у ветрогенераторов она еще имеет квазистохастический характер. Рассмотрим на примере: для быстрого заряда электромобиля требуется источник мощностью более 20 кВт, в то время как одна солнечная панель со средним

КПД 20% площадью 2 м² в солнечную погоду генерирует до 0.4 кВт. По этой причине зарядные станции необходимо укомплектовывать системами накопления энергии, состоящими, как правило, из блоков аккумуляторных батарей большой ёмкости.

На рис. 1 представлен один из возможных вариантов такой установки: солнечные батареи (SP) с контроллером заряда MPPT (Maximum Power Point Tracking) и ветроэнергетическая установка (WT) посредством устройства коммутации производят заряд блока батарей. В качестве резервных источников питания к блоку подключены электрохимический генератор – топливный элемент (FC) и/или мотор-генератор (MG) с двигателем внутреннего сгорания, также предусмотрена возможность подключения к электрической сети.

Первым шагом на пути к проектированию автономных зарядных станций должно стать создание математической модели аккумуляторов, составляющих систему накопления энергии. Рассматривать будем преимущественно свинцово-кислотные аккумуля-

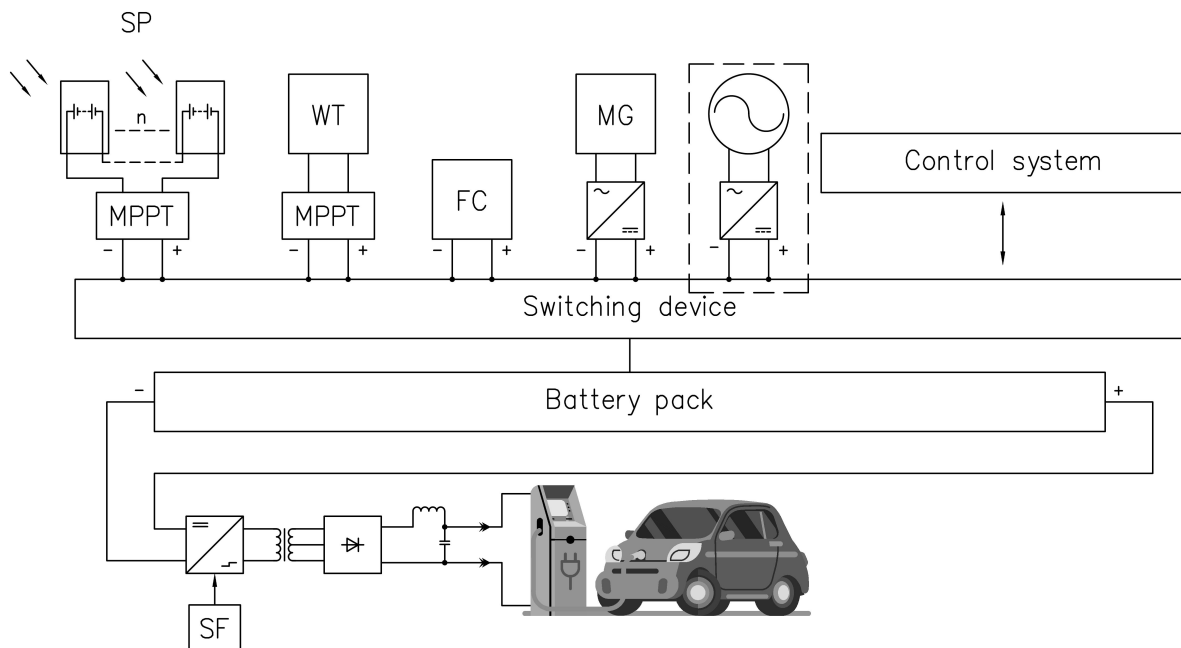


Рис. 1. Электростанция на основе ВИЭ с системой накопления электроэнергии

Fig. 1. Charging station using renewable energy sources and energy storage system

ляторы ввиду их коммерческой доступности и ряда позитивных технических характеристик. В более общем виде задачу можно поставить как определение величин тока и напряжения на аккумуляторе в любой момент времени с учетом его физических особенностей. Для верификации полученных моделей использовался свинцово-кислотный аккумулятор Delta GX 12-100 (Китай) с номинальной ёмкостью в 100 А·ч и напряжением 12 В.

Входными данными для модели будут время разряда τ_r , номинальная ёмкость $Q_{ном}$, исходная ёмкость Q_0 . Управляющим параметром будет ток I . Выходными параметрами будут напряжение $U_{бат}$ и текущая запасенная ёмкость на батареях $Q_{тек}$.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АККУМУЛЯТОРА

Существуют три основных подхода к моделированию химических батарей. Первый подход заключается в решении одномерной электрохимической задачи с использованием таких параметров, как пористость электродов и плотность электролита [2]. Второй подход заключается в составлении эквивалентной схемы батареи и подборе зависимости каждого из параметров схемы от степени заряда батареи (state of charge, SOC) [3]. И третий подход заключается в подборе коэффициентов эмпирического уравнения Шеферда [4] по разрядной кривой при постоянном токе.

Из всех подходов нами был выбран последний, поскольку параметры, необходимые для данной модели, могут быть полу-

чены методами неразрушающего контроля. Также он одновременно подходит для описания различных типов батарей, что обеспечивает гибкость при проектировании системы.

Моделирование аккумуляторов при помощи уравнения Шеферда широко освещено в целом ряде научных работ [5–8].

Уравнение имеет следующий вид:

$$U(i) = E - R \cdot i - K \cdot \frac{Q}{Q - q} \cdot q + A \cdot e^{-\frac{B \cdot q}{Q}}, \quad (1)$$

где U – напряжение на аккумуляторе при разряде, E – ЭДС аккумулятора, R – его внутреннее сопротивление, i – постоянный ток через аккумулятор, K , B и A – эмпирические коэффициенты, Q – полная ёмкость аккумулятора, q – израсходованная ёмкость аккумулятора.

Блочная схема структурной модели приведена на рис. 2 [8]. Первый элемент представляет постоянную ЭДС аккумулятора, второй – внутреннее сопротивление, третий – основную токообразующую химическую реакцию, четвертый – переходные процессы, возникающие при разряде.

Как было указано выше, соотношение (1) описывает только разряд батареи постоянным током, что существенно ограничивает области его применения. Решение проблемы было предложено авторами [5]. Они добавили в формулу слагаемое с так называемым фильтрованным током, позволяющим моделировать экспериментально наблюдаемую запаздывающую реакцию напряжения на скачкообразное изменение тока через аккумулятор. С математической точки зрения фильтрованный ток – это ток, пропущенный

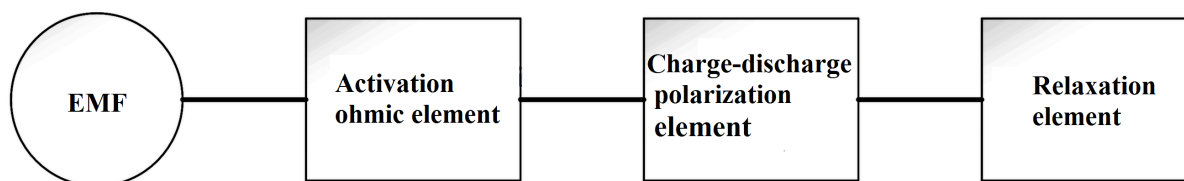


Рис. 2. Блочная схема структурной модели аккумулятора [8]

Fig. 2. Structural model of a battery [8]

через фильтр нижних частот. Также в статье была предложена видоизмененная формула, позволяющая описывать не только разряд, но еще и заряд постоянным током:

$$U(i, t) = E_0 - R \cdot i - K \cdot \frac{Q}{Q - \int_0^t i dt} \cdot \int_0^t i dt - E_{dyn} + \text{Exp}(t), \quad (2)$$

$$\text{где } E_{dyn} = \begin{cases} K \cdot \frac{Q}{Q - \int_0^t i dt} \cdot i^* & \text{при } i^* > 0 \text{ (разряд)}, \\ K \cdot \frac{i}{0.1 \cdot Q + \int_0^t i dt} & \text{при } i^* < 0 \text{ (заряд)}, \end{cases}$$

i^* – ток после фильтра,

$$\text{Exp}(t) = \begin{cases} A \cdot e^{-B \cdot |i| \cdot t} & \text{при } i^* > 0 \text{ (разряд)}, \\ A \cdot (1 - e^{-B \cdot |i| \cdot t}) & \text{при } i^* < 0 \text{ (заряд)}, \end{cases}$$

– слагаемое, моделирующее экспоненциальную зону на кривой разряда-заряда.

В статье было продемонстрировано, что один набор параметров батареи позволяет одинаково хорошо описывать ее поведение при различных величинах разрядного тока.

Следующим шагом на пути к применению данных соотношений является определение неизвестных постоянных коэффициентов из соотношения (2). Авторы [5] предлагают часть параметров брать из спецификации на изделие, а остальные определять по трем характерным точкам на кривой разряда, также предоставленной производителем батареи. Авторы [5] отмечают, что полученные значения параметров и точность модели сильно зависят от выбора данных точек. При этом для двух из трех точек не существует точных критериев их отбора.

Однако, как показывает опыт, параметры, приводимые в спецификации на изделие, как и разрядные кривые, зачастую являются усредненными и могут не иметь ничего общего с параметрами данного конкретного аккумулятора. В связи с этим и с целью автоматизации процесса нахождения коэффициентов модели, нами был доработан метод, аналогичный описанному в [6]. Снимается экспериментальная разрядная кривая и заполняется массив значений $U(i)$. Затем составляется целевая функция на базе всех

параметров модели:

$$F(x) = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{k=1}^N (V_{изм}(k) - V_{мод}(k))^2}, \quad (3)$$

где N – общее количество измерений, $V_{изм}$ – измеренные значения напряжения, $V_{мод}$ – напряжения модели, которое вычисляется по формуле

$$V_{мод}(k) = E_0 - R \cdot I(k \cdot T_c) - K \cdot \frac{Q}{Q - i(k)} \cdot [I(k \cdot T_c) - i^*(k \cdot T_c)] + A \cdot e^{-B \cdot i(k)}, \quad (4)$$

где T_c – интервал измерений.

Ток после фильтра i^* вычисляется по следующей формуле:

$$i^*(k \cdot T_c) = I(k \cdot T_c) \cdot \left(1 - e^{-\frac{k \cdot T_c}{\tau}}\right), \quad (5)$$

где τ – время отклика батареи [5].

Лучшим решением x_1 для функции (3) считается такое, при котором $F(x, x_1)$ является глобальным минимумом.

Выражения (3) и (4) получены из уравнения разряда (2) заменой непрерывной переменной t дискретной переменной $k \cdot T_c$.

Целевая функция (3) очень чувствительна к выбору начальных значений, и если использовать стандартные методы оптимизации, то вместо глобального минимума будет найден локальный.

Традиционно в данном методе используется кривая разряда аккумулятора постоянным током. Однако для проведения данной процедуры на аккумуляторах высокой ёмкости требуется дорогостоящее и узкоспециализированное оборудование. Определенный интерес представляет исследование возможности получения параметров из других экспериментальных кривых, например из кривой разряда на постоянную нагрузку (постоянное сопротивление).

Величина ёмкости Q , использованная авторами статьи [6] при поиске оптимума, была получена при разряде батареи до напряжения 0 В. Поскольку столь глубокий переразряд неизбежно приведет к выходу аккумулятора из строя, с целью сохранения

АКБ для дальнейших исследований мы не производили разрядов глубже установленных производителем значений напряжения. Очевидно, что ёмкость, получаемая в таком случае, будет ниже, чем у авторов оригинальной статьи [6]. Практика показала, что как значение ёмкости, указанное в паспортных данных на АКБ, так и значение, полученное в ходе экспериментов по разряду, слишком малы для аппроксимации разрядной кривой уравнением Шеферда с заданной точностью. Поэтому нами было принято решение сделать ёмкость аккумулятора Q еще одним параметром, тем самым увеличив размерность задачи на единицу.

Хоть уравнение Шеферда и позволяет описывать поведение различных типов АКБ [2, 5, 8], оно не учитывает ряд физических явлений, наблюдаемых в аккумуляторах, таких как: эффект памяти, изменение внутреннего сопротивления, температурные эффекты, саморазряд, ку де фуэ (coup de fuet), закон Пьюкерта (Peukert's law), деградация. Применительно к свинцово-кислотным батареям эффект ку де фуэ проявляет себя на относительно малом участке разрядной кривой и им можно пренебречь, а эффект памяти у них и вовсе отсутствует.

С другой стороны, нами экспериментально наблюдалось уменьшение ёмкости, которую способна отдать батарея, на 15% при токе в 35 А вследствие закона Пьюкерта. Как было сказано выше, при быстром заряде потребляемая автомобилем мощность может достигать свыше 20 кВт, а потребляемые токи – свыше 40 А, и для пренебрежения данным эффектом система накопления энергии из АКБ 12 В 100 А·ч должна состоять из более чем 100 подключенных параллельно-последовательно аккумуляторов. Отсюда очевидно, что учет закона Пьюкерта является неотъемлемой частью моделирования небольших зарядных станций.

Также следует отметить, что предоставляемые производителем разрядные таблицы не обязательно являются достоверным источником информации для моделирования закона Пьюкерта.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ БАТАРЕЙ

Как уже было сказано, в связи с особенностями режимов работы зарядных станций на данном этапе основной задачей является моделирование поведения свинцово-кислотного аккумулятора высокой ёмкости. Исследования проводились на аккумуляторе Delta GX 12-100 с номинальной ёмкостью в 100 А·ч и напряжением 12 В.

Была составлена экспериментальная кривая, на которой производился разряд батареи на сопротивление в 1.22 Ом (рис. 3). Разряд производился до напряжения 1.75 В на элемент, среднее значение разрядного тока составило 9.32 А. Далее на кривых выбиралось несколько точек по времени. Поскольку эти точки будут впоследствии использоваться для составления целевой функции, то единственным критерием для выбора точек было их относительно равномерное распределение с увеличением концентрации в местах характерных перегибов.

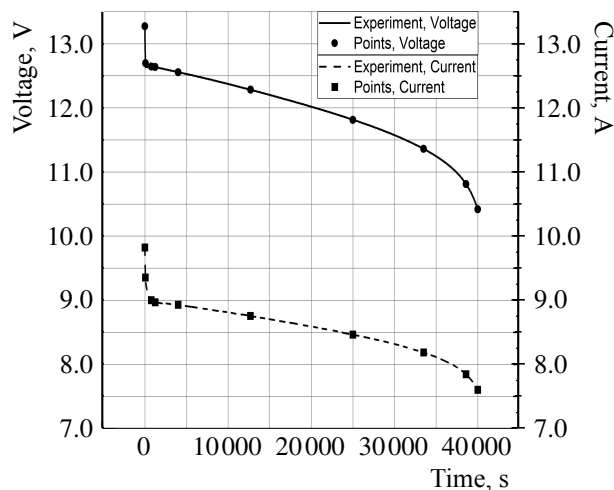


Рис. 3. Разрядные кривые батареи

Fig. 3. Battery discharge curves

Затем из значений тока, напряжения и потраченной ёмкости в этих точках составлялась целевая функция и комбинированным методом находились параметры из уравнения (4). Для упрощения решения многомерной задачи оптимизации первоначальный поиск глобального экстремума производился генетическим методом. Как

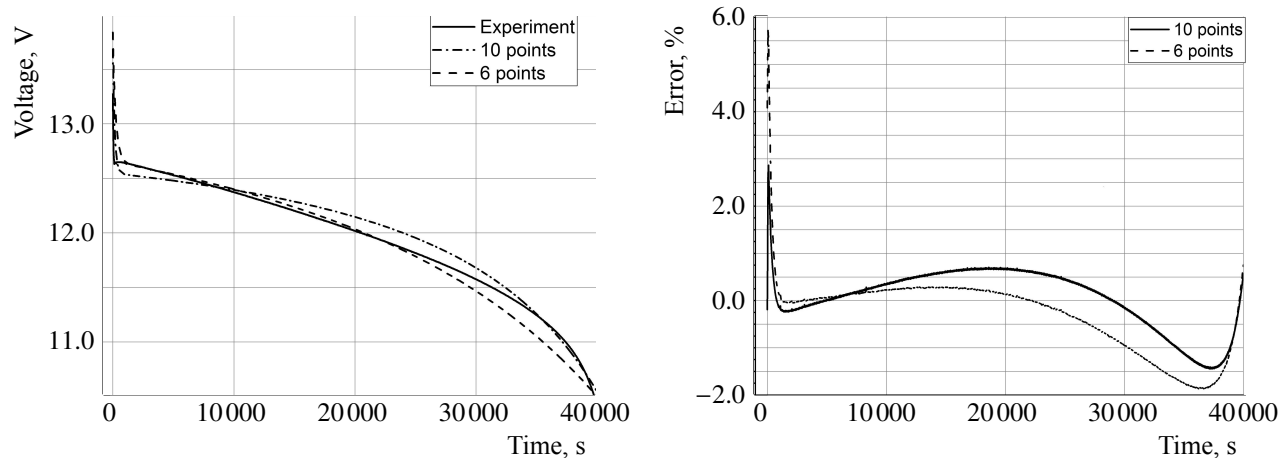


Рис. 4. Сравнение модели и эксперимента (слева) и относительная ошибка (справа)
 Fig. 4. Comparison between model and experiment (left) and relative error (right)

показала практика, 10 точек оказалось достаточно для получения приемлемой сходимости модели с экспериментом. На рис. 4 представлено сравнение результатов модели для параметров, полученных из 6 точек экспериментальной кривой и 10. Как видно из графиков, относительная ошибка в обоих случаях, не считая начального спада напряжения, не превышает 2%.

ВЕРИФИКАЦИЯ МОДЕЛИ И ЗАКОН ПЬЮКЕРТА

Следующей задачей было проверить, насколько хорошо полученные параметры модели описывают разрядные кривые при других токах. При этом интерес представляли не только токи ниже номинального, но также и высокие токи, при которых наблюдается уменьшение отдаваемой ёмкости в соответствии с законом Пьюкерта.

С этой целью была произведена серия разрядных экспериментов. Их результаты представлены в таблице.

По полученным данным был также построен график зависимости ёмкости от величины разрядного тока (рис. 5). В соответствии с данным графиком в модель был введен дополнительный коэффициент, вносящий поправки в значение потраченной ёмкости на каждом шаге счета. При этом в модели по-прежнему использовались коэффи-

циенты, полученные для 10 точек разрядной кривой (см. рис. 3). Сравнение результатов моделирования и экспериментальных графиков разряда приведено на рис. 6.

Результаты разрядных экспериментов
 Results of discharge experiments

Величина нагрузки, Ом	Среднее значение тока, А	Потраченная ёмкость, А·ч
8.04	1.54	114.33
1.22	9.32	103.5
0.67	17.81	98.24
0.45	26.44	95.3
0.33	34.49	88.21

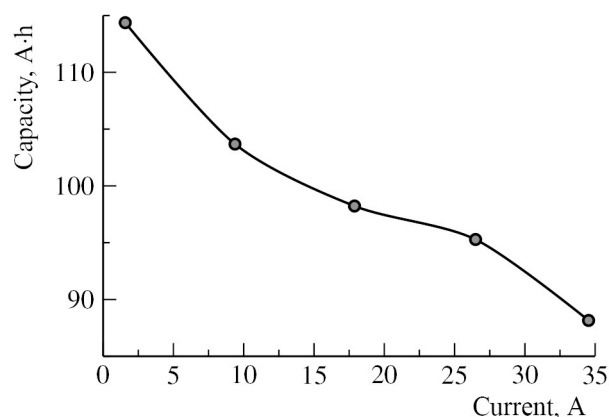


Рис. 5. Зависимость отдаваемой ёмкости от величины разрядного тока
 Fig. 5. Dependence of capacity on discharge current

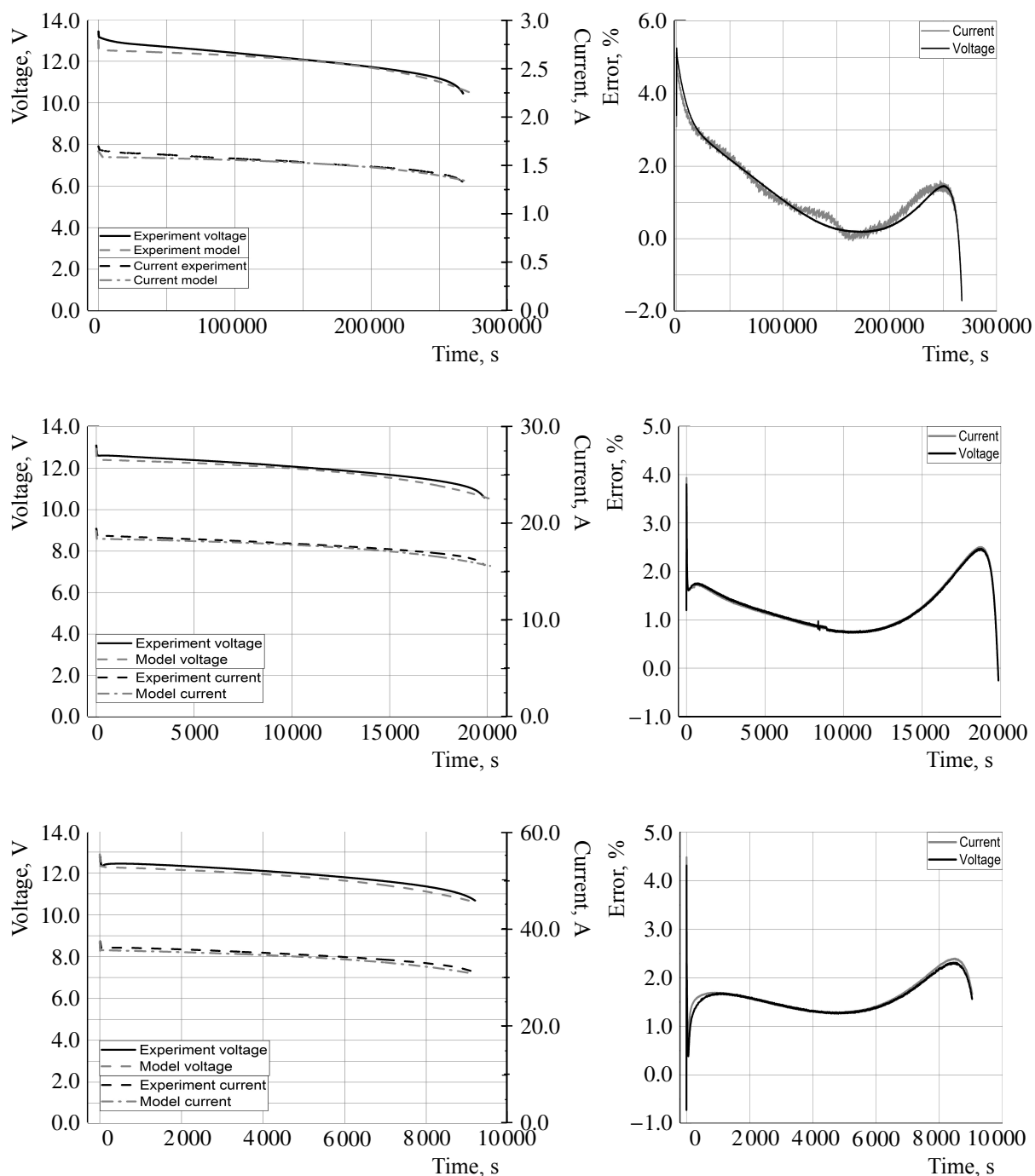


Рис. 6. Сравнение экспериментальных графиков разряда и модели (слева) и относительная ошибка (справа)

Fig. 6. Comparison between experimental and modelled discharge curves (left) and relative error (right)

Как видно из рис. 6, относительная ошибка при различных значениях тока составляет менее 5%.

Следует отметить, что для формулы (2) ток является входным параметром, а на-

пряжение выходным. При моделировании разряда на нагрузку стоит обратная задача: на каждом шаге необходимо находить ток, соответствующий заданному напряжению. Для реализации данной возможности

был успешно применен метод Ньютона – Рафсона для функции

$$f(i) = U(i) - i^* R_{\text{наг}} = 0, \quad (6)$$

где $R_{\text{наг}}$ – сопротивление нагрузки, i^* – ток фильтрации.

ВЫВОДЫ

Модифицированная модель Шеферда позволяет с достаточной точностью описывать разряд батарей не только постоянным током, но и на постоянное сопротивление. Отличительной особенностью метода явля-

ется его универсальность, с небольшими модификациями он подходит для описания любых типов аккумуляторов. При помощи данного метода была успешно произведена экстракция параметров свинцово-кислотной батареи из кривой разряда на постоянную нагрузку. Найденные параметры батареи подходят для описания разрядов токами различной величины. Успешно смоделировано изменение отдаваемой ёмкости батареи с учетом закона Пьюкерта. Приведенные в статье методы экстракции параметров и расчета могут быть адаптированы для использования в модели зарядной станции.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения о предоставлении субсидии № 14.604.21.0164 от 26.09.2017 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60417X0164).

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (subsidy No. 14.604.21.0164 from 26 September 2017 project ID No. RFMEFI60417X0164).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ajanovic A., Haas R. Driven with the sun : Why environmentally benign electric vehicles must plug in renewables // *Solar Energy*. 2015. Vol. 121. P. 169–180.
2. Cugnet M., Dubarry M., Liaw B. Y. Peuket’s Law of a Lead-Acid Battery Simulated by a Mathematical Model // *ECS Trans*. 2010. Vol. 25, № 35. P. 223–233.
3. Aurilio G., Gallo D., Landi C., Luiso M., Rosano A., Landi M., Paciello V. A Battery Equivalent-Circuit Model and an Advanced Technique for Parameter Estimation // 2015 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC) Proceedings. 2015. P. 1705–1710.
4. Shepherd C. M. Design of Primary and Secondary Cells: II. An Equation Describing Battery Discharge // *J. Electrochem. Soc.* 1965. Vol. 112, iss. 7. P. 657–664.

5. Tremblay O., Dessaint L.-A. Experimental Validation of a Battery Dynamic Model for EV Applications // *World Electric Vehicle Journal*. 2009. Vol. 3, iss. 2. P. 289–298.
6. Gallo D., Landi C., Luiso M., Morello R. Optimization of Experimental Model Parameter Identification for Energy Storage Systems // *Energies*. 2013. Vol. 6. P. 4572–4590.
7. Fasih A. Modeling and fault diagnosis of automotive lead-acid batteries. Master’s thesis. Hichcock Hall. Columbus : The Ohio State University Publ., 2006. 94 p.
8. Галушкин Д. Н., Галушкина Н. Н. Структурная модель щелочного аккумулятора. Релаксационная поляризация // *Электрохимическая энергетика*. 2005. Т. 6, № 1. С. 41–45.

REFERENCES

1. Ajanovic A., Haas R. Driven with the sun: Why environmentally benign electric vehicles must plug in renewables. *Solar Energy*, 2015, vol. 121, pp. 169–180.

2. Cugnet M., Dubarry M., Liaw B. Y. Peuket’s Law of a Lead-Acid Battery Simulated by a Mathematical Model. *ECS Transactions*, 2010, vol. 25, no. 35, pp. 223–233.

3. Aurilio G., Gallo D., Landi C., Luiso M., Rosano A., Landi M., Paciello V. A Battery Equivalent-Circuit Model and an Advanced Technique for Parameter Estimation. *2015 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC) Proceedings*, 2015, pp. 1705–1710.

4. Shepherd C. M. Design of Primary and Secondary Cells: II. An Equation Describing Battery Discharge. *J. Electrochem. Soc.*, 1965, vol. 112, iss. 7, pp. 657–664.

5. Tremblay O. Dessaint L-A. Experimental Validation of a Battery Dynamic Model for EV

Applications. *World Electric Vehicle Journal*, 2009, vol. 3, iss. 2, pp. 289–298.

6. Gallo D., Landi C., Luiso M., Morello R. Optimization of Experimental Model Parameter Identification for Energy Storage Systems. *Energies*, 2013, vol. 6, pp. 4572–4590.

7. Fasih A. *Modeling and fault diagnosis of automotive lead-acid batteries. Master's thesis.* Hichcock Hall, Columbus, The Ohio State University Publ., 2006. 94 p.

8. Galushkin D. N., Galushkina N. N. The structural model of alkaline accumulator. Relaxation polarization. *Electrochemical Energetics*, 2005, vol. 6, no. 1, pp. 41–45 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Фоменко Никита Сергеевич – главный специалист, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва. Служебный тел.: 8(499)196-68-53, e-mail: Fomenko_NS@nrcki.ru

Григорьев Александр Сергеевич – кандидат технических наук, начальник отдела, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва. Служебный тел.: 8(499)196-68-53, e-mail: Grigoriev_AS@nrcki.ru

Динисилов Андрей Сергеевич – инженер I категории, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва. Служебный тел.: 8(499)196-68-53, e-mail: Dinisilov_AS@nrcki.ru

Библиографическое описание статьи

Фоменко Н. С., Григорьев А. С., Динисилов А. С. Особенности моделирования свинцово-кислотного аккумулятора // *Электрохимическая энергетика*. 2019. Т. 19, № 2. С. 81–89. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-81-89>

For citation

Fomenko N. S., Grigoryev A. S., Dinisilov A. S. Features of Lead-Acid Battery Modelling. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 2, pp. 81–89 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-81-89>

УДК 544.63+544.653

ВЫСОКОВОЛЬТОВЫЙ КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ LiCoVO_4 : РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ

К. С. Рыбаков, А. В. Ушаков[✉]

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

[✉] E-mail: arsenivushakov@ya.ru

Поступила в редакцию: 02.04.2019 / Принята: 05.05.2019 / Опубликовано онлайн: 24.06.2019

В данной работе рассматриваются перспективы разработки катодного материала на основе ванадата(V) кобальта(II)-лития (LiCoVO_4) для литий-ионного аккумулятора, подход к его получению и особенности электрохимического поведения.

LiCoVO_4 был синтезирован с использованием технологии твердофазного синтеза с предварительной механической активацией смеси исходных веществ. Наибольшую удельную катодную ёмкость на первом цикле продемонстрировал образец, полученный термообработкой при 700°C в течение 12 часов – $44 \text{ mA} \times \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Причины недостижимости теоретического уровня удельной разрядной ёмкости ($148 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) и ее деградации связываются нами с особенностями кристаллической структуры и с повышением омического сопротивления на границе электродный материал/электролит соответственно. Диффузионные стадии электродных процессов извлечения лития из данного материала и обратного внедрения характеризуются значениями коэффициента диффузии, умеренными для твердых ионных проводников.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, катодный материал, ванадат(V) кобальта(II)-лития, LiCoVO_4

High-voltage Cathode Material Based on LiCoVO_4 for Lithium-Ion Battery: Development and Research

Kirill S. Rybakov, <https://orcid.org/0000-0003-4821-2910>, rybakov-ks@ya.ru
Arseni V. Ushakov[✉], <https://orcid.org/0000-0003-0495-7750>, arsenivushakov@ya.ru

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

Received: 02.04.2019 / Accepted: 05.05.2019 / Published online: 24.06.2019

This paper discusses the prospects for developing a cathode material based on the cobalt(II)-lithium vanadate(V) (LiCoVO_4) for a lithium-ion battery, an approach to its preparation and features of the electrochemical behavior.

We obtained LiCoVO_4 using solid-phase synthesis technology with preliminary mechanical activation of the mixture of starting materials. The highest specific cathode capacity in the first cycle was demonstrated by the sample obtained by heat treatment at 700°C for 12 hours – $44 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. The reasons for the unattainability of the theoretical level of the specific discharge capacity ($148 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$) and for its degradation are associated with the features of the crystal structure and the increase in the ohmic resistance at the interface of the electrode material/electrolyte, respectively. The diffusion stages of electrode processes for the extraction of lithium from this material and its reverse insertion are characterized by the values of the diffusion coefficient, moderate for the solid ionic conductors.

Keywords: lithium-ion battery, cathode material, cobalt(II)-lithium vanadate(V), LiCoVO_4 .

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-90-104>

ВВЕДЕНИЕ

Аккумулирующие энергию устройства на основе литий-ионных систем широко

охватили область портативной электроники и продолжают охватывать все большее количество других областей и направлений, в том числе замещая другие традиционные энерго-

аккумулирующие устройства. Это обусловлено тем, что данные системы являются самыми энергоёмкими и энергоэффективными в сравнении с другими типами коммерчески реализованных энергоаккумулирующих систем. Параллельно с укреплением применения в разных областях расширяются требования, предъявляемые к характеристикам этих устройств. Величины рабочего напряжения и удельной зарядной/разрядной ёмкости, в совокупности определяющие уровень удельной энергии, являются наиболее важными электрическими характеристиками, обосновывающими сферу конечного применения источника тока. Данные параметры, в первую очередь, определяются рабочим потенциалом и удельной ёмкостью именно катодных материалов, поэтому совершенствование существующих и разработка новых электроположительных материалов является весьма актуальной задачей.

Ванадат(V) кобальта(II)-лития (LiCoVO_4) является привлекательным катодным материалом для литий-аккумулирующих источников тока, поскольку данный сложный оксид способен к обратимой деинтеркаляции ионов лития без значительного изменения кристаллической структуры при необычно высоком потенциале 4.2 В относительно металлического лития (это значение больше, чем у большинства коммерчески реализованных на сегодняшний день катодных материалов), а теоретическое значение удельной ёмкости для него составляет вполне приемлемые $148 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Использование данного материала при полностью реализованных теоретических возможностях в качестве катода литий-ионного аккумулятора позволило бы значительно увеличить его удельные энергетические характеристики.

LiCoVO_4 имеет структуру инвертированной шпинели (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) с параметром элементарной ячейки $(8.2785 \pm 0.0003) \text{ \AA}$ [1, 2]. Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало, что степени окисления кобальта и ванадия составляют +2 и +5 соответственно [3]. На основа-

нии магнитных измерений было установлено, что ионы лития статистически занимают половину октаэдрических позиций ($16d$), а ионы кобальта и ванадия статистически делят и занимают как октаэдрические ($16d$), так и тетраэдрические ($8a$) позиции, что соответствует структуре обращенной шпинели. Кристаллохимическая формула шпинели ванадата(V) кобальта(II)-лития, согласно [4], может быть записана как $(\text{V}_{0.7}^{5+}\text{Co}_{0.3}^{2+})_{8a}(\text{Li}_{1.0}\text{V}_{0.3}^{5+}\text{Co}_{0.7}^{2+})_{16d}\text{O}_4^{2-}$ (рис. 1).

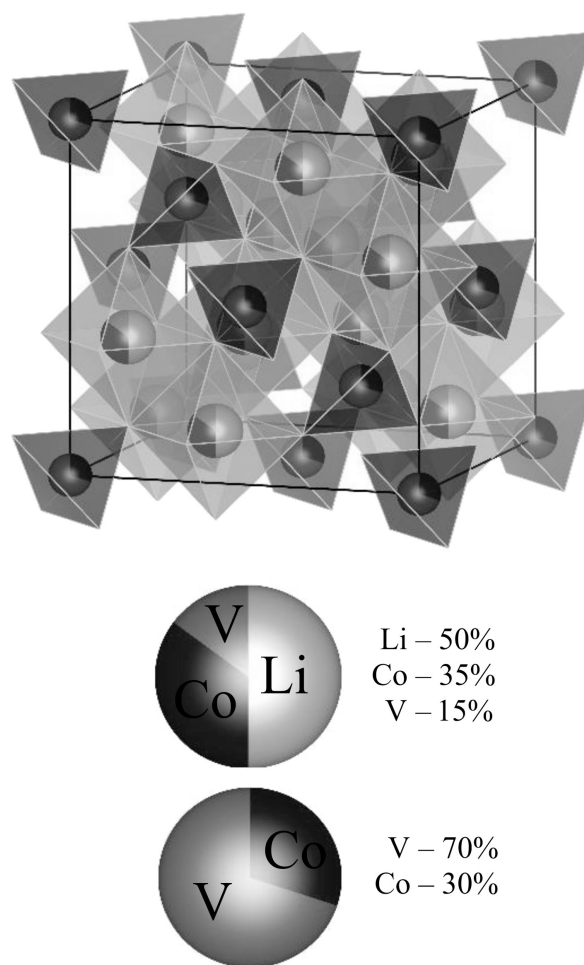


Рис. 1. Представление кристаллической структуры LiCoVO_4 в форме полиэдров по параметрам структуры [4]

Fig. 1. Graphic representation of the crystal structure of LiCoVO_4 in polyhedra form using lattice constants [4]

В качестве наиболее распространенного способа получения LiCoVO_4 (табл. 1) можно выделить твердофазный. Проведение синте-

за при высоких температурах позволяет преодолеть низкую реакционную способность исходных веществ. Тем не менее, создание подобных условий не гарантирует то, что исходные твердые фазы полностью прореагируют друг с другом или не произойдет образование вторичных фаз. При высоких температурах очень трудно управлять отдельными стадиями твердофазного процесса, поэтому зачастую возникает ситуация, при которой стадия роста кристаллитов начинает преобладать над стадией их образования. Как следствие, это приводит к их укрупнению,

что в дальнейшем плохо сказывается на электрохимических свойствах материала. Данной проблемы можно избежать, предварительно используя низкотемпературные золь-гель подход [5] или механическую активацию [6] применительно к смеси исходных веществ. При этом улучшаются условия протекания гетерогенной реакции за счет увеличения эффективной площади контакта реагирующих фаз.

В табл. 2 представлены условия и результаты электрохимических испытаний LiCoVO_4 , а именно: нижние и верхние гра-

Таблица 1 / Table 1

Некоторые подходы для получения LiCoVO_4
Some approaches for synthesis of LiCoVO_4

№ п/п	Реакция, исходные вещества	Условия реакции	Ссылка
1 ^a	$\text{LiVO}_3 + \text{CoC}_2\text{O}_4$	500°C, 7 сут	[7]
2 ^a	$3\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Co}_3\text{O}_4 + 3\text{V}_2\text{O}_5$	650°C, 18 ч	[5]
3 ^a	$2\text{LiCoO}_2 + \text{V}_2\text{O}_3$	700°C, 2 ч	[8]
4 ^b	$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{VO}_3$	400°C, 192 ч или 500°C, 48 ч	[5]
5 ^a	$2\text{LiCoO}_2 + \text{V}_2\text{O}_3$ или V_2O_5	700°C, 1 ч	[9]
6 ^a	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Co}(\text{Ac})_2 + \text{NH}_4\text{VO}_3$	450°C, 4 ч	[10]
7 ^b	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{CoCO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3$ Лимонная кислота в качестве комплексообразователя	500°C, 2 ч	[11]
8 ^b	$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{VO}_3$ Растворили в 99.7% изопропанол	150°C 10–360 ч 300–500°C 6 ч	[12]
9 ^b	$\text{LiNO}_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{VO}_3$ Лимонная кислота в качестве комплексообразователя с последующим добавлением мочевины	500°C, 5 ч	[13]
10 ^b	$\text{LiNO}_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{VO}_3$ Лимонная кислота в качестве комплексообразователя	520°C, 6 ч	[3]

Примечание. ^a – высокотемпературный твердофазный синтез, ^b – низкотемпературный золь-гель подход в сочетании с последующей термообработкой.

ницы потенциалов при циклировании, ток заряда/разряда и величины удельной зарядной и разрядной ёмкости на первом цикле. Исходя из этих данных можно сделать вывод, что ни один из представленных в табл. 2 подходов к синтезу LiCoVO_4 не позволяет получить электродный материал с приемлемыми электрохимическими характеристиками. Можно также сделать вывод, что не существует явной корреляции между используемыми реагентами, режимами их подготовки к высокотемпературной стадии получения, условиями их взаимодействия и электрохимическими параметрами, а причина недостижимости теоретического уровня удельной ёмкости связана с ограничениями, которые накладывает сама структура LiCoVO_4 . Возможно, эти ограничения связаны со структурной недоступностью определенной части ионов лития вследствие отсутствия в кристаллической структуре необходимой системы пустот и каналов, которая смогла бы обеспечить полное извлечение ионов лития и, как итог, полную реализацию теоретической удельной ёмкости.

В работах [8, 17, 18] как раз показано, что основным недостатком этого материала являются низкая ионная и электронная проводимости. Поэтому авторы [14–16] осуществили модификацию данного материала пу-

тем легирования фазы чистого ванадата(V) кобальта(II)-лития металлами с близкими значениями ионного радиуса к ионному радиусу кобальта для возможного улучшения электрохимических свойств. В качестве легирующих добавок использовали такие металлы, как Mn, Cr, Fe, Cu, Ni. Оказалось, что модифицированный LiCoVO_4 обладает более высокими значениями удельной ёмкости и лучшей циклируемостью (табл.2). Улучшение электрохимического поведения связывают с увеличением электронной проводимости в результате частичного замещения кобальта допантом.

Существующие на сегодняшний день подходы получения ванадата(V) кобальта(II)-лития не обеспечивают синтез данного материала с необходимым уровнем электрохимических свойств. В настоящий момент это ограничивает внедрение данного материала в состав литий-аккумулирующих систем.

В данной работе представлены результаты апробации ранее не использованного подхода для получения LiCoVO_4 , а также результаты электрохимических исследований полученного материала. В качестве способа получения данного материала использовался твердофазный синтез с предварительной механической активацией, так как он имеет ряд преимуществ по сравнению с классиче-

Таблица 2 / Table 2

Обзор электрохимических характеристик
Overview of electrochemical characteristics

№	Режим	Ёмкость заряда, мА·ч/г	Ёмкость разряда, мА·ч/г	Допирование, модификация	Ссылка
1	3.0–4.5В, 0.1С	65–99	33–64	–	[5] ^a
2	3.0–4.5В, 0.1С	50–101	29–71	–	[5] ^b
3	3.0–4.5В, 0.1С	63	40	–	[9]
4	2.8–4.5В, 0.1С	67	59	–	[3]
5	3.0–4.5В, 0.2С	98	76	Fe, Cr, Cu	[14]
6	2.0–4.6В, 0.1С	134	78	Mn	[15]
7	3.0–4.5В, 0.2С	110	76	Fe + Al ₂ O ₃	[16]

Примечание. ^{a,b} – данные для образцов, полученных по жидкофазной или полностью твердофазной методикам соответственно. Диапазон значений ёмкости соответствует испытаниям, проведенным в макетах с разными электролитами.

ским твердофазным синтезом, а также обеспечивает максимальную степень взаимодействия исходных веществ при сравнительно невысоких температурном и временном факторах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез LiCoVO_4

При синтезе таких фаз, как LiCoVO_4 , исходными веществами обычно являются оксиды или термически разлагаемые до оксидов соединения, такие как карбонаты, гидроксиды, ацетаты, оксалаты, нитраты, сульфаты металлов (в том числе соответствующие кристаллогидраты), входящих в интересующий продукт [6]. Использование соединений с органической составляющей большой молярной массы должно благоприятствовать получению дисперсного продукта, так как при термоллизе этих соединений происходит сильное уменьшение молярного объема конденсированной фазы с удалением продуктов термоллиза в форме газов. Опираясь на приведенные выше доводы, мы выбрали следующие реагенты для синтеза: Li_2CO_3 , V_2O_5 , $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Гомогенизация смеси исходных веществ осуществлялась посредством механической активации в жидкой органической дисперсионной среде. Применение жидкой дисперсионной среды преследовало задачу повышения эффективности механической обработки за счет ожидаемого снижения поверхностной прочности твердых частиц (эффекта Ребиндера). Исходные вещества Li_2CO_3 («хч», «Завод редких металлов», Россия), V_2O_5 («чда», «Химреактивснаб», Россия), $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ («ч», «Химреактивснаб», Россия) в стехиометрическом соотношении помещались в размольный стакан планетарной мельницы с мелющими телами (стальные шарики диаметром 6 мм) и заливались органическим растворителем (ацетоном). В отдельных случаях легирование целевого продукта подразумевало частичную замену ацетата кобальта на соответствующее количество

$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ («чда», «Химреактивснаб», Россия), $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ («ч», Первоуральск, Россия) или $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («чда», НПФ «Кристалл», Россия). Механическая обработка проводилась при комнатной температуре в планетарной мельнице-активаторе АГО-2 при частоте вращения водила $560 \text{ об.} \cdot \text{мин}^{-1}$ в течение 20 минут. По меркам элементного анализа, выполненного с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-720HS (Shimadzu, Япония), примененная обработка не приводит к загрязнению реакционной смеси материалом мелющих тел.

После механической обработки ацетон отгонялся на воздухе при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение часа. Подготовленная смесь помещалась в фарфоровую лодочку для сжигания и затем в трубчатую печь. Нагрев реакционной смеси осуществлялся со скоростью $10^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ до основной температуры, которая для разных опытов варьировалась от 600 до 800°C , с 6–12 часовой выдержкой при этой температуре. В условиях нашего опыта варьируемыми параметрами были температура и длительность отжига, поскольку именно они являются ключевыми факторами, определяющими конечную химическую и гранулометрическую однородность интересующей нас фазы LiCoVO_4 . В качестве реакционной атмосферы использовался как аргон, так и воздух. Контроль выхода целевого продукта осуществлялся посредством определения массы реакционной системы до и после термообработки взвешиванием на аналитических весах HTR-80CE (ViBRA, Япония) с неопределенностью $\pm 0.1 \text{ мг}$.

Фазовый состав и морфология конечного продукта определялись рентгенофазовым анализом (РФА) и сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) соответственно. Регистрация дифрактограмм осуществлялась со скоростью $2^\circ \cdot \text{мин}^{-1}$, шагом 0.01° с применением $\text{CuK}\alpha$ излучения на дифрактометре Empyrean (Panalytical, Нидерланды). Обработка дифрактограмм осуществлялась при помощи инструментов программы

WinPLOTR пакета FullProf. Учет возможной систематической ошибки в определении межплоскостного расстояния осуществлялся экстраполяцией параметра решетки к нулевому значению функции Нельсона – Райли [19]:

$$F(\theta) = \frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta},$$

где θ – угол, соответствующий пику анализируемой фазы на дифрактограмме, рад.

При качественном определении фазового состава применялись базы данных PDF-2 и PDF-4. Полуколичественный анализ был выполнен путем определения соотношения интегральных интенсивностей всех рефлексов присутствующих фаз в образце. СЭМ выполнена на автоэмиссионном электронном микроскопе TESCAN MIRA 2 LMU (TESCAN, Чехия).

Изготовление рабочего электрода

Образец (LiCoVO_4), электропроводную добавку (ацетиленовую сажу), связующее (поливинилиденфторид, PVDF, в форме 3.00 мас.% раствора в N-метилпирролидоне) взвешивали с массовым соотношением составляющих композита LiCoVO_4 : сажа : PVDF – 80.0 : 10.0 : 10.0. Гомогенизацию суспензии проводили в ультразвуковой ванне CD-4810 (CODYSON, Китай) при частоте 28 кГц в течение 15 минут. Полученную массу наносили на алюминиевые пластины, предварительно протравленные водным раствором щелочи и многократно промытые дистиллированной водой. После намазки данные заготовки сушили на воздухе в течение 12 часов при температуре 120°C. Затем осуществляли прокатку электродов на вальцах ВП-6. Уровень нанесения активного материала (образца) на токоотвод составлял 3.0–4.0 мг·см⁻²

Электрохимические измерения

Электрохимические исследования полученных образцов осуществляли методом гальваностатического циклирования

и методом циклической вольтамперометрии в герметичных стеклянных трехэлектродных ячейках. В качестве рабочего электрода использовался композит на основе LiCoVO_4 , а в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения – металлический литий. Все электрохимические измерения проводились в электролите, представляющем собой 0.67М раствор хлората(VII) лития LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (с объемным соотношением 7 : 3).

Проведение электрохимических измерений осуществлялось в суховоздушном термостате ТС-1/80 СПУ («Смоленское СКТБ СПУ», Россия) при температуре $(30 \pm 0.5)^\circ\text{C}$.

Гальваностатическое циклирование проводилось с использованием восьмиканального разрядно-зарядного модуля СТ-4008–10V10mA-164 с блоком управления СТ–ZWJ–4S–T (Neware, Китай). Ток определялся в соответствии с нормированной величиной 0.1С и задавался с дискретностью 1 мкА. Измерения методом циклической вольтамперометрии выполняли на многоканальном потенциостате Р-20Х8 («Элинс», Россия), скорость развертки потенциала от цикла к циклу уменьшалась от 1 до 0.05 мВ/с. Измерения осуществлялись в диапазоне потенциалов от 3 до 4.5 В отн. $\text{Li}^+|\text{Li}$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ и анализ морфологии продуктов термообработки

Фазовый состав и морфология частиц электродного материала являются характеристиками, от которых зависит функциональное поведение этого материала. Первичными характеристиками активной фазы в составе функционального материала являются параметры решетки. В табл. 3 приведены результаты определения параметра решетки по данным РФА для кубической шпинели, рассматриваемой в качестве активной фазы в составе материалов, полученных в разных режимах термообработки.

Таблица 3 / Table 3

Параметры кристаллической решетки, определенные методом РФА для различных образцов и их электрохимические свойства

Parameters of the crystal lattice determined by the XRF method for various samples and their electrochemical properties

Формула по закладке и идентификатор образца	Условия термообработки, t , °С; τ , часы	Атмосфера	Параметр решетки*, Å	Удельная катодная ёмкость, $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$	
				1-й цикл	10-й цикл
$\text{LiCoVO}_4 - 1$	700; 6	Аргон	8.381 ± 0.010	–	–
$\text{LiCoVO}_4 - 2$	700; 10	Воздух	8.2792 ± 0.0013	41	23
$\text{LiCoVO}_4 - 3$	750; 10		8.287 ± 0.006	28	17
$\text{LiCoVO}_4 - 4$	800; 10		8.273 ± 0.008	33	22
$\text{LiCoVO}_4 - 5$	700; 12		8.2774 ± 0.0004	44	28
$\text{LiCoVO}_4 - 6$	700; 8		8.2771 ± 0.0008	39	23
$\text{LiCoVO}_4 - 7$	700; 1		–	35	7
$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{VO}_4 - 8$	700; 12		8.2808 ± 0.0010	35	7
$\text{LiCo}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{VO}_4 - 9$	700; 12		8.297 ± 0.006	24	6
$\text{LiCo}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{VO}_4 - 10$	700; 2		–	25	15
$\text{LiCo}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{VO}_4 - 11$	700; 12		–	30	16
$\text{LiCo}_{0.94}\text{Cr}_{0.06}\text{VO}_4 - 12$	700; 12		8.2600 ± 0.0005	31	21
$\text{LiCo}_{0.88}\text{Cr}_{0.12}\text{VO}_4 - 13$	700; 12		8.2626 ± 0.0009	15	8
$\text{LiCo}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{VO}_4 - 14$	700; 12		8.2613 ± 0.0003	39	23
$\text{LiCo}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}\text{VO}_4 - 15$	700; 12		8.2780 ± 0.0003	35	24

*Для параметра решетки как случайной величины приводится оценка математического ожидания (среднее значение) с предельной неопределенностью этой оценки при уровне значимости 5%.

На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов, полученных при разных условиях термообработки в воздушной атмосфере. Рентгенофазовым анализом установлено, что во всех образцах основной фазой является LiCoVO_4 (PDF № 38-1396), а в качестве примесных выступают Co_3O_4 (PDF № 42-1476) и LiCoO_2 (PDF № 44-0145).

Полученные в среде аргона образцы характеризуются большим содержанием и других примесных фаз, а именно оксидов ванадия(III) и (IV). Мы связываем это с тем, что при малом парциальном давлении кислорода происходит частичное восстановление ванадия(V) продуктами пиролиза ацетата кобальта или со смещением равновесия в сторону продуктов термического разложения V_2O_5 :



Фазовый состав продукта с увеличением температуры и времени термообработки в воздушной атмосфере качественно не изменяется. Однако увеличение длительности отжига соответствует увеличению интенсивности дифракционных пиков LiCoVO_4 относительно пиков других фаз, и это указывает на благоприятное изменение соотношения между количествами целевой и примесных фаз.

Узкие и высокие дифракционные пики, соответствующие LiCoVO_4 , свидетельствуют о том, что данная фаза хорошо окристаллизована и однородна по параметрам решетки.

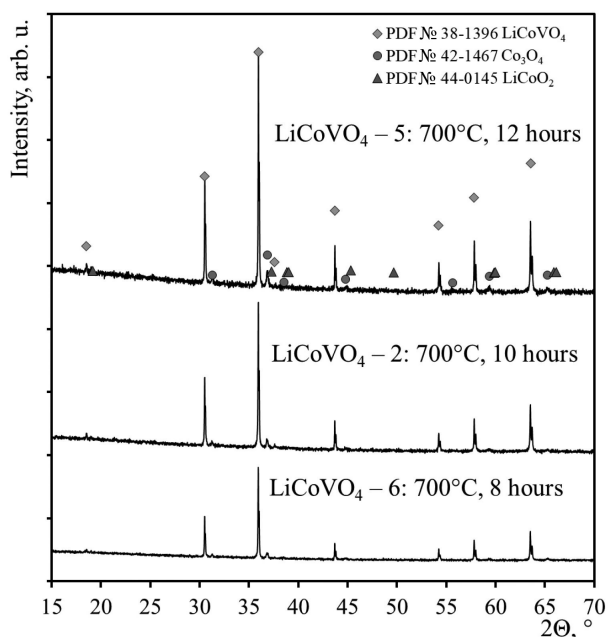


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, отличающихся между собой условиями синтеза

Fig. 2. X-ray patterns of samples differing from each other by the synthesis conditions

Параметр решетки образца, полученного в атмосфере аргона, существенно больше, чем для образцов, полученных в воздушной атмосфере, и его распределение как случайной величины характеризуется наибольшим разбросом (наибольшей дисперсией). Для образцов, полученных в атмосфере воздуха в интервале температур (700–800)°C и длительности термообработки (8–12) ч, средние значения параметров решетки статистически неразличимы, при этом дисперсия параметра заметно возрастает при увеличении температуры синтеза рассматриваемого образца. (Установление неравенства дисперсий осуществлялось с применением статистического F -критерия. Заключение о различии дисперсий можно принять с вероятностью ошибки 0.013%, для образцов, полученных при температурах 700 и 750°C, или 15% для образцов, полученных при 750 и 800°C).

Сравнение рентгенограмм легированных образцов (рис. 3) с рентгенограммой для немодифицированного ванадата(V) кобальта(II)-лития показало, что фазы, относящиеся к соединениям марганца, отсутствуют. Можно полагать, что произо-

шло встраивание Mn в структуру шпинели. Введение марганца приводит к увеличению среднего значения параметра решетки до (8.297 ± 0.006) Å для образца с составом $\text{LiCo}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{VO}_4$ (по закладке) с одновременным увеличением дисперсии этой величины (см. табл. 3), а введение Cr, Fe привело к уменьшению параметра элементарной ячейки. Примечательно, что образец с закладываемым составом $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{VO}_4$ характеризуется наибольшей фазовой чистотой в отношении целевой фазы шпинели, а образец $\text{LiCo}_{0.88}\text{Cr}_{0.12}\text{VO}_4$ характеризуется содержанием фаз шпинели LiCoVO_4 и примесной фазы Li_3VO_4 [01-073-6058], не позволяющим выбрать среди них основную. Железосодержащие образцы и $\text{LiCo}_{0.94}\text{Cr}_{0.06}\text{VO}_4$ помимо целевой фазы LiCoVO_4 содержат в своем составе незначительное количество примесных фаз в виде Fe_2O_3 [98-018-3969] или

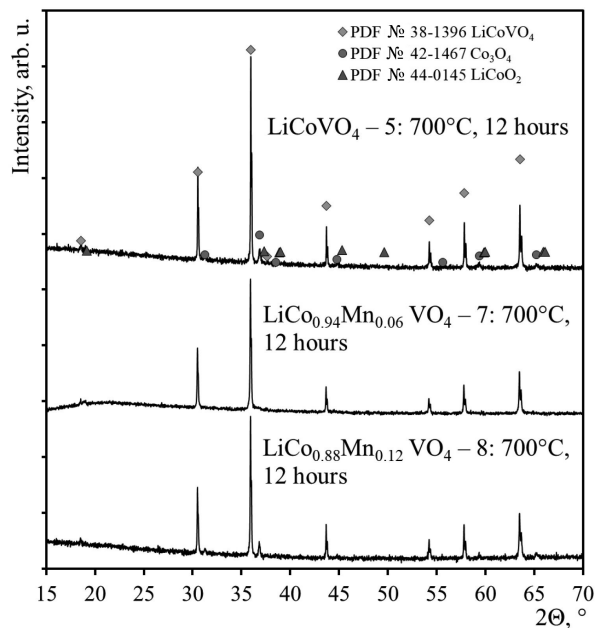


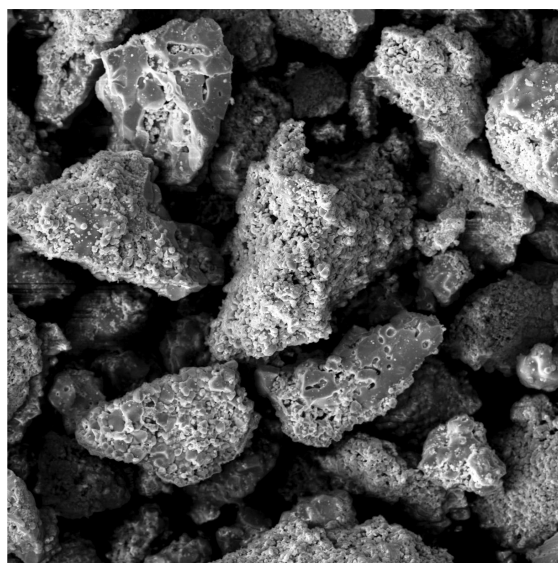
Рис. 3. Рентгенограммы образцов с наличием легирующей добавки и без нее

Fig. 3. X-ray patterns of samples with dopant and without it

Cr_2O_3 [00-059-0308] соответственно, поэтому в отношении данных образцов нельзя сделать заключение о факте легирования

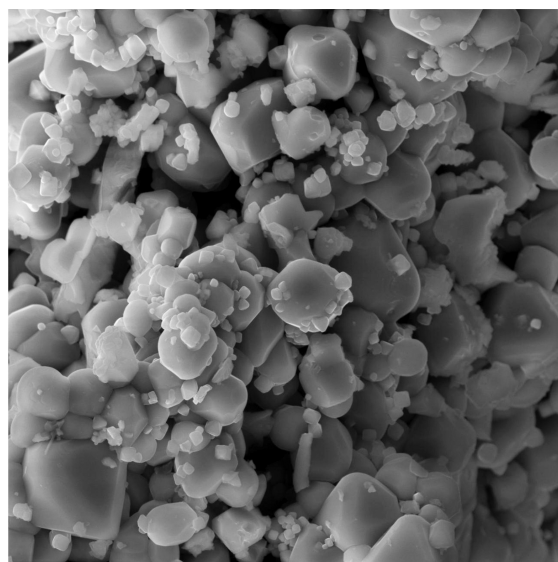
На рис. 4 представлены микрофотографии порошка LiCoVO_4 , полученные мето-

дом сканирующей электронной микроскопии. При умеренном разрешении (рис. 4, а) видно, что образец представляет из себя агрегаты, средний размер которых составляет 100 мкм. Увеличение разрешения (рис. 4, б) показывает, что агрегаты состоят из зерен, размер которых не превышает 10 мкм.



100 μm

a/a



10 μm

b/b

Рис. 4. Микрофотографии СЭМ порошка $\text{LiCoVO}_4\text{-5}$ ($t = 700^\circ\text{C}$, $\tau = 12$ ч, воздушная атмосфера) при разном разрешении

Fig. 4. SEM images of $\text{LiCoVO}_4\text{-5}$ ($t = 700^\circ\text{C}$, $\tau = 12$ h, air) powder at different spatial resolution

Влияние температуры и длительности термообработки реакционной системы на электрохимические свойства продукта

Поскольку основным направлением разработки является получение материала на основе LiCoVO_4 с необходимым уровнем электрохимических свойств, а не чистой фазы, основным критерием сравнения образцов являлось именно их электрохимическое поведение. Впоследствии для возможности воспроизведения функциональных характеристик материала при синтезе на другом оборудовании электрохимическое поведение следует сопоставлять с фазовой однородностью продукта.

Для выяснения зависимости между условиями высокотемпературного твердофазного синтеза в механически активированной системе и электрохимическими характеристиками был осуществлен ряд синтезов различной длительности при различных температурах. Электрохимические свойства материалов, полученных при разных режимах термообработки, представлены в табл. 3. Максимальное значение удельной разрядной (катодной) ёмкости было зарегистрировано для образца, полученного отжигом при 700°C в течение 12 ч и составило $44 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ (рис. 5, а).

Форма кривых заряда и разряда является типичной для всех синтезированных образцов. На анодных и катодных кривых присутствует продолжительный участок замедленного изменения потенциала в области 4.0–4.3 В отн. Li^+/Li , определяющий величину накопленного или отданного заряда. Первый анодный полуцикл сопровождается необратимыми побочными процессами, проявляющимися в малой кулоновской эффективности на первом цикле. Возможно, это связано с окислением компонентов электролита и формированием на поверхности частиц LiCoVO_4 пленки, представляющей собой нерастворимые продукты окисления, на последующих циклах препятствующей прямому контакту катода и электролита и тормозящей окисление электролита. На втором цикле происходит существен-

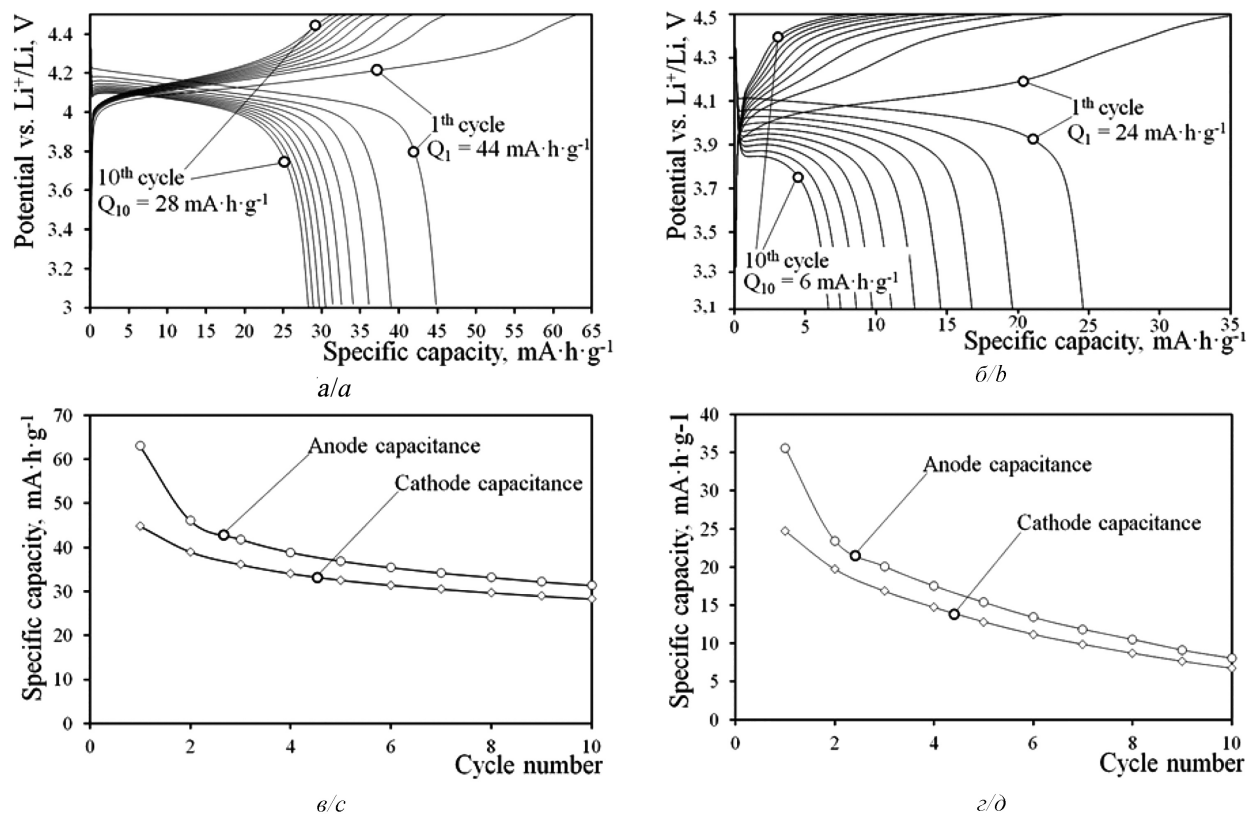


Рис. 5. Электрохимическое поведение электродных материалов LiCoVO_4-5 (а, в) и $\text{LiCo}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{VO}_4-9$ (б, г), полученных термообработкой при 700°C в течение 12 ч в воздушной атмосфере. Представлены кривые гальваностатического заряда и разряда (а, б), зависимости анодной и катодной удельных ёмкостей от номера цикла (в, г)

Fig. 5. Electrochemical behavior of LiCoVO_4-5 (a, c) and $\text{LiCo}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{VO}_4-9$ (b, d) electrode materials obtained by heat treatment at 700°C during 12 h in air. The curves of galvanostatic charge and discharge (a, b), dependences of the anodic and cathodic specific capacities on the cycle number (c, d) are presented

ное уменьшение удельной разрядной ёмкости; на всех последующих циклах наблюдаем продолжающееся, но уже замедленное снижение удельной разрядной ёмкости (рис. 5, в).

Выявление причины снижения ёмкости от цикла к циклу в дальнейшем будет способствовать выработке направления исследований для ее устранения. Для установления причины деградации электрода в процессе циклирования был использован один из наиболее простых и доступных методов диагностики, а именно: построение гальваностатических зарядных и разрядных кривых в нормированном виде и выявление изменения формы нормированных кривых от цикла к циклу [20]. Если дегра-

дация обусловлена потерей активного вещества, все нормированные кривые совпадают. В случае, когда деградация связана с образованием изолирующих поверхностных пленок, нормированные кривые смещаются по оси потенциалов. При структурных изменениях происходит качественное изменение формы гальваностатических кривых.

Анализ нормированных кривых (рис. 6) показал, что сохранение формы кривых свидетельствует о неизменности механизма внедрения лития в ванадат(V) кобальта(II)-лития, а уменьшение ёмкости связано с возрастанием омического сопротивления в результате образования пассивных пленок на поверхности шпинели.

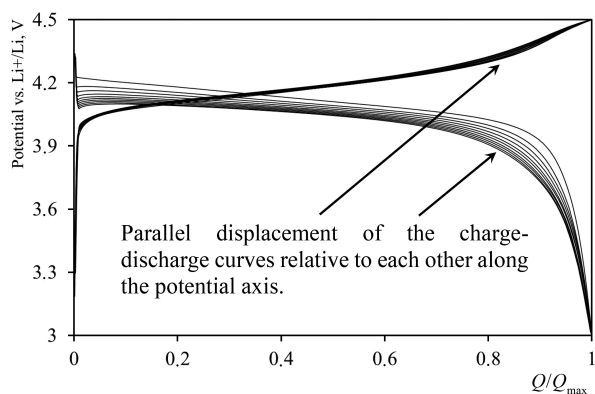


Рис. 6. Кривые гальваностатического заряда/разряда $\text{LiCoVO}_4\text{-5}$ ($t = 700^\circ\text{C}$, $\tau = 12$ ч) в нормированном виде

Fig. 6. Curves of galvanostatic charge/discharge of $\text{LiCoVO}_4\text{-5}$ ($t = 700^\circ\text{C}$, $\tau = 12$ h) in normalized form

Для образца с лучшими электрохимическими характеристиками стабилизация происходит при больших значениях удельной ёмкости, что указывает на более высокую структурную стабильность данного образца при инетркаляции/деинетркаляции лития или же на образование пассивных плёнок меньшей толщины. Частичное замещение кобальта на марганец, хром или железо в условиях, приведенных в табл. 3, не позволило положительно повлиять на электрохимическое поведение данного материала, а в ряде случаев и вовсе ухудшило его (см. рис. 5, б, г). Образцы, содержащие марганец, имеют отличную от всех остальных форму зарядной кривой с заметным участком замедленного изменения потенциала выше 4.3 В, дополнительного к соответствующему для нелегированного LiCoVO_4 , что свидетельствует о вовлечении в электрохимический процесс помимо ионов кобальта и ионов марганца в составе шпинели. Железо- и хромсодержащие образцы качественно имеют такую же форму гальваностатической кривой, что и у немодифицированных образцов, это говорит о том, что соответствующие примеси не принимают значимого участия в электродном процессе.

Сопоставление данных электрохимических и дифракционных измерений с температурой и длительностью отжига (см. табл. 3) позволяет заключить, что суще-

ственных корреляций между условиями синтеза и электрохимическими параметрами нет: для образцов нелегированного LiCoVO_4 , отличающихся условиями термообработки в диапазонах температуры (700–800°C) и длительности (1–12 ч), начальная удельная ёмкость составляет значение от 28 до 44 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ без явной тенденции к монотонному возрастанию или убыванию при монотонном изменении параметров термообработки.

Вместе с тем некоторые тенденции, определяющие изменение электрохимического поведения в серии рассмотренных материалов на основе LiCoVO_4 , все же присутствуют.

Увеличение доли активной фазы кубической шпинели LiCoVO_4 в составе материала, увеличение ее кристалличности в пределах группы, представленной легированными марганцем и нелегированными образцами, соответствует увеличению начальной удельной ёмкости электродного материала. Это заключение можно сделать на основе приведенных выше сведений о фазовом составе образцов и в соответствии с данными табл. 3 и рис. 2, 3.

В пределах каждой из групп, представленных нелегированными образцами или образцами, полученными закладкой одного из заместителей (Mn, Fe или Cr), увеличению начальной удельной ёмкости соответствует уменьшение параметров решетки (см. табл. 3).

Удельная катодная ёмкость, большая или равная 35 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, наблюдается преимущественно для образцов, характеризующихся неопределенностью параметра решетки, меньшей 0.001 Å. Так, в соответствии с данными табл. 3, из семи образцов, неопределенность параметра решетки основной фазы которых удовлетворяет обозначенному критерию (образцы 5–8 и 12–15), пять характеризуются удельной ёмкостью, большей или равной 35 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$; правило нарушается для хромсодержащих образцов. Из шести случаев удельной ёмкости ≥ 35 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ (образцы 2, 5–8, 14, 15) только одному слу-

чаю соответствует неопределенность $\Delta a = 0.0013 \text{ \AA}$.

Таким образом, с улучшением электрохимического поведения связаны: увеличение фазовой чистоты продукта, уменьшение параметра решетки a основной фазы, уменьшение дисперсии распределения этого параметра по данным для разных пиков дифрактограммы.

Характеристика электродных процессов

Циклическая вольтамперометрия (ЦВ) является полезным электрохимическим инструментом для определения характеристик электродной реакции. На рис. 7 представлена характерная для LiCoVO_4 циклическая вольтамперная кривая, показывающая при первом сканировании один широкий пик окисления при 4.4 В, который соответствует окислению кобальта $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + e^-$ и, соответственно, переходу кобальта из октаэдрической позиции в тетраэдрическую, и один широкий пик восстановления при 3.7 В, соответствующий обратному переходу $\text{Co}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$. Небольшое относительное смещение потенциалов анодного и катодного пиков, а также соответствие ёмкости анодного и катодного полуциклов при уменьшении скорости развертки потенциала указывает на хорошую обратимость деинтеркалирования ионов Li^+ из LiCoVO_4 .

Высоты пика окисления и пика восстановления, а также расстояние между пиками противоположных процессов по шкале потенциалов уменьшаются с уменьшением скорости развертки потенциала. Это говорит о том, что среди возможных диффузионного и кинетического торможения исследуемого электродного процесса однозначно выделить лимитирующую стадию затруднительно: стадия диффузии ионов лития и стадия разряда-ионизации в сопоставимой друг с другом степени влияют на скорость всего процесса.

Для рассматриваемого материала наблюдается близкая к линейной зависимость

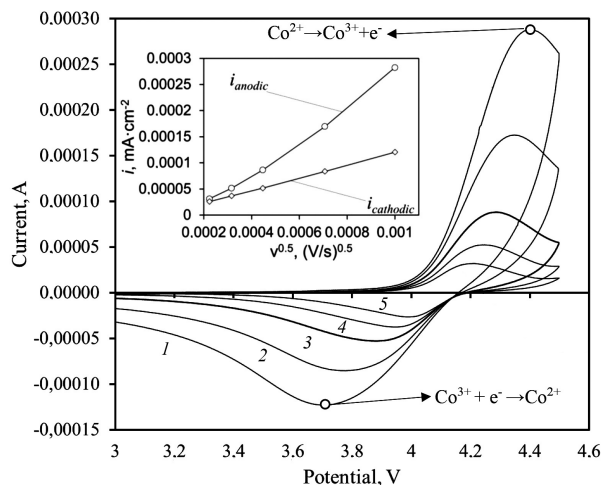


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы $\text{LiCoVO}_4\text{-5}$ ($t = 700^\circ\text{C}$, $\tau = 12 \text{ ч}$), мВ/с: 1 – 1, 2 – 0.5, 3 – 0.2, 4 – 0.1, 5 – 0.05. Вставка – зависимость плотности тока пика от скорости развертки потенциала в линеаризованных координатах

Fig. 7. Cyclic voltammograms of $\text{LiCoVO}_4\text{-5}$ ($t = 700^\circ\text{C}$, $\tau = 12 \text{ h}$), mV/s: 1 – 1, 2 – 0.5, 3 – 0.2, 4 – 0.1, 5 – 0.05. Insertion – dependence of specific peak current vs. potential sweep rate in linearized coordinates

величины плотности тока катодного и анодного пиков от корня квадратного из скорости развертки потенциала (вставка на рис. 7), для интерпретации этой зависимости применяем модель Рэндлса – Шевчика:

$$i_p = 0.4463 v^{1/2} \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} c_0 D^{1/2},$$

где i_p – плотность тока катодного пика, $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; v – скорость поляризации, $\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$; n – число электронов, участвующих в процессе; $F = 96485.34$ – постоянная Фарадея, $\text{Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$; $R = 8.314$ – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$; T – абсолютная температура, К ; c_0 – начальная концентрация электроактивных частиц, $\text{моль}\cdot\text{см}^{-3}$; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$.

Электроактивными частицами в рассматриваемой модели при интерпретации анодных пиков следует полагать ионы лития, доступные для извлечения из фазы шпинели, при интерпретации катодных пиков – вакансии для ионов лития, доступные для внедрения в них лития. Начальную концентрацию электроактивных частиц в рассматриваемой

фазе можно оценить по формуле:

$$c_0 = n(\text{Li}) \cdot \frac{\rho}{M},$$

где $n(\text{Li}) = 1$ – число атомов лития, входящих на формульную единицу LiCoVO_4 ; $\rho = 4.234$ – плотность фазы LiCoVO_4 [1], $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$; $M = 180.81$ – молярная масса LiCoVO_4 , $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$

Оцененные значения коэффициента диффузии для катодного и анодного направлений составили умеренные для твердых ионных проводников значения $D_{\text{кат}} = 3.7 \times 10^{-13} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ и $D_{\text{ан}} = 2.8 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ соответственно. Первое значение можно полагать характеризующим восстановленную форму электродного материала, второе – окисленную.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ванадат(V) кобальта(II)-лития был успешно получен высокотемпературным твердофазным взаимодействием с предварительной механической активацией смеси исходных веществ, что было подтверждено рентгенофазовым анализом.

Электрохимическое функционирование данного материала в области потенциалов от 3 до 4.5 В обнаруживает основной участок замедленного изменения потенциала, происходящий на 4.2 В. Однако ввиду структурных особенностей данного материала, в первую

очередь из-за низких ионной и электронной проводимостей, это функционирование связано с ограничениями в демонстрируемой удельной ёмкости и стабильности циклирования. Наибольшую удельную катодную ёмкость на первом цикле продемонстрировал образец, полученный термообработкой при 700°C в течение 12 часов – 44 мА·ч/г. Модификация марганцем, хромом и железом при сохранении режима термообработки не позволила положительно повлиять на электрохимические характеристики.

Для электродной реакции извлечения лития из LiCoVO_4 и его обратного внедрения характерен смешанный контроль. Скорость реакции в сопоставимой степени определяется кинетикой стадий переноса заряда и массопереноса. Диффузионная стадия процессов интеркаляции/деинтеркаляции лития характеризуется умеренными для твердых ионных проводников значениями коэффициентов диффузии $D_{\text{кат}} = 3.7 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ и $D_{\text{ан}} = 2.8 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$.

Использование LiCoVO_4 на текущем этапе его разработок в составе катода литий-ионного аккумулятора не является целесообразным ввиду практической реализации его ёмкости не более 30% от теоретической. Поэтому для повышения уровня электрохимических свойств необходимо вести дальнейшие разработки данного материала, уделяя внимание структурным особенностям и способам воздействия на них.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы статьи выражают благодарность кандидату физико-математических наук И. А. Бобрикову за регистрацию рентгенограмм, В. В. Галушке за проведение морфологического анализа СЭМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-00591).

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors want to thank Ivan A. Bobrikov for registration of X-ray diffraction data, Victor V. Galushka for SEM.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 16-33-00591).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wong-Ng W., McMurdie H. F., Paretzkin B., Zhang Y., Davis K. L., Hubbard C. R., Drago A. L., Stewart J. M. Reference X-ray diffraction powder patterns of fifteen ceramic phases // Powder Diffr. 1987. Vol. 2. P. 257–265.

2. Leonidova O. N., Voronin V. I., Leonidov I. A., Samigullina R. F., Slobodin B. V. Crystal structures of double vanadates LiCoVO_4 and $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$ // J. Struct. Chem. 2004. Vol. 44, iss. 2. P. 277–283.

3. Prakash D., Masuda Y., Sanjeeviraja C. Structural, electrical and electrochemical studies of LiCoVO₄ cathode material for lithium rechargeable batteries // *Powder Technol.* 2013. Vol. 235. P. 454–459.
4. Bernier J. C., Poix P., Michel A. Etude cristallographique et magnetique de deux vanadates mixtes spinelles // *Bull. Soc. Chim. France.* 1963. Vol. 1963. P. 445–446.
5. Fey G. T.-K., Huang D.-L. Synthesis, characterization and cell performance of inverse spinel electrode materials for lithium secondary batteries // *Electrochim. Acta.* 1999. Vol. 45, № 1–2. P. 295–314.
6. Kosova N. V., Vosel S. V., Anufrienko V. F., Vasenin N. T., Devyatkina E. T. Reduction processes in the course of mechanochemical synthesis of Li_{1+x}V₃O₈ // *J. Solid State Chem.* 2001. Vol. 160, № 2. P. 444–449.
7. Bernier C., Poix P., Michel A. Sur deux vanadates mixtes du type spinelle // *C. R. Hebd. Séances Acad. sci.* 1961. Vol. 253. P. 1578.
8. Fey G. T.-K., Li W., Dahn J. R. LiNiVO₄: a 4.8 volt electrode material for lithium cells // *J. Electrochem. Soc.* 1994. Vol. 141, № 9. P. 2279–2282.
9. Fey G. T.-K., Perng W.-B. A new preparation method for a novel high voltage cathode material: LiNiVO₄ // *Mater. Chem. Phys.* 1997. Vol. 47, № 2–3. P. 279–282.
10. Chen W., Mai L. Q., Xu Q., Zhu Q. Y., Yang H. P. Novel soft solution synthesis and characterization of submicromic LiCoVO₄ // *Mater. Sci. Eng., B.* 2003. Vol. 100, № 3. P. 221–224.
11. Van Landschoot N., Kwakernaak C., Sloof W. G., Kelder E. M., Schoonman J. A structural investigation of the influence of dopants on the electronic properties of LiCoVO₄ // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 25, № 15. P. 3469–3477.
12. Thongtem T., Phuruangrat A., Thongtem S. Analyses of nano-crystalline LiCoVO₄ prepared by solvothermal reaction // *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60, № 29–30. P. 3776–3781.
13. Fey G. T.-K., Muralidharan P., Cho Y.-D. Electrochemical studies on surface coated LiCoVO₄ with Al₂O₃ derived from carboxylate-alumoxane for lithium-ion cells // *J. Power Sources.* 2007. Vol. 174, № 2. P. 1152–1155.
14. Van Landschoot N., Kelder E. M., Schoonman J. Citric acid-assisted synthesis and characterization of doped LiCoVO₄ // *Solid State Ionics.* 2004. Vol. 166, № 3–4. P. 307–316.
15. Kitajou A., Yoshida J., Nakanishi S., Okada S., Yamaki J. I. Cathode properties of Mn-doped inverse spinels for Li-ion battery // *J. Power Sources.* 2013. Vol. 244. P. 658–662.
16. Van Landschoot N., Kelder E. M., Kooyman P. J., Kwakernaak C., Schoonman J. Electrochemical performance of Al₂O₃-coated Fe doped LiCoVO₄ // *J. Power Sources.* 2004. Vol. 138, № 1–2. P. 262–270.
17. Fey G. T. K., Wang K. S., Yang S. M. New inverse spinel cathode materials for rechargeable lithium batteries // *J. Power Sources.* 1997. Vol. 68, № 1. P. 159–165.
18. Fey G. T.-K., Wu C.-S. Dopant effects and conductivity studies on a new high voltage cathode material with inverse spinel structure // *Pure Appl. Chem.* 1997. Vol. 69, № 11. P. 2329–2334.
19. Nelson J. B., Riley D. P. An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals // *Proc. Phys. Soc.* 1945. Vol. 57, № 3. P. 160–177.
20. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Простой метод диагностики причин деградации электродов при циклировании литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика.* 2011. Т. 11, № 4. С. 171–178.

REFERENCES

1. Wong-Ng W., McMurdie H. F., Paretzkin B., Zhang Y., Davis K. L., Hubbard C. R., Drago A. L., Stewart J. M. Reference X-ray diffraction powder patterns of fifteen ceramic phases. *Powder Diffr.*, 1987, vol. 2, pp. 257–265.
2. Leonidova O. N., Voronin V. I., Leonidov I. A., Samigullina R. F., Slobodin B. V. Crystal structures of double vanadates LiCoVO₄ and Li_{0.5}Co_{1.25}VO₄. *J. Struct. Chem.*, 2004, vol. 44, iss. 2, pp. 277–283.
3. Prakash D., Masuda Y., Sanjeeviraja C. Structural, electrical and electrochemical studies of LiCoVO₄ cathode material for lithium rechargeable batteries. *Powder Technol.*, 2013, vol. 235, pp. 454–459.
4. Bernier J. C., Poix P., Michel A. Etude cristallographique et magnetique de deux vanadates mixtes spinelles [Magnetic and crystallographic study of two mixed spinel vanadates]. *Bull. Soc. Chim. France*, 1963, vol. 1963, pp. 445–446 (in French).
5. Fey G. T.-K., Huang D.-L. Synthesis, characterization and cell performance of inverse spinel electrode materials for lithium secondary batteries. *Electrochim. Acta*, 1999, vol. 45, no. 1–2, pp. 295–314.
6. Kosova N. V., Vosel S. V., Anufrienko V. F., Vasenin N. T., Devyatkina E. T. Reduction processes in the course of mechanochemical synthesis of Li_{1+x}V₃O₈. *J. Solid State Chem.*, 2001, vol. 160, no. 2, pp. 444–449.
7. Bernier C., Poix P., Michel A. Sur deux vanadates mixtes du type spinelle [On two mixed vanadates of the spinel type]. *C. R. Hebd. Séances Acad. sci.*, 1961, vol. 253, pp. 1578 (in French).
8. Fey G. T.-K., Li W., Dahn J. R. LiNiVO₄: a 4.8 volt electrode material for lithium cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, no. 9, pp. 2279–2282.

9. Fey G. T.-K., Perng W.-B. A new preparation method for a novel high voltage cathode material: LiNiVO_4 . *Mater. Chem. Phys.*, 1997, vol. 47, no. 2–3, pp. 279–282.
10. Chen W., Mai L. Q., Xu Q., Zhu Q. Y., Yang H. P. Novel soft solution synthesis and characterization of submicromic LiCoVO_4 . *Mater. Sci. Eng., B*, 2003, vol. 100, no. 3, pp. 221–224.
11. Van Landschoot N., Kwakernaak C., Sloof W. G., Kelder E. M., Schoonman J. A structural investigation of the influence of dopants on the electronic properties of LiCoVO_4 . *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, vol. 25, no. 15, pp. 3469–3477.
12. Thongtem T., Phuruangrat A., Thongtem S. Analyses of nano-crystalline LiCoVO_4 prepared by solvothermal reaction. *Mater. Lett.*, 2006, vol. 60, no. 29–30, pp. 3776–3781.
13. Fey G. T.-K., Muralidharan P., Cho Y.-D. Electrochemical studies on surface coated LiCoVO_4 with Al_2O_3 derived from carboxylate-alumoxane for lithium-ion cells. *J. Power Sources*, 2007, vol. 174, no. 2, pp. 1152–1155.
14. Van Landschoot N., Kelder E. M., Schoonman J. Citric acid-assisted synthesis and characterization of doped LiCoVO_4 . *Solid State Ionics*, 2004, vol. 166, no. 3–4, pp. 307–316.
15. Kitajou A., Yoshida J., Nakanishi S., Okada S., Yamaki J. I. Cathode properties of Mn-doped inverse spinels for Li-ion battery. *J. Power Sources*, 2013, vol. 244, pp. 658–662.
16. Van Landschoot N., Kelder E. M., Kooyman P. J., Kwakernaak C., Schoonman J. Electrochemical performance of Al_2O_3 -coated Fe doped LiCoVO_4 . *J. Power Sources*, 2004, vol. 138, no. 1–2, pp. 262–270.
17. Fey G. T. K., Wang K. S., Yang S. M. New inverse spinel cathode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources*, 1997, vol. 68, no. 1, pp. 159–165.
18. Fey G. T.-K., Wu C.-S. Dopant effects and conductivity studies on a new high voltage cathode material with inverse spinel structure. *Pure Appl. Chem.*, 1997, vol. 69, no. 11, pp. 2329–2334.
19. Nelson J. B., Riley D. P. An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals. *Proc. Phys. Soc.*, 1945, vol. 57, no. 3, pp. 160–177.
20. Kulova T. L., Skundin A. M. A simple method for diagnosing the causes of electrode degradation during cycling of lithium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2011, vol. 11, no. 4, pp. 171–178 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Рыбаков Кирилл Сергеевич – магистрант, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: +7(8452)51-64-13, e-mail: rybakov-ks@ya.ru

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

Библиографическое описание статьи

Рыбаков К. С., Ушаков А. В. Высоковольтный катодный материал литий-ионного аккумулятора на основе LiCoVO_4 : разработка и исследование // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 2. С. 90–104. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-90-104>

For citation

Rybakov K. S., Ushakov A. V. High-voltage Cathode Material Based on LiCoVO_4 for Lithium-Ion Battery: Development and Research. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 2, pp. 90–104 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-90-104>

УДК 541.135

**СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПОРИСТЫХ СВИНЦОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ С ДОБАВКОЙ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА**

**В. О. Данилова¹, М. М. Бурашникова¹✉, Т. С. Храмова¹, С. Д. Гриценко¹, К. А. Самсонова¹,
С. А. Жданок², И. А. Казаринов¹**

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

²ООО «Перспективные исследования и технологии»
223058, Республика Беларусь, Минская область, Минский район, д. Лесковка, Совхозная, 1

✉ E-mail: burashnikova_mm@mail.ru

Поступила в редакцию: 15.04.2019 / Принята: 30.05.2019 / Опубликовано онлайн: 24.06.2019

Изучено влияние углеродных материалов двух типов – многостенных углеродных нанотрубок («Арт-нано» марки НСУ «С» (ТУ БУ 690654933.001.-2011)) и многослойного графена («Арт-нано ГТ» (ТУ БУ 691460594.004–2017)) – и их модификаций путем обработки озоном и диметилформамидом (производитель ООО «Перспективные исследования и технологии, Республика Беларусь») на структурные характеристики, ёмкость и коэффициент использования активной массы отрицательного электрода свинцово-кислотного аккумулятора. Получено, что наиболее высокие коэффициенты использования активной массы наблюдаются при использовании углеродных материалов «Арт-нано» марки НСУ «С» и «Арт-нано ГТ», обработанных диметилформамидом. Введение углеродных добавок оказывает влияние на пористую структуру электродов: повышается доля мелких пор, общая пористость и удельная поверхность электродов.

Ключевые слова: свинцово-кислотный аккумулятор, отрицательная активная масса, углеродная добавка, разрядная ёмкость, пористая структура.

**Structural and Electrochemical Characteristics of Porous Lead Electrodes with Additive
Nanostructured Carbon**

Veronika O. Danilova¹, <https://orcid.org/0000-0001-8431-9753>, danilowa.veronicka@yandex.ru

Marina M. Burashnikova¹✉, <https://orcid.org/0000-0003-23245273>, burashnikova_mm@mail.ru

Tat'yana S. Khramkova¹, <https://orcid.org/0000-0002-2624-0622>, tanaden1986@mail.ru

Stanislav D. Gritsenko¹, <https://orcid.org/0000-0001-6955-8190>, stas-gricenko@mail.ru

Kseniya A. Samsonova¹, <https://orcid.org/0000-0002-0010-0357>, kseniasamsonova18935@gmail.com

Siarhei A. Zhdanok², ceo@art-pte.com

Kazarinov I. Alekseevich¹, <https://orcid.org/0000-0002-4858-9614>, KazarinovIA@mail.ru

¹Saratov State University

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

²“Advanced Research & Technologies” LLC

1 Sovhoznaya St., D. Leskovka, Minsk Region, Minsk District, 223058, Belarus

Received: 15.04.2019 / Accepted: 30.05.2019 / Published online: 24.06.2019

The effect of carbon materials of two types was studied: multi-walled carbon nanotubes (“Art-nano” of the NSU “S” brand (TU BU 690654933.001.-2011)) and multilayer graphene (“Art-nano GT” (TU BU 691460594.004–2017)), and modifications by treatment with ozone and dimethylformamide (manufacturer LLC Advanced Research and Technology, Belarus) on the structural characteristics, capacity and utilization of the active mass of the negative electrode of a lead-acid battery. It was found that the highest utilization of the active mass are observed using carbon materials “Art nano” NSU “C” and “Art nano-GT”, treated with dimethylformamide. The introduction of carbon additives has an effect on the porous structure of the electrodes: the proportion of small pores, the total porosity and the specific surface of the electrodes increase.

Keywords: lead-acid battery, negative active mass, carbon additive, discharge capacity, porous structure.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-105-115>

ВВЕДЕНИЕ

Введение углеродных добавок в активную массу отрицательного электрода свинцово-кислотного аккумулятора существенно задерживает сульфатацию отрицательных пластин во время теста, который моделирует высокоскоростное частично заряженное состояние (HRPSoC) аккумуляторов для гибридных транспортных средств. Приведем возможные механизмы действия углерода на процессы в отрицательных электродах свинцово-кислотных аккумуляторов, работающих в условиях HRPSoC. Мозли с соавторами [1] суммировали гипотезы, предложенные в литературе относительно действия углерода в условиях HRPSoC батарей, следующим образом:

- углерод увеличивает полную проводимость отрицательной активной массы [2, 3];
- углерод облегчает формирование небольших изолированных частиц $PbSO_4$, которые легко растворяются, и ограничивает рост кристаллов $PbSO_4$ [4];
- некоторые углеродные формы содержат примеси, которые препятствуют реакции выделения водорода и, следовательно, улучшают эффективность заряда [5, 6];
- углерод действует как электроосмотический насос, который облегчает диффузию кислоты в объем отрицательной активной массы (ОАМ) при высоких скоростях заряда и разряда [1];
- частицы сажи с высокой площадью поверхности имеют эффект суперконденсатора в ОАМ [7].

Всесторонний обзор влияния широкого спектра углеродных материалов, введенных как добавки в ОАМ, на циклирование в условиях HRPSoC предоставлен в ссылках [8, 9]. Важность влияния добавок углерода на структуру отрицательного электрода отмечается в работе [10].

Несмотря на большое число исследований, посвященных изучению влияния различных форм углерода на циклируемость и ёмкостные характеристики отрицательных свинцовых электродов, влияние углеродных

добавок на их пористую структуру изучено недостаточно.

Данная работа посвящена изучению взаимосвязи между структурными и электрохимическими свойствами отрицательного электрода свинцово-кислотного аккумулятора.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили пористые отрицательные свинцовые электроды с добавками углерода в количестве 0,5, 1,0, 1,5 мас.% по отношению к свинцовому порошку. Методика изготовления электродов описана в [11].

В качестве углеродных добавок в отрицательную пасту использовались следующие материалы.

Вариант 1. Углерод наноструктурированный технический активированный «Арт-нано» марки НСУ «С» (ТУ БУ 690654933.001.-2011) («НСУ»).

Вариант 2. Углерод наноструктурированный технический активированный «Арт-нано» марки НСУ «С» (ТУ БУ 690654933.001.-2011), обработанный в течение одного часа в потоке озона, получаемого с использованием стандартного озонатора («НСУ-О₃»).

Вариант 3. Углерод наноструктурированный технический активированный «Арт-нано» марки НСУ «С» (ТУ БУ 690654933.001.-2011), обработанный в парах диметилформамида ДМФА, полученных при испарении и полном поглощении 2 мл ДМФА в объеме, содержащем 100 грамм углерода («НСУ-ДМФА»).

Вариант 4. Углерод технический расширенный «Арт-нано ГТ» (ТУ ВУ 691460594.004-2017), полученный методом низкотемпературного расширения («ГТ»).

Вариант 5. Углерод технический расширенный «Арт-нано ГТ» (ТУ ВУ 691460594.004-2017), обработанный в течение одного часа в потоке озона, получаемого с использованием стандартного озонатора («ГТ-О₃»).

Вариант 6. Углерод технический расширенный «Арт-нано ГТ» (ТУ ВУ 691460594.004-2017), обработанный в парах ДМФА,

полученных при испарении и полном поглощении 3 мл ДМФА в объеме, содержащем 100 грамм углерода («ГТ-ДМФА»).

Тестирование исследуемых электродов проводилось в свинцово-кислотных ячейках с одним отрицательным и двумя положительными электродами, разделенных между собой абсорбтивно-стеклянными матричными сепараторами (Hollingsworth and Vose, США). Электролитом служил раствор серной кислоты ($d = 1.28 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). Циклирование ячеек проводилось гальваностатическим способом. Первый заряд проводился трехступенчатым гальваностатическим режимом (1-я ступень – током 200 мА, 2-я ступень – током 100 мА, 3-я ступень – током 20 мА). Далее циклирование тестовых ячеек проводилось в следующем режиме: разряд током 100 мА до напряжения 1.7 В, заряд током 100 мА на 120% от ёмкости разряда.

Изучение морфологии поверхности исследуемых отрицательных электродов и углеродных материалов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU, оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCAEnergy (Tescan, Чехия). Разрешаю-

щая способность микроскопа достигает 5 нм, а чувствительность детектора INCAEnergy – $133 \text{ эВ}/10 \text{ мм}^2$. Исследования проводились в режиме высокого вакуума.

Для исследования пористой структуры электродов использовался метод контактной эталонной порометрии (КЭП) в испарительном варианте [12].

Для определения гранулометрического состава порошков использовался лазерный дифракционный анализатор размера частиц SALD-2201 (SHIMADZU, Япония).

Для измерения удельной поверхности твердых материалов применялся метод Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ). Изотермы адсорбции снимались на быстродействующем анализаторе сорбции газов QuantachromeNOVA (Quantachrome, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация углеродных материалов

На рис. 1 и рис. 2 представлены СЭМ-изображения морфологии поверхности исследуемых углеродных материалов. Как видно из рис. 1, исходный образец «Арт-нано» НСУ «С», а также образец, обрабо-

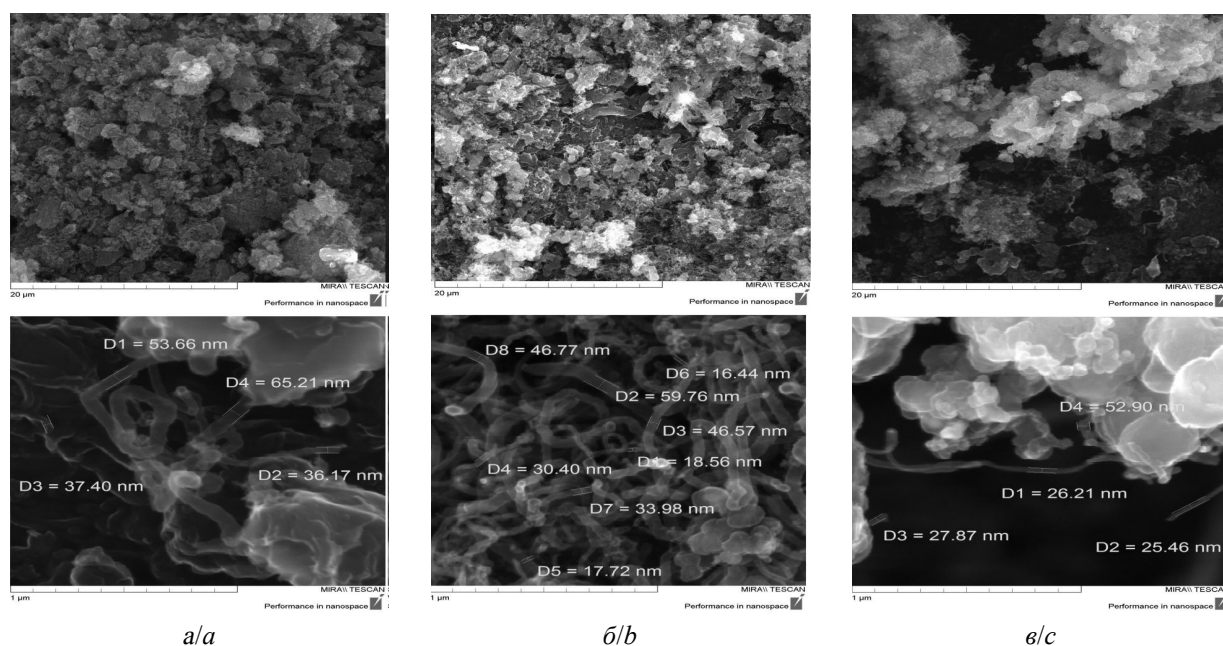


Рис. 1. СЭМ-изображения морфологии поверхности образцов «НСУ» (а), «НСУ-О₃» (б), «НСУ-ДМФА» (в)
 Fig. 1. SEM-images of the morphology of the surface of the samples “NSU” (a), “NSU-O₃” (b), “NSU-DMF” (c)

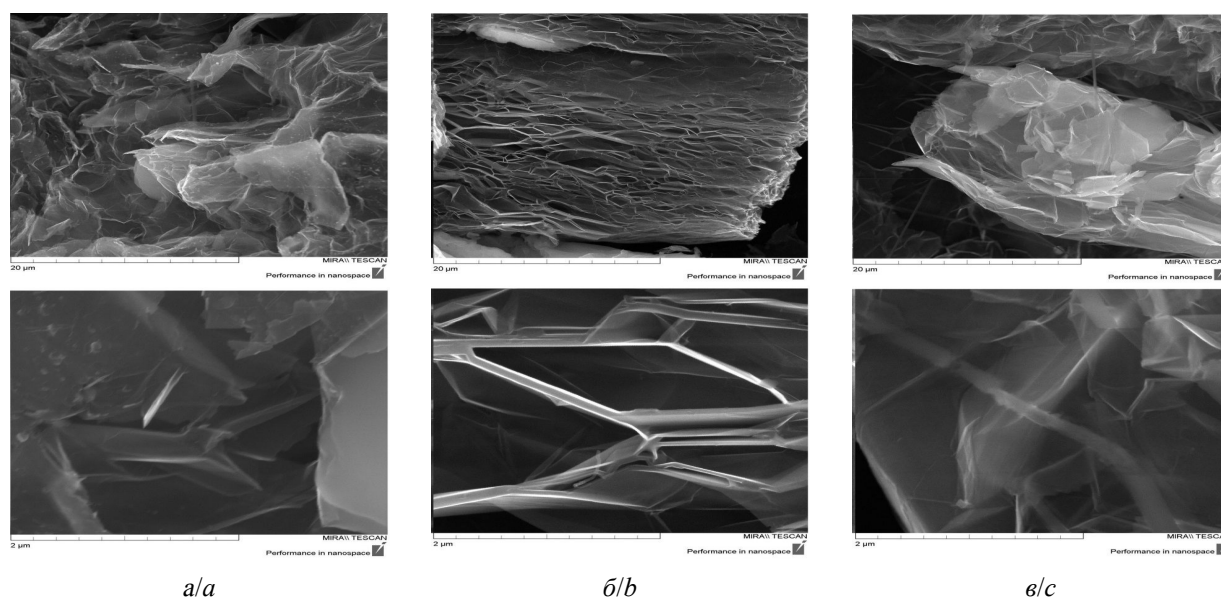


Рис. 2. СЭМ-изображения морфологии поверхности образцов «ГТ» (а), «ГТ-О₃» (б), «ГТ-ДМФА» (в)

Fig. 2. SEM-images of the surface morphology of the samples “GT” (a), “GT-O₃” (b), “GT-DMF” (c)

танный озон и ДМФА, представляют собой многослойные нанотрубки с диаметром от 16 до 65 нм. Образцы «Арт-нано ГТ», как исходные, так и обработанные озон и ДМФА, – многослойный графен с толщиной слоя 20–30 нм.

Кривые распределения частиц по размерам порошков в сухом виде наноструктурированного углерода «Арт-нано» НСУ «С», «Арт-нано» НСУ «С» (обработка озон) и «Арт-нано» НСУ «С» (обработка ДМФА) представлены на рис. 3. Образец «Арт-нано» НСУ «С» – наиболее мелкодисперсный и характеризуется размером частиц в диапазоне 5–10 мкм. Из представленных результатов видно, что обработка углеродного материала «Арт-нано» НСУ «С» озон и ДМФА привела к агломерации частиц, их размер варьируется в пределах от 5 до 150 мкм и от 5 до 300 мкм для «Арт-нано» НСУ «С» (обработка ДМФА) и «Арт-нано» НСУ «С» (обработка озон) соответственно.

На рис. 4 представлены кривые распределения частиц по размерам водной суспензии порошков «Арт-нано ГТ», «Арт-нано ГТ» (обработка озон), «Арт-нано ГТ» (обработка ДМФА). Эти углеродные добавки характеризуются крупным размером ча-

стиц, и их основная доля приходится на размеры от 30 до 300 мкм, для образца «Арт-нано ГТ» (обработка озон) наблюдаются частицы с размером 1000 мкм.

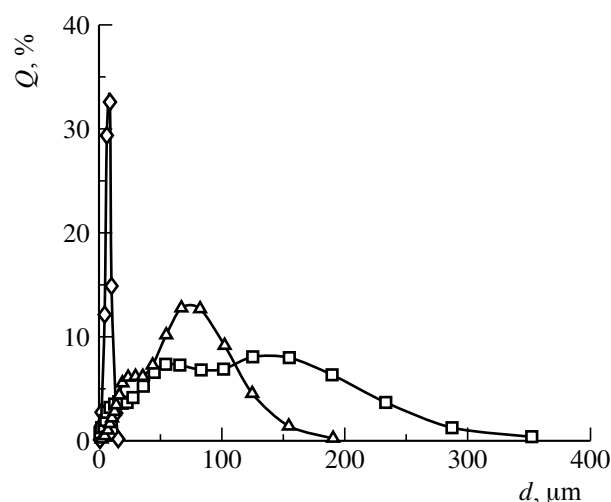


Рис. 3. Кривые распределения частиц по размерам углеродных материалов в сухом виде «НСУ» (◇), «НСУ-О₃» (□), «НСУ-ДМФА» (Δ)

Fig. 3. Curves of the distribution of particle size of carbon materials in a dry form “NSU” (◇), “NSU-O₃” (□), “NSU-DMF” (Δ)

Все данные по гранулометрическому составу углеродных материалов, полученные

как для сухих порошков, так и для водной суспензии, сведены в табл. 1.

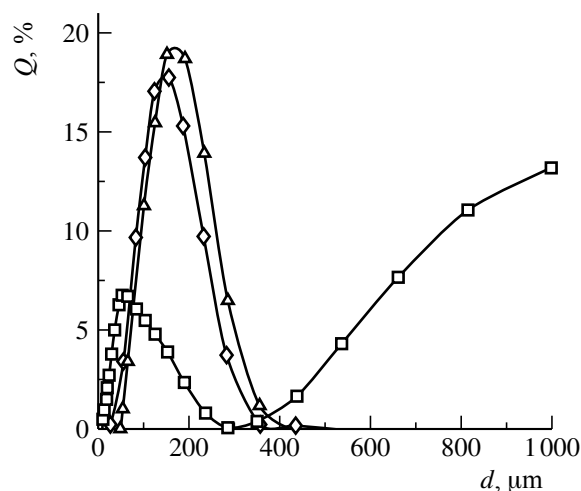


Рис. 4. Кривые распределения частиц по размерам углеродных материалов в водной суспензии «ГТ» (◇), «ГТ-О₃» (□), «ГТ-ДМФА» (Δ)

Fig. 4. Curves of particle size distribution of carbon materials in water suspension “GT” (◇), “GT-O₃” (□), “GT-DMF” (Δ)

Величины удельной поверхности углеродных материалов «Арт-нано» НСУ «С» и «Арт-нано ГТ», определенные методом БЭТ, составляют 65 и 32 м²·г⁻¹ соответственно.

Электрохимические характеристики отрицательных электродов с углеродными добавками

Данные по коэффициенту использования активной массы отрицательных электродов с углеродными добавками в количестве 1.0 мас.% в процессе циклирования представлены на рис. 5.

Из представленных данных видно, что все исследуемые углеродные добавки в количестве 1.0 мас.% повышают ёмкостные характеристики и коэффициент использования активной массы отрицательного электрода. Наилучшие характеристики показали электроды с добавкой «Арт-нано» НСУ «С» и «Арт-нано ГТ» (обработка ДМФА). Необходимо отметить, что образец «Арт-нано» НСУ имеет наиболее мелкодисперсную структуру как в сухом порошке, так и в водной суспензии. Образец ГТ (обработка ДМФА) имеет наиболее мелкодисперсную структуру в водной суспензии. К пятому циклу коэффициент использования активной массы для электродов с этими добавками остается на уровне 63%, тогда как для контрольного варианта эта величина снизилась до 47%.

Таблица 1 / Table 1

Гранулометрический состав исследуемых углеродных материалов
Granulometric composition of the carbon materials

Углеродная добавка	Сухой порошок		Водная суспензия	
	Диапазон размеров частиц d , мкм	Диапазон максимума размеров частиц d , мкм	Диапазон размеров частиц d , мкм	Диапазон максимума размеров частиц d , мкм
«Арт-нано» НСУ «С»	3–12	6–10	10–300	30–150
«Арт-нано» НСУ «С» (обработка озоном)	5–300	40–80, 120–200	20–700	100–500
«Арт-нано» НСУ «С» (обработка ДМФА)	5–150	50–100	20–700	100–500
«Арт-нано ГТ»	–	–	40–300	100–200
«Арт-нано ГТ» (обработка озоном)	–	–	30–1000	35–150, 700–1000
«Арт-нано ГТ» (обработка ДМФА)	250–650	350–500	50–300	100–250

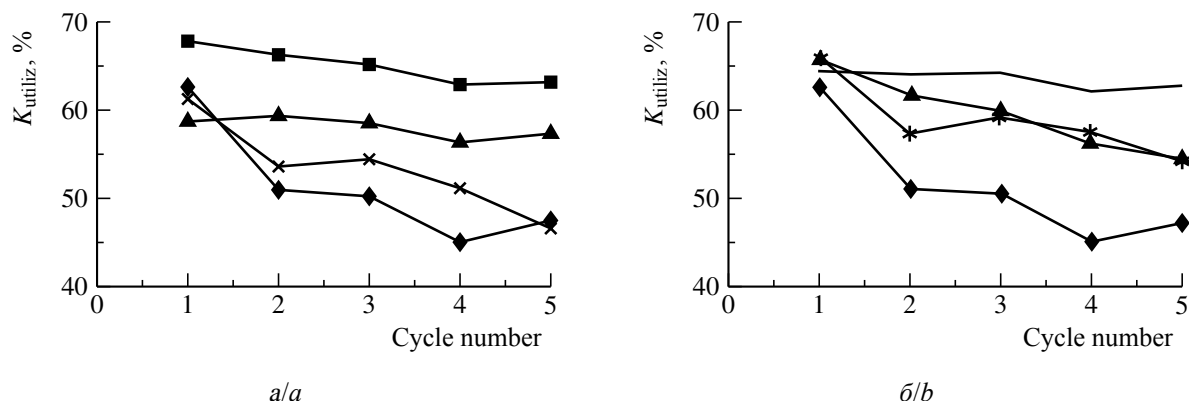


Рис. 5. Зависимость коэффициента использования ($K_{исп}$) активной массы отрицательных электродов с содержанием углеродных добавок 1.0 мас.% от номера цикла. Ток разряда $I_{разр} = 100$ мА, общая площадь электрода с двух сторон $S_{эл} = 19.7 \pm 0.5$: а – контрольный вариант (♦), «НСУ» (■), «НСУ-О₃» (▲), «НСУ-ДМФА» (×); б) – контрольный вариант (♦), «ГТ» (*), «ГТ-О₃» (●), «ГТ-ДМФА» (—)

Fig. 5. The dependence of the utilization ratio (K_{utiliz}) of the active mass of negative electrodes with a content of carbon additives of 1.0 wt.% of the cycle number. The discharge current $I = 100$ mA, the total area of the electrode on both sides is $S = 19.7 \pm 0.5$ centimeter square: a – the control variant (♦), “NSU” (■), “NSU-O₃” (▲), “NSU-DMF” (×); b – control variant (♦), “GT” (*), “GT-O₃” (●), “GT-DMF” (—)

Влияние концентрации углеродных добавок на коэффициент использования активной массы представлено на рис. 6. Для углеродных добавок «Арт-нано» НСУ «С», «Арт-нано» НСУ «С» (обработка озонем), «Арт-нано» ГТ (обработка ДМФА) наиболее оптимальной концентрацией является 1.0 мас.%, а для «Арт-нано» НСУ «С» (обработка ДМФА), «Арт-нано» ГТ, «Арт-нано»

ГТ (обработка озонем) наблюдается небольшое повышение $K_{исп}$ при увеличении содержания добавок до 1.5 мас.%.

Структурные характеристики отрицательных электродов с углеродными добавками

Морфология поверхности отрицательных электродов с углеродными добавками

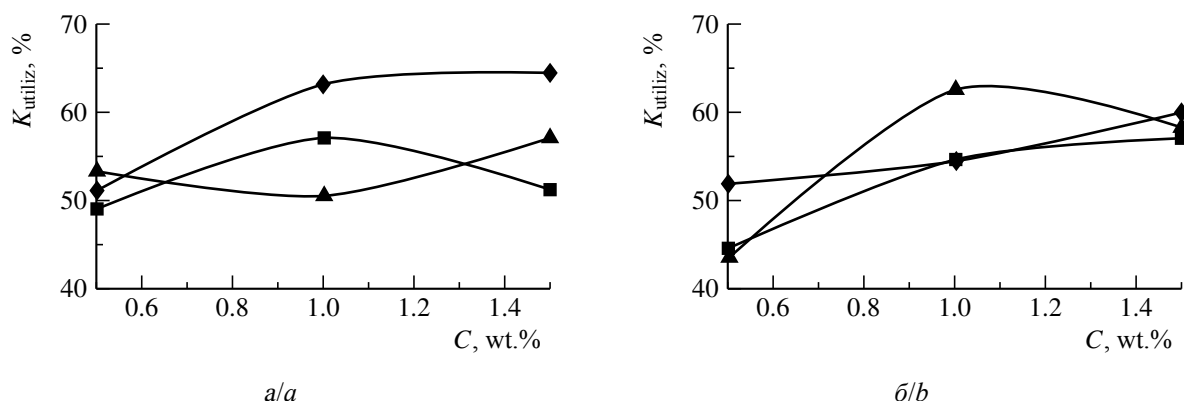


Рис. 6. Зависимость коэффициента использования ($K_{исп}$) активной массы отрицательных электродов от концентрации углеродных добавок: а – «НСУ» (♦), «НСУ-О₃» (■), «НСУ-ДМФА» (▲); б – «ГТ» (♦), «ГТ-О₃» (■), «ГТ-ДМФА» (▲)

Fig. 6 The dependence of the utilization ratio (K_{utiliz}) of the active mass of negative electrodes on the concentration of carbon additives: a – “NSU” (♦), “NSU-O₃” (■), “NSU-DMF” (▲); b – “GT” (♦), “GT-O₃” (■), “GT-DMF” (▲)

с концентрацией 1.0 мас.% на 5-м цикле в заряженном состоянии представлена на рис. 7. На поверхности электродов контрольного варианта (без углеродных добавок) можно ви-

деть сфероидальные зерна свинца, а также кристаллы призматической структуры сульфата свинца. Образцы с углеродными добавками имеют округленные кристаллы более

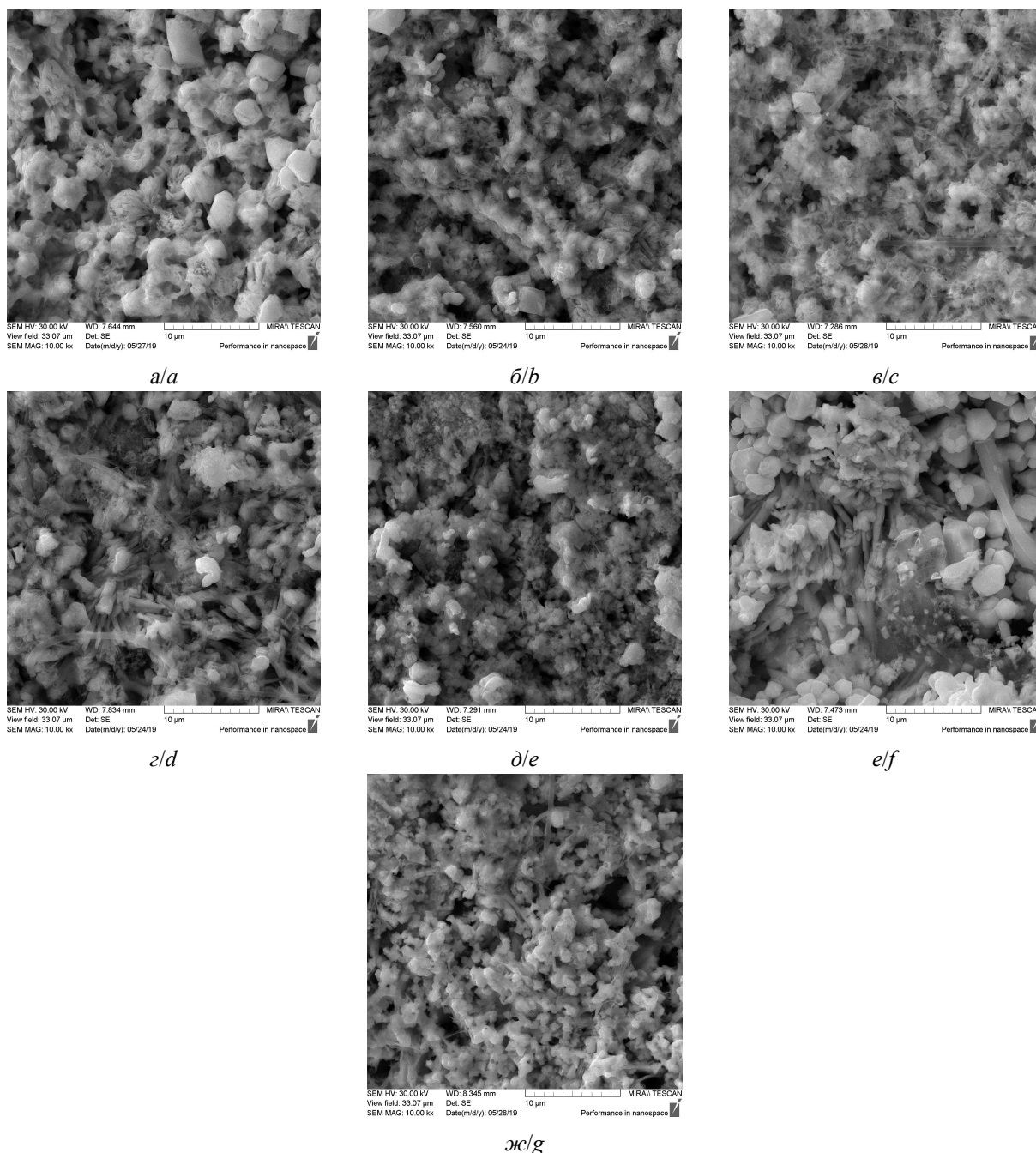


Рис. 7. СЭМ-изображения отрицательных электродов в заряженном состоянии на 5-м цикле с различными углеродными добавками (1.0 мас.%) в активной массе: *a* – контрольный вариант, *б* – «НСУ», *в* – «НСУ-О₃», *г* – «НСУ-ДМФА», *д* – «ГТ», *е* – «ГТ-О₃», *ж* – «ГТ-ДМФА»

Fig. 7. SEM images of negative electrodes in a charged state on the 5th cycle with various carbon additives (1.0 wt.%) In the active mass: *a* – control variant, *b* – “NSU”, *c* – “NSU-O₃”, *d* – “NSU-DMF”, *e* – “GT”, *f* – “GT-O₃”, *g* – “GT-DMF”

мелких размеров, структура более разветвленная, что связано с внедрением частиц углерода в объем активной массы. Так как частицы углерода электропроводны, электрохимическая реакция восстановления иона свинца может происходить на их поверхности. Вновь образованный свинец окружает углеродные зерна и таким образом включается в объем отрицательной активной массы.

Если углеродные частицы включаются в объем свинцового скелета, то они должны изменить макроструктуру отрицательной активной массы. Эта структура характеризуется прежде всего радиусом пор и удельной поверхностью. Распределение пор по радиусам и удельная поверхность электродов определялись методом КЭП, общая пористость – методом гидростатического взвешивания.

На рис. 8 представлены кривые зависимости влагосодержания от логарифма радиуса пор исследуемых свинцовых электродов, а в табл. 2 – распределение пор по радиусам, удельная поверхность и общая пористость.

Видно, что при введение углеродных добавок происходит перераспределение пор по радиусам: увеличивается доля пор с радиусом меньше 0.1 мкм и уменьшается доля

пор в диапазоне 0.1–1.0 мкм. Также наблюдается увеличение общей пористости и удельной поверхности электродов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований были охарактеризованы образцы углеродных материалов, полученные в ООО «Перспективные исследования и технологии» (г. Минск, Республика Беларусь). Показано, что все исследуемые образцы углеродных материалов являются полидисперсными и имеют микрометровые размеры. Наиболее мелкодисперсным является углеродный материал «Арт-нано» НСУ «С» (3–12 мкм). Показано, что в присутствии исследуемых углеродных добавок происходит изменение пористой структуры заряженных свинцовых электродов. Увеличивается доля мелких пор с радиусом менее 0.1 мкм, соответственно уменьшается доля пор с размерами в диапазоне 0.1–1.0 мкм. Введение углеродных добавок приводит также к увеличению общей пористости электродов более чем на 10%. Изменение пористой структуры приводит к увеличению удельной поверхности электродов.

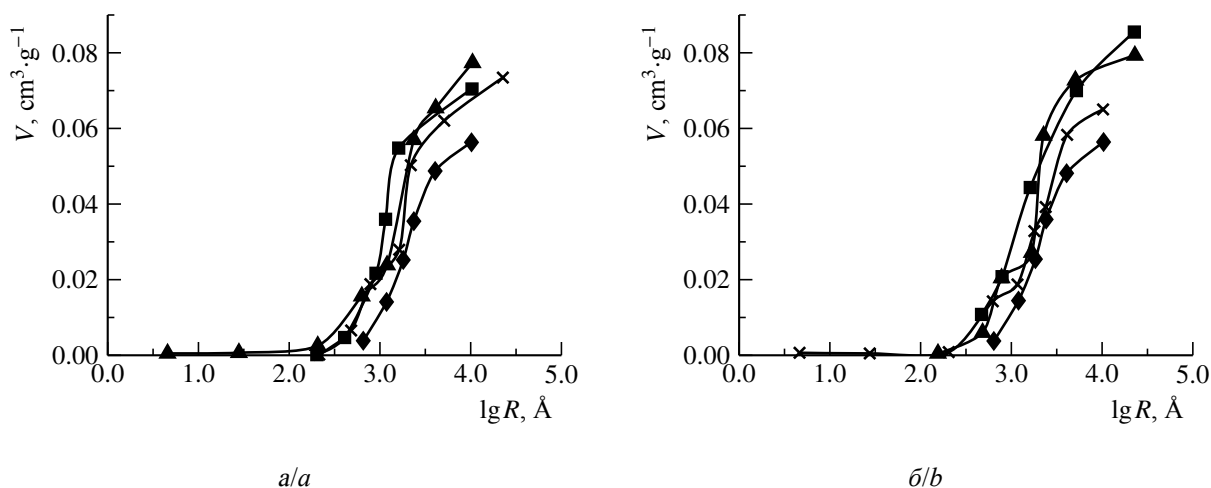


Рис. 8. Кривые зависимости влагосодержания от радиуса пор свинцовых электродов в заряженном состоянии на 5-м цикле с различными углеродными добавками: *a* – контрольный вариант (♦), «НСУ» (■), «НСУ-О₃» (▲), «НСУ-ДМФА» (×); *b* – контрольный вариант (♦), «ГТ» (■), «ГТ-О₃» (▲), «ГТ-ДМФА» (×)

Fig. 8. Curves of moisture content on the pore radius of lead electrodes in a charged state on the 5th cycle with various carbon additives: *a* – control variant (♦), “NSU” (■), “NSU-O₃” (▲), “NSU-DMF” (×); *b* – control variant (♦), “GT” (■), “GT-O₃” (▲), “GT-DMF” (×)

Таблица 2 / Table 2

Структурные характеристики отрицательных электродов в заряженном состоянии (6-й заряд). Содержание углеродной добавки 1 мас. %

Structural characteristics of the negative electrodes in the charged state (6 charge). The content of the carbon additive 1 wt. %

Вариант электрода	Радиус пор, мкм			Удельная поверхность электрода $S_{уд}, м^2 \cdot г^{-1}$	Общая пористость электрода,
	Менее 0.1	0.1–1	1–10		
	Относительный объем пор, %				
Контрольный вариант	7.39	78.75	13.86	0.61	36.0
НСУ С	31.40	46.84	21.76	1.58	43.3
НСУ С (O ₃)	21.14	63.25	15.61	2.87	46.4
НСУ С (ДМФА)	12.70	60.80	26.50	0.79	36.0
Арт-нано ГТ	24.36	57.70	17.94	1.01	46.4
Арт-нано ГТ (O ₃)	26.56	65.09	8.35	1.55	43.3
Арт-нано ГТ (ДМФА)	22.05	66.93	11.02	2.58	44.5

Изучение разрядных характеристик свинцовых электродов в макетах СКА показало, что все исследуемые углеродные добавки повышают ёмкостные характеристики и коэффициент использования активной массы отрицательного электрода. Наилучшие характеристики показали электроды с добав-

кой углерода «Арт-нано» НСУ «С» и «Арт-нано» ГТ» (обработка ДМФА). К 5-му циклу коэффициент использования активной массы для электродов с этими добавками остается на уровне выше 60%, тогда как для контрольного варианта эта величина составляет менее 50%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moseley P. T., Nelson R. F., Hollenkamp A. F. The role of carbon in valve-regulated lead–acid battery technology Review Article // J. Power Sources. 2006. Vol. 157, iss. 1. P. 3–10. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.031>

2. Nakamura K., Shiomi M., Takahashi K., Tsubota M. Failure modes of valve-regulated lead / acid batteries // J. Power Sources. 1996. Vol. 59, iss. 1–2. P. 153–157 DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(95\)02317-8](https://doi.org/10.1016/0378-7753(95)02317-8)

3. Hollekamp A. F., Baldsing W. G. A., Lau S., Lim O. V., Hewnham R. H., Rand D. A. J. et al. ALABC project NI.2, final report 2002. Advanced Lead-Acid Battery Consortium, Research Triangle Park, NC, USA, 2002.

4. Shiomi M., Funato T., Nakamura K., Takahashi K., Tsubota M. Effects of carbon in negative plates on cycle-life performance of valve-regulated lead-acid batteries // J. Power Sources. 1997. Vol. 64, iss. 1–2. P. 147–152. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02515-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02515-3)

5. Moseley P. T. Consequences of including carbon in the negative plates of Valve-regulated Lead–Acid batteries exposed to high-rate partial-state-of-charge

operation // J. Power Sources. 2009. Vol. 191, iss. 1. P. 134–138. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.084>

6. Lam L. T., Phyland C. G., Rand D. A. J., Vella D. G., Vu L. H. ALABC project N3.1, final report 2002. Advanced Lead-Acid Battery Consortium, Research Triangle Park, NC, USA, 2002.

7. Fernández M., Valenciano J., Trinidad F., Muñoz N. The use of activated carbon and graphite for the development of lead-acid batteries for hybrid vehicle applications // J. Power Sources. 2010. Vol. 195, iss. 14. P. 4458–4469. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.131>

8. Boden D. P., Loosemore D. V., Spence M. A., Wojcinski T. D. Optimization studies of carbon additives to negative active material for the purpose of extending the life of VRLA batteries in high-rate partial-state-of-charge operation // J. Power Sources. 2010. Vol. 195, iss. 14. P. 4470–4493. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.069>

9. Moseley P. T., Rand D. A. J., Davidson A., Monahov B. Understanding the functions of carbon in the negative active-mass of the lead–acid battery : A review

of progress // *J. Energy Storage*. 2018. Vol. 19. P. 272–290. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.08.003>

10. Pavlov D., Nikolov P. Capacitive carbon and electrochemical lead electrode systems at the negative plates of lead acid batteries and elementary processes on cycling // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 242. P. 380–399. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.065>

11. Данилова В. О., Бурашникова М. М., Гриценко С. Д., Самсонов М. А., Казаринов И. А. Влияние добавок углерода с различной структурой к актив-

ной массе отрицательной электрода свинцово-кислотного аккумулятора на его разрядные характеристики // *Электрохимическая энергетика*. 2016. Т. 16, № 1. С. 10–16. DOI: <http://dx.doi.org/10.18500/1608-4039-2016-1-10-16>

12. Вольфкович Ю. М., Багоцкий В. С., Сосенкин В. Е., Школьников Е. И. Методы эталонной порометрии и возможные области их применения в электрохимии // *Электрохимия*. 1980. Т. 16, вып. 8. С. 1620–1653.

REFERENCES

1. Moseley P. T., Nelson R. F., Hollenkamp A. F. The role of carbon in valve-regulated lead–acid battery technology Review Article. *J. Power Sources*, 2006, vol. 157, iss. 1, pp. 3–10. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.031>

2. Nakamura K., Shiomi M., Takahashi K., Tsubota M. Failure modes of valve-regulated lead/acid batteries. *J. Power Sources*, 1996, vol. 59, iss. 1–2, pp. 153–157 DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(95\)02317-8](https://doi.org/10.1016/0378-7753(95)02317-8)

3. Hollekamp A. F., Baldsing W. G. A., Lau S., Lim O. V., Hewnham R. H., Rand D. A. J. et al. *ALABC project N1.2, final report 2002*. Advanced Lead-Acid Battery Consortium, Research Triangle Park, NC, USA, 2002.

4. Shiomi M., Funato T., Nakamura K., Takahashi K., Tsubota M. Effects of carbon in negative plates on cycle-life performance of valve-regulated lead-acid batteries. *J. Power Sources*, 1997, vol. 64, iss. 1–2, pp. 147–152. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02515-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02515-3)

5. Moseley P. T. Consequences of including carbon in the negative plates of Valve-regulated Lead–Acid batteries exposed to high-rate partial-state-of-charge operation. *J. Power Sources*, 2009, vol. 191, iss. 1, pp. 134–138. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.084>

6. Lam L. T., Phylant C. G., Rand D. A. J., Vella D. G., Vu L. H. *ALABC project N3.1, final report 2002*. Advanced Lead-Acid Battery Consortium, Research Triangle Park, NC, USA, 2002.

7. Fernández M., Valenciano J., Trinidad F., Muñoz N. The use of activated carbon and graphite for

the development of lead-acid batteries for hybrid vehicle applications. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, iss. 14, pp. 4458–4469. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.131>

8. Boden D. P., Loosemore D. V., Spence M. A., Wojcinski T. D. Optimization studies of carbon additives to negative active material for the purpose of extending the life of VRLA batteries in high-rate partial-state-of-charge operation. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, iss. 14, pp. 4470–4493. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.069>

9. Moseley P. T., Rand D. A. J., Davidson A., Monahov B. Understanding the functions of carbon in the negative active-mass of the lead–acid battery: A review of progress. *J. Energy Storage*, 2018, vol. 19, pp. 272–290. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.08.003>

10. Pavlov D., Nikolov P. Capacitive carbon and electrochemical lead electrode systems at the negative plates of lead acid batteries and elementary processes on cycling. *J. Power Sources*, 2013, vol. 242, pp. 380–399. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.065>

11. Danilova V. O., Burashnikova M. M., Gricenko S. D., Samsonov M. A., Kazarinov I. A. Effect of carbon with different structure to the active mass of the negative electrode lead-acid batteries at its discharge characteristics. *Electrochemical Energetics*, 2016, vol. 16, no.1, pp. 10–16 (in Russian). DOI: <http://dx.doi.org/10.18500/1608-4039-2016-1-10-16>

12. Volfkovich Yu. M., Bagockij V. S., Sosenkin V. E., Shkolnikov E. I. Methods of standard porometry and possible areas of their application in electrochemistry. *Elektrokhimiya*, 1980, vol. 16, pp. 1620–1653 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Данилова Вероника Олеговна – аспирантка, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: 8(452)51-64-13, e-mail: daniлова.veronica@yandex.ru

Бурашникова Марина Михайловна – доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: 8(452)51-64-13, e-mail: burashnikova_mm@mail.ru

Храмкова Татьяна Сергеевна – кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: 8(452)51-64-13, e-mail: tanaden1986@mail.ru

Гриценко Станислав Дмитриевич – магистрант, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: 8(452)51-64-13, e-mail: stas-gricenko@mail.ru

Самсонова Ксения Александровна – студентка, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: 8(452)51-64-13, e-mail: kseniasamsonova18935@gmail.com

Жданок Сергей Александрович – главный научный сотрудник ООО «Перспективные исследования и технологии», д. Лесковка, Минский район, Минская область, Республика Беларусь. Служебный тел.: +375-33-310-43-27, e-mail: ceo@art-pte.com

Казаринов Иван Алексеевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: 8(452)51-64-13, e-mail: KazarinovIA@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Данилова В. О., Бурашникова М. М., Храмкова Т. С., Гриценко С. Д., Самсонова К. А., Жданок С. А., Казаринов И. А. Структурные и электрохимические характеристики пористых свинцовых электродов с добавкой наноструктурированного углерода // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 2. С. 105–115. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-105-115>

For citation

Danilova V. O., Burashnikova M. M., Khramkov T. S., Gritsenko S. D., Samsonova K. A., Zhdanok S. A., Kazarinov I. A. Structural and Electrochemical Characteristics of Porous Lead Electrodes with Additive Nanostructured Carbon. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 2, pp.105–115 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-105-115>

АРЛЕН ЛЕОНИДОВИЧ ЛЬВОВ (к девяностолетию со дня рождения)



25 мая 2019 года исполнилось 90 лет доктору химических наук, профессору, заслуженному деятелю науки РФ Арлену Леонидовичу Львову. Родился Арлен Леонидович в г. Кировограде. В г. Саратове проживает с 1945 г. В 1946 г. после окончания 22-й средней школы г. Саратова поступил на химический факультет Саратовского университета, который окончил с отличием в 1951 г. По распределению был оставлен в должности научного сотрудника НИИ Химии СГУ и занялся под руководством доцента А. В. Фортунатова исследованием процессов оксидирования металлов с целью получения защитного антикоррозионного покрытия. В результате была подготовлена и защищена в 1957 г. в Саратовском университете (СГУ) диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему «Электрохимическое оксидирование меди». В 1958 г. он переходит на должность ассистента кафедры физической химии СГУ.

В 1960 г. в соответствии с правительственной программой «Топливные элементы», руководимой академиком А. Н. Фрумкиным, Саратовскому институту «ГипроНИИГаз» была поручена разработка темы «Электрохимическое окисление углеводов в высокотемпературных топливных элементах». Для руководства этой темой был приглашен А. Л. Львов. В 1963 г. ему было присвоено звание старшего научного сотрудника, и он был переведен на должность руководителя сектора. С этого момента научные интересы А. Л. Львова были связаны с изучением электродных процессов в химических источниках тока (ХИТ). В процессе разработки этой темы в руководимом им секторе были фундаментально исследованы термодинамика анодного окисления углеводов и электродные процессы во всех трех типах высокотемпературных топливных элементов: с оксидными твердоэлектролитными, с расплавленными карбонатными электролитами и с палладиевыми мембранами. Эти исследования составили основу его докторской диссертации на тему «Применение углеводов в высокотемпературных топливных элементах», которую он успешно защитил в 1973 г. в диссертационном совете Института электрохимии АН СССР. Главным практическим выводом этого исследования явилось обоснование наиболее эффективного способа использования углеводов в высокотемпературных топливных элементах через внутреннюю их конверсию с продуктами анодного окисления.

Более тридцати лет (с 1968 по 1999 г.) А. Л. Львов заведовал кафедрой физической химии СГУ. В этот период под его руководством на кафедре начались исследования в области

изучения механизма электродных процессов в высокотемпературных топливных элементах. Большой опыт работы в области высокотемпературной электрохимии был использован им при открытии на кафедре физической химии нового направления в области химических источников тока: поиск новых электродных материалов и изучение кинетики и механизма электродных процессов в разогретых источниках тока. В этот период под его руководством был разработан целый ряд новых сплавов лития с кремнием и магнием, которые по своим электрохимическим характеристикам значительно превосходили литий-алюминиевые сплавы.

А. Л. Львов большое внимание уделял практическому использованию результатов научной деятельности. При его непосредственном участии успешно начато и продолжает развиваться сотрудничество кафедры физической химии с Научно-исследовательским институтом химических источников тока (НИИХИТ), которое, в свою очередь, привело к появлению новых научных направлений в области ХИТ. Это, прежде всего, электрохимия твердых электролитов. В данной области под руководством А. Л. Львова были исследованы твердые электролиты с проводимостью по ионам меди и серебра, обладающие высокой удельной электропроводностью при комнатных температурах. Применение фотоэлектрохимических методов позволило изучить электронные свойства твердых электролитов, уточнить механизм электродных процессов на границе металл/твердый электролит, определить оптимальные условия использования таких систем в электрохимических устройствах, в литий-йодных твердоэлектролитных источниках тока.

К началу 1980-х гг. вполне отчетливой стала перспектива использования в ХИТ литиевых электрохимических систем, обладающих гораздо более высокими удельными характеристиками по сравнению с традиционными системами. Совместно с руководством НИИХИТ А. Л. Львовым были выбраны для исследований и разработок две электрохимические системы с жидкими неводными электролитами, литий – диоксид марганца и литий – тионилхлорид, и одна полностью твердотельная система литий – иод с твердоэлектролитным сепаратором. Основное внимание в этих исследованиях уделялось развитию фундаментальных представлений о механизме и закономерностях процессов на литиевом электроде в неводных растворах электролитов. Особенностью лития является перманентное наличие на его поверхности пассивирующей пленки, обладающей свойствами твердого электролита, которая во многом определяет электрохимическое поведение электрода. Поэтому для его исследования *in situ* потребовалось использовать неразрушающие электрохимические методы: импульсную вольт-амперометрию и импедансную спектроскопию, что, в свою очередь, потребовало оснащения научных лабораторий современной электрохимической и электроизмерительной аппаратурой. С ее помощью были получены обширные экспериментальные данные по электрохимической кинетике литиевого электрода в различных электролитных и твердофазных системах. Для литиевого электрода было впервые установлено новое, редко встречающееся явление – протекание ионных токов, ограниченных пространственным зарядом. Была разработана количественная теория явления применительно к пассивированным литиевым электродам и к подобным системам. Совместно с сотрудниками Института электрохимии АН СССР Ю. Я. Гуревичем и Ю. И. Харкацем были рассмотрены особенности такой теории для случая ионного транспорта в твердом теле. На основании теоретической модели впервые удалось определить подвижность и концентрацию ионных носителей в пассивирующих пленках на литии. В последующем был предложен неразрушающий метод контроля состояния литиевого электрода, основанный на измерении его поляризационных характеристик. Одновременно на основании обобщения большого экспериментального материала были развиты модели строения двойного электрического слоя на границе литий/пассивная пленка и кинетики роста пленки.

Принципиально новые результаты удалось получить при использовании фотоэлектрохимического метода. Впервые была обнаружена фотоэмиссия электронов из лития в пассиви-

рующую пленку и определена электронная работа выхода. В последующем метод фотоэмиссионной спектроскопии был предложен для определения химического состава пассивирующего слоя. Одновременно на кафедре был реализован новый фотоэлектрохимический метод импульсной лазерной фотоэлектронной эмиссии. С его помощью впервые была исследована кинетика нестационарных фотопроцессов на литиевом электроде и построена количественная теория этих процессов.

В 1990-е гг. в области литиевых ХИТ на первый план вышла задача создания перезаряжаемого источника тока – литиевого аккумулятора, поэтому в «литиевой» исследовательской группе кафедры физической химии под руководством профессора А. Л. Львова возникло новое направление – создание обратимых анодных материалов для таких аккумуляторов. Были найдены составы электродов из тройной металлической системы литий – олово – кадмий, имеющие длительную циклируемость, и разработаны составы электролитов, обеспечивающие обратимую работу таких электродов. С точки зрения фундаментальных исследований представления, развитые ранее для электрода из чистого лития, были распространены на электроды из литиевых сплавов.

Еще большее внимание уделялось изучению явления интеркаляции лития в углерод и графит. Были исследованы различные формы углеродных материалов с точки зрения их интеркаляционных свойств, в том числе были разработаны углеродные составы с высокой литий-аккумулирующей способностью.

Наряду с вышеназванными исследованиями под руководством А. Л. Львова проводились исследования в области защиты металлов от коррозии. Выяснение механизма формирования защитной фосфатной пленки на ряде металлов и сплавов позволило разработать новые составы фосфатирующих растворов, сформировать на этих объектах фосфатные покрытия с различными функциональными свойствами. Разработанные новые составы растворов для получения фосфатных покрытий для ряда черных и цветных металлов и сплавов (кадмия, освинцованной стали, углеродистой стали, сплавов железа и др.) защищены авторскими свидетельствами, патентами РФ и внедрены на предприятиях судостроительной, приборостроительной, электронной и машиностроительной промышленности.

Результаты многочисленных исследований, проводимых под руководством А. Л. Львова, неоднократно докладывались на всесоюзных и международных конференциях, симпозиумах по физической химии и электрохимии и были опубликованы в известных международных и российских электрохимических журналах (*Journal of Electroanalytical Chemistry*, *Journal of Power Sources*, *Electrochimica Acta*, *Электрохимия*, Доклады РАН, Защита металлов и др.).

А. Л. Львову принадлежит большая заслуга в становлении и развитии саратовской школы электрохимиков. Исследования, выполненные под его руководством, имели и имеют финансовую поддержку по программам Министерства науки РФ, научно-технической программе «Университеты России» и грантам Российского фонда фундаментальных исследований.

В 1991 г. А. Л. Львову было присвоено почетное звание «Заслуженный деятель науки РФ». Под его руководством защищено 29 кандидатских и 3 докторских диссертации. А. Л. Львов является автором более 300 научных работ. В 1997 г. ему было присвоено звание Соросовского профессора, а в 1999 г. – почетное звание «Заслуженный профессор Саратовского государственного университета».

А. Л. Львов – талантливый ученый и педагог. Его всегда отличали ответственный и творческий подход к решению научных и педагогических проблем, высокая эрудиция и доброжелательность. А. Л. Львов принимает активное участие в общественной жизни факультета, университета, области и страны. В течение целого ряда лет он являлся членом секции совета РАН по электрохимии, долгое время возглавлял Саратовскую организацию ВХО им. Д. И. Менделеева, был председателем диссертационного совета по химическим наукам при Саратов-

ском университете, членом редакционной коллегии журнала «Электрохимическая энергетика», членом оргкомитетов международных конференций по электрохимической энергетике и литиевым электрохимическим системам.

За многолетнюю плодотворную научно-педагогическую деятельность, а также за активное участие в общественной жизни Саратовского края в 2004 г. А. Л. Львов награжден Почетным знаком Губернатора Саратовской области «За любовь к родной земле».

Арлен Леонидович Львов – харизматичная личность с необыкновенной внутренней энергетикой, с тонким чувством юмора. Он пользуется исключительно большим авторитетом у студентов, аспирантов, преподавателей, научных сотрудников химического факультета, университета, научно-технической общественности Саратовской области. Его отличают уважительное отношение к каждому человеку, независимо от занимаемой должности, стремление помочь молодым исследователям, поддержать любую ценную научную инициативу. Ему присущ истинно демократический стиль руководства, что и позволяло создать комфортную, творческую атмосферу в руководимых им коллективах.

Коллектив редколлегии журнала сердечно поздравляет Арлена Леонидовича с юбилеем, желает ему крепкого здоровья, творческих успехов, благополучия, осуществления всех намеченных планов.

Редколлегия журнала

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

Учредители:

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

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

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

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

Подписано в печать 24.06.2019. Формат 60×84/8.
Усл. печ. л. 7.26 (7.5). Тираж 500. Цена свободная. Заказ 96-Т.

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

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



19002